



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



DESARROLLO DE UN MODELO PARA CATALIZADORES DE OXIDACIÓN CON ESTRUCTURA BICAPA

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Grado en Ingeniería Aeroespacial

Autora:

Emma Zamora Giménez

Tutor:

Dr. D. Pedro Piqueras Cabrera

Valencia, Septiembre 2021

A mi hermana Paula.

Resumen

En los últimos años el control de la emisión de gases y partículas contaminantes se ha convertido en uno de los principales retos que afrontan los motores diésel. Es por ello que los turismos se han visto afectados por normativas cada vez más exigente sobre el nivel emisiones.

Para el cumplimiento de esta normativa los fabricantes se han visto obligados a buscar soluciones tecnológicas que permitan la reducción de las emisiones contaminantes, ya sea impidiendo su generación o eliminándolas antes de su liberación a la atmosfera. Los sistemas de post-tratamiento de gases de escape forman parte de este último tipo de solución, permitiendo la transformación de las especies contaminantes en especies inocuas.

Entre estos sistemas de post-tratamiento se encuentra el catalizador de oxidación diésel o DOC (Diesel Oxidation Catalyst) cuya función principal es reducir la concentración de hidrocarburos y monóxido de carbono de los gases de escape de vehículos diésel. Ante una normativa progresivamente más restrictiva, para que estos sistemas de post-tratamiento alcancen el rendimiento deseado es necesario implementar micro-estructuras de mayor complejidad.

En este contexto se enmarca el presente trabajo, en el que se plantea la aplicación del mecanismo de reacción propio de los catalizadores de oxidación en un modelo de reactividad química para catalizadores. De esta forma, durante la realización del trabajo se ha desarrollado el modelo de transporte difusivo-reactivo a través del medio poroso y se ha particularizado a las reacciones propias del DOC. Una vez implementado en Matlab, el modelo resultante ha sido calibrado y validado empleando resultados experimentales correspondientes a ciclos de homologación WLTC.

Resum

En els últims anys el control de les emissions de gasos i partícules contaminants s'ha convertit en un dels principals reptes que afronten els motors dièsel. Doncs, els turismes s'han vist afectats per normatives cada vegada més exigents en quant al nivell de les emissions.

Per al compliment d'aquesta normativa els fabricants s'han trobat obligats a buscar solucions tecnològiques que permeten reduir les emissions contaminants, ja sigui impedit la seua generació o eliminant-les abans de la seua alliberació a l'atmosfera. Els sistemes de postractament de gasos d'escapament formen part d'aquest últim tipus de solució, permetent la transformació de les espècies contaminants en espècies innòcues.

Entre aquests sistemes de postractament es troben el catalitzador de oxidació dièsel o DOC (Diesel Oxidation Catalyst), el funcionament principal del qual es reduir la concentració de hidrocarburs y monòxid de carboni dels gasos d'escapament dels vehicles dièsel. Front a una normativa progressivament més restrictiva, per a que aquests sistemes de postractament puguin obtenir el rendiment desitjat es necessari implementar micro-estructures de major complexitat.

En aquest context se emmarca el present treball, en el que se planteja la aplicació de mecanismes de reacció propi dels catalitzadors de oxidació en un model de reactivitat química per a catalitzadors. D'aquesta manera, durant la realització del treball s'ha desenvolupat el model de transport difusiu-reactiu a través del medi porós y s'ha particularitzat a les reaccions pròpies del DOC. Una vegada implementat en Matlab, el model resultant ha sigut calibrat i validat mitjançant resultats experimentals que corresponen a cicles de homologació WLTC.

Abstract

In recent years, controlling the emission of polluting gases and particles has become one of the main challenges facing diesel engines. Private cars have been affected by increasingly demanding regulations on the level of emissions.

In order to comply with this regulation, manufacturers have been forced to seek technological solutions that allow the reduction of polluting emissions, either by preventing their generation or eliminating them before they are released into the atmosphere. Exhaust gas aftertreatment systems are part of the latter type of solution, allowing the transformation of polluting species into harmless species.

These aftertreatment systems include the diesel oxidation catalyst or DOC (Diesel Oxidation Catalyst) whose main function is to reduce the concentration of hydrocarbons and carbon monoxide in the exhaust gases of diesel vehicles. In front of progressively more restrictive regulations, in order these aftertreatment systems to achieve the desired performance, it is necessary to implement more complex micro-structures.

The present work is framed in this context, in which the application of the reaction mechanism of oxidation catalysts in a model of chemical reactivity for catalysts is considered. In this way, during the performance of the work, the diffusive-reactive transport model through the porous medium has been developed and it has been particularized to the DOC reactions. Once implemented in Matlab, the model has been calibrated and validated using experimental results corresponding to WLTC homologation cycles.

Índice general

I	MEMORIA TÉCNICA	1
1.	Introducción	3
1.1.	Motivación del estudio	3
1.2.	Antecedentes	5
1.3.	Objetivos	5
1.4.	Viabilidad del proyecto	6
1.5.	Metodología	6
1.6.	Referencias	9
2.	Revisión bibliográfica	11
2.1.	Introducción	11
2.2.	Emisiones contaminantes en MEC	12
2.2.1.	Óxidos de nitrógeno	12
2.2.2.	Monóxido de carbono	15
2.2.3.	Hidrocarburos sin quemar	16
2.2.4.	Material particulado	17
2.3.	Normativa de emisiones contaminantes	19
2.4.	Sistemas de postratamiento de gases de escape en MEC	21
2.4.1.	Catalizador de oxidación diésel	22
2.5.	Referencias	25
3.	Desarrollo del modelo de DOC multicapa	29
3.1.	Modelos para catalizadores multicapa presentes en la literatura	30
3.1.1.	Promedio transversal multiescalar	32
3.1.2.	Definición de parámetros	34
3.2.	Solución general basada en el modelo de promediado transversal	36
3.3.	Mecanismo de reacción del DOC y desarrollo de la solución específica	39

3.3.1. Determinación del recubrimiento poroso	43
3.4. Referencias	44
4. Implementación y análisis de resultados	45
4.1. Implementación en Matlab	45
4.2. Calibración	47
4.2.1. Ensayos experimentales	49
4.2.2. Medida del error	50
4.2.3. Resultados de la calibración	50
4.3. Discusión de resultados	51
4.4. Referencias	54
5. Conclusiones	55
5.1. Trabajos futuros	56
II PLIEGO DE CONDICIONES	57
III PRSUPUESTO	65
IV ÍNDICE BIBLIOGRÁFICO	71

Índice de figuras

1.1. Metodología del trabajo	8
2.1. Emisión de CO según el dosado para MEC	15
2.2. Composición de material particulado del escape de un motor diésel	17
2.3. Etapas en el proceso de formación de hollín (adaptado de [19])	18
2.4. Evolución de la emisión de <i>NOx</i> y <i>PM</i> según las normativas europeas para la homologación de vehículos ligeros (adaptado de [22])	20
2.5. Sistema DOC+DPF [25]	23
2.6. Estructura interna de un DOC [30]	24
3.1. Geometría interna del monolito	35
4.1. Esquema del modelo	46
4.2. Primera disposición de las capas	48
4.3. Segunda disposición de las capas	48
4.4. Emisiones acumuladas de la configuración 1	51
4.5. Eficiencia de conversión para la configuración 1	52
4.6. Temperatura de entrada al modelo	53
4.7. Comparativa entre eficiencias de ambas configuraciones.	54

Índice de tablas

2.1. Normativa Europea para la limitación de emisiones contaminantes	20
4.1. Parámetros principales del motor	49
4.2. Parámetros geométricos del DOC	49
4.3. Resultados de las constantes de calibración	51
5.1. Coste de la mano de obra.	68
5.2. Coste del equipo informático.	68
5.3. Coste los los programas empleados.	69
5.4. Presupuesto total del proyecto.	69

Tabla de símbolos

Latinos

A_{c_i}	Referido a la masa acumulada de la especie i
c_i	Concentración de la capa i
c_m	Concentración promedio
D_{ef}	Difusividad efectiva
D_m	Difusividad molecular
E_f	Eficiencia de filtrado
G_{ox}	Término de inhibición de la reacción de oxidación
j	Fluctuación
$J_{0,1}$	Flujos interfaciales desde el gas hasta la capa superior
$J_{1,2}$	Flujos interfaciales entre las capas del <i>washcoat</i> .
k	Constante cinética de la reacción
K_a	Constante para el cálculo del término de inhibición
L	Longitud de un elemento
r_{i_j}	Reactividades de las reacciones de orden j y de la capa i
R	Tasa de reacción
R_{f_i}	Radio de la capa i
S	Superficie del catalizador
S_p	Superficie específica
Sh	Número de Sherwood
t	Coordenada temporal
t_D	Tiempo de difusión
V	Volumen del gas en el monolito del catalizador
w	Espesor de la pared porosa
x	Coordenada axial en conductos y canales

Griegos

α	Lado del canal
γ	Factor geométrico
Δ	Incremento de una variable
Λ	Contribución
ϵ	Difusividad
θ	Recubrimiento de la superficie
ν	coeficiente estequiométrico
τ	Tiempo de residencia
ψ	Capacidad total de acumulación del sustrato

Subíndices

<i>ads</i>	Referido a la adsorción
<i>cat</i>	Referido al catalizador
<i>cell</i>	Referido a la unidad celular
<i>des</i>	Referido a la desorción
<i>exp</i>	Referido al ensayo experimental
<i>gas</i>	Gas
<i>i</i>	Referido al gas, a la capa 1 o a la capa 2
<i>in</i>	Entrante a un elemento
<i>j</i>	Orden de la reacción
<i>mod</i>	Referido al modelo
<i>out</i>	Saliente a un elemento
<i>ox</i>	Referido a las propiedades de las reacciones de oxidación
<i>wc</i>	Relativo al recubrimiento catalítico

Especies químicas

<i>CO</i>	Monóxido de carbono
<i>CO₂</i>	Dióxido de carbono
<i>H₂O</i>	Agua
<i>HC</i>	Hidrocarburos
<i>N₂</i>	Nitrógeno
<i>N₂O</i>	Monóxido de dinitrógeno
<i>NO</i>	Monóxido de nitrógeno
<i>NO₂</i>	Dióxido de nitrógeno
<i>NO_x</i>	Óxidos de nitrógeno

O_2	Oxígeno
Pt	Platino

Siglas

ASC	Ammonia slip catalyst
DPF	Diesel particulate filter
DOC	Diesel oxidation catalyst
EGR	Exhaust gas recirculation
ETCS	Sistema europeo de transferencia de créditos
GPF	Gasoline particulate filter
LNT	Lean NO_x Trap
PM	Material particulado
MCIA	Motor de combustión interna alternativo
MEC	Motor de encendido por Compresión
MEP	Motor de encendido provocado
SCR	Selective catalytic reduction
SCRf	Selective catalytic reduction filter
SOF	Soluble organic fraction
TWCF	Three-way catalyst filter
WLTC	Worldwide harmonized light-duty vehicles test cycle

Parte I

MEMORIA TÉCNICA

Capítulo 1

Introducción

1.1 Motivación del estudio

Actualmente, la gran mayoría de vehículos equipados con motores de combustión interna alternativos (MCIA de ahora en adelante), basan su funcionamiento en ciclos termodinámicos de 4 tiempos, ya sean de tipo diésel o Otto. Los motores diésel destacan por su rendimiento y a día de hoy son imprescindibles para vehículos industriales y de transporte de mercancías y siguen constituyendo gran parte de la flota de vehículos de pasajeros.

Sin embargo, en cuanto hablamos de emisiones contaminantes, estos motores presentan limitaciones. El interés creciente de la sociedad por las energías limpias y la apuesta constante por tecnologías de bajo impacto ambiental, se ha visto reflejado en las nuevas normativas surgidas cada vez más estrictas que buscan sistemas propulsivos cada vez más eficientes y que emitan menos emisiones al medio.

En líneas generales se puede afirmar que los contaminantes más característicos de los motores diésel son los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados (aldehídos, alcanos, alquenos, etc.) y las partículas (PM). Todos ellos componen un riesgo para la salud humana en menor o mayor medida, provocando desde irritaciones en la piel hasta enfermedades cardiovasculares o incluso cáncer.

Con el objetivo de cumplir con los límites de emisiones marcados, los fabricantes automovilísticos han invertido en mejoras activas del motor como nuevos diseños de la geometría de la cámara de combustión, mejora en el sistema de inyección,

aplicación del control electrónico, recirculación de los gases de escape (EGR¹). Sin embargo, estas soluciones activas no son suficientes por si mismas para la reducción de las emisiones tanto como las normativas vigentes exigen. Es por ello que se ha recurrido al empleo de sistemas pasivos de post-tratamiento de gases de escape en combinación con las técnicas anteriores para garantizar el cumplimiento del límite de emisiones.

Actualmente, en el caso de los óxidos de nitrógeno existen varias alternativas para el tratamiento de estas emisiones. Por un lado, está el sistema de reducción catalítica selectiva (SCR²), que eliminan estas especies mediante inyecciones de amoníaco o amoníaco, introducido en el escape mediante inyecciones de urea. Por otra parte, se encuentran los catalizadores tipo LNT³, que actúan como trampa de NO_x . Ambos sistemas de post-tratamiento se pueden utilizar en combinación con el EGR que garantizan una baja emisión de NO_x .

En el caso de las emisiones de hidrocarburos y de monóxidos de carbono, se consigue su reducción en motores diésel mediante los catalizadores de oxidación diésel (DOC⁴) protagonistas del presente proyecto. Estos catalizadores eliminan el HC y el CO oxidandolos a H_2O y CO_2 empleando el O_2 contenido en el gas de escape. Por último, para reducir la presencia del material particulado en estos motores se utilizan los filtros de partículas DPF⁵.

Con el fin de conocer a fondo y mejorar estos sistemas de postratamiento, nace la necesidad de el desarrollo de modelos computacionales que reproduzcan de manera veraz el comportamiento de dichas tecnologías. En este contexto, surge el presente proyecto que busca implementar el mecanismo de reacción de un DOC en un modelo de catalizador multicapa. Este modelo ha sido implementado en la herramienta de Matlab, que busca calcular y simular computacionalmente el comportamiento de un DOC, reduciendo el coste en materia computacional. Este modelo ha sido calibrado frente a ensayos experimentales, empleandose en un estudio a destinado a conocer la influencia que tiene la disposición del catalizador de oxidación y la zeolita en el DOC sobre la eficiencia de conversión de CO y HC a lo largo de un ciclo WLTC⁶.

¹Del inglés Exhaust gas recirculation

²Del inglés Selective catalytic reduction

³Del inglés Lean NO_x Trap

⁴Del inglés Diesel Oxidation Catalyst

⁵Diesel Particulate Filter

⁶Del inglés World Harmonized Light-duty Vehicle Test Procedure

1.2 Antecedentes

Este proyecto nace de la necesidad de desarrollar modelos computacionales que permitan reproducir los comportamientos físico-químicos de las especies contaminantes presentes en los gases de escape de los vehículos de combustión interna alternativos. Este proyecto entronca con una serie de trabajos desarrollados por el grupo de investigación de sistemas de post-tratamiento del Instituto Universitario de Investigación CMT. Motores térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia. Estos trabajos tuvieron su principio con la Tesis doctoral de Piqueras P. [1], en la que se llevó a cabo un modelo de filtro de partículas con capacidad de predicción de la pérdida de presión y transmisión de calor. A este proyecto le siguieron investigaciones posteriores como las realizadas durante la Tesis doctoral de Sanchis E. J. [2] sobre el desarrollo de un modelo para la oxidación del hollín presente en los filtros de partículas diésel.

En cuanto al modelado de catalizadores, durante el desarrollo de la tesis de Ruiz M.J., pendiente de defensa se desarrolló un modelo válido para catalizadores monocapa. En la actualidad, se está llevando a cabo la tesis de García E.[3] en la cual se están realizando trabajos de modelado de sistemas de post-tratamiento multifunción entre los que se encuentran los catalizadores multicapa.

1.3 Objetivos

Partiendo de trabajos anteriores, este proyecto busca la implementación del mecanismo de reacción de un DOC en un modelo computacional para catalizadores multicapa, validando su funcionamiento. Con lo que se pretende conseguir un modelo más preciso de estos sistemas de post-tratamiento, que permita predecir de forma exacta las cantidades de emisiones contaminantes emitidas reduciendo el número necesario de ensayos experimentales.

Para utilizar este modelo, es necesario calibrarlo mediante la utilización de datos experimentales provenientes de pruebas de homologación WLTC proporcionados por el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia.

1.4 Viabilidad del proyecto

Este trabajo se ha llevado a cabo en su totalidad en el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia, que dispone de personal altamente cualificado, instalaciones totalmente equipadas y con el material adecuado para cumplir con lo referente al desarrollo del proyecto. Todos los costes económicos que conlleva este proyecto corren a cargo de dicho instituto. La viabilidad del proyecto queda por tanto asegurada.

1.5 Metodología

Una buena planificación de la metodología fue el punto de partida para llevar a cabo este proyecto. El plan de trabajo seguido durante la realización de este proyecto se muestra de forma esquematizada en la figura 1.1.

Una vez se han descrito los antecedentes y definidos los objetivos del trabajo, el siguiente paso es abordar la revisión bibliográfica lo más completa posible con el fin de evaluar el estado del arte de las emisiones causadas por los motores diésel, la normativa que las rige y los sistemas de reducción de estas especies contaminantes. El capítulo 2 incluirá toda esta revisión bibliográfica y se recogerán los siguientes temas:

- **Emisiones contaminantes en MEC:** Aquí se recogerán y se explicarán las diferentes especies contaminantes que vierten al medio los motores diésel. Más concretamente, se centrará en los procesos de formación de estas especies, los problemas para la salud y el medio que pueden conllevar y las estrategias que se pueden llevar a cabo para la eliminación o reducción de dichas emisiones.
- **Normativa:** Es necesario saber la evolución histórica de la normativa y el endurecimiento que ha sufrido. Es por esto que esta sección se centra en hacer un repaso de la evolución de los límites de emisiones para motores diésel desde la norma Euro 1 hasta la actual Euro 6d.
- **Sistemas de postratamiento de gases de escape en MEC:** En este sentido, es necesario conocer cuáles son los métodos utilizados para el control de las emisiones contaminantes originados en motores diésel. Es por ello que se hace un repaso de los diversos sistemas que se pueden encontrar, centrandose la atención en el catalizador de oxidación diésel.

En la primera parte del capítulo 3 se recoge una revisión bibliográfica sobre el modelado de catalizadores multicapa que describe tres modelos diferentes que pueden ser utilizados para el modelado del DOC. Posteriormente, se centra la atención en el modelo del promedio transversal multiescalar, el cual es el modelo utilizado en el proyecto. Finalmente se concluye con el desarrollo de la solución particular para este sistema, definiendo los parámetros geométricos del catalizador, las velocidades de reacción y las expresiones que definen la concentración de las especies.

Por último, en el capítulo 4 se incluye una descripción de la implementación del modelo desarrollado en el capítulo anterior en Matlab. Además, se describe el proceso de calibración seguido para validar el catalizador, explicando tanto el método de calibración como los datos experimentales utilizados para ello. En último lugar se ha realizado un estudio de aplicación del modelo. Para ello se ha empleado la calibración obtenida empleando una distribución y se ha invertido la misma, analizándose las diferencias que se encuentran entre los resultados.

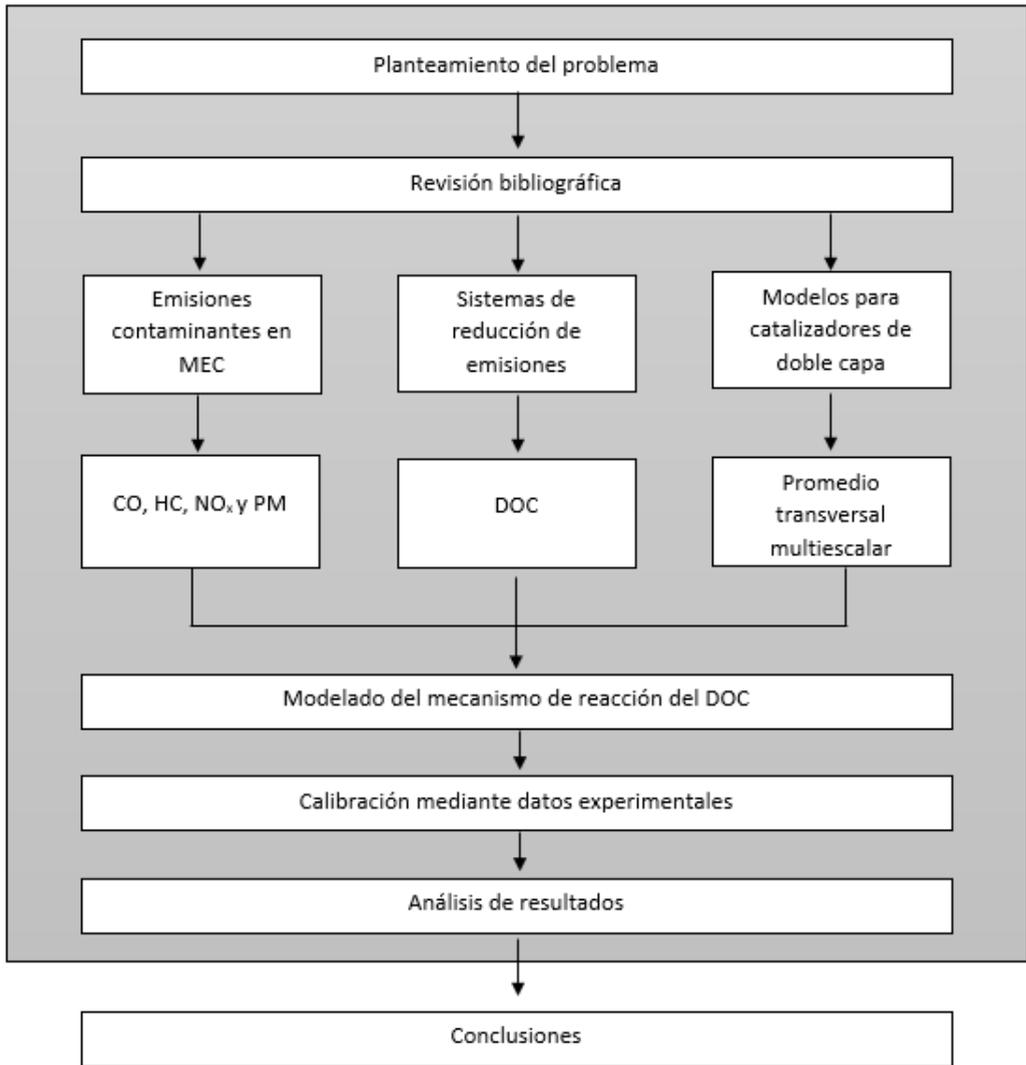


Figura 1.1: Metodología del trabajo

1.6 Referencias

- [1] Piqueras P. y García-Afonso O. Galindo J. Serrano J.R. *Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters*. Energy, Vol. 43, pp. 201–213, 2012 (vid. pág. 5).
- [2] Sanchis E.J. *Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel*. Tesis doct. CMT-Universitat Politècnica de València, 2019 (vid. pág. 5).
- [3] García E. *Desarrollo e implementación de un modelo de catalizador de oxidación de amoníaco orientado a diagnóstico a borde en motores de combustión interna alternativos*. Trabajo de Fin de Máster, Universitat Politècnica de València, 2020 (vid. pág. 5).

Capítulo 2

Revisión bibliográfica

2.1 Introducción

Los motores de combustión interna alternativos (MCIAs), como actualmente los conocemos, tienen ya más de un siglo de historia, ya que las primeras aplicaciones de los motores de combustión datan del siglo XVIII, con el desarrollo de las primeras máquinas de vapor [1]. Con el nacimiento de la termodinámica y las aportaciones de Carnot, las máquinas de vapor prosiguieron su evolución hasta llegar a sistemas propulsivos como los MCIAs [1].

Dentro de los MCIAs, se distinguen dos grandes familias: los motores de encendido por compresión (MEC) y los motores de encendido provocado (MEP). Se distinguen principalmente en su encendido y formación de la mezcla, pero además también se encuentran diferencias en sus prestaciones y en las emisiones contaminantes emitidas. Mientras que, en los primeros, la combustión se inicia mediante un proceso de autoencendido de la mezcla de combustible al conseguirse temperaturas altas, en los segundos, el inicio de la combustión se produce mediante un aporte de energía externo, como por ejemplo utilizando una bujía. En cuanto a las prestaciones, la diferencia del proceso de formación de la mezcla en ambos motores, lleva a que los MEP puedan aportar más potencia específica mientras que los MEC cuentan con un mejor rendimiento global [1, 2].

Desde su invención hasta la actualidad, estos dos sistemas propulsivos (MEC y MEP) han dominado sin seria competencia multitud de campos de aplicación, destacando su extendido uso para la propulsión de vehículos terrestres debido a las

grandes ventajas que presentan frente a otros tipos de motores como la obtención de una gran potencia y una buena autonomía de uso.

A pesar de sus grandes ventajas, el futuro de los MCIAs puede parecer un poco incierto, debido al endurecimiento de las normativas de emisiones contaminantes y de las nuevas alternativas que se postulan para sustituir a estos motores a largo plazo. Esto ha llevado a los fabricantes automovilísticos a buscar soluciones tecnológicas para reducir el impacto medioambiental de los MCIAs. Estas soluciones pueden basarse en evitar la formación de especies contaminantes (estrategias activas) o en eliminarlos una vez formados (estrategias pasivas), mediante el uso de sistemas de post-tratamiento para poder así ajustarse a las normativas cada vez más restrictivas.

En el presente capítulo se describirán las diversas sustancias contaminantes que se emiten al medio, concretamente por los motores diésel. Además, se comentará la evolución de las diferentes normativas que regulan las emisiones de este tipo de vehículos, así como de los sistemas de post-tratamiento utilizados para reducirlos.

2.2 Emisiones contaminantes en MEC

Existen diferentes clases de contaminación asociada a los MCIAs, por un lado está presente la contaminación acústica que producen y por otro, se encuentra la emisión de especies contaminantes al medio a través de los gases de escape. Aunque en los últimos años se ha conseguido una disminución de estas emisiones, las sustancias contaminantes que emiten siguen siendo perjudiciales para el entorno y el ser humano [1].

En líneas generales se puede afirmar que los contaminantes más característicos de los motores de encendido por compresión son los óxidos de nitrógeno (NO_x), el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados (aldehídos, alcanos, alquenos, etc.) y las partículas (PM).

2.2.1 Óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno son de las emisiones más características de los MEC. La simbología NO_x engloba tanto las especies de monóxido de nitrógeno (NO), como las de dióxido de nitrógeno (NO_2) y, en cantidades más pequeñas, el monóxido de dinitrógeno (N_2O) [3]. En los motores se produce mayoritariamente NO , aunque tiene a reaccionar y transformarse en NO_2 . El NO es un gas incoloro e inodoro, con efectos sobre la salud humana muy similares a los del CO , aunque es poco

probable que se respire debido a su rápida transformación. El NO_2 , en cambio, es un gas irritante para la salud humana y un precursor de la formación de ozono (O_3) [3].

Los NO_x pueden formarse o destruirse mediante diferentes procesos de reacción [4]. Concretamente la formación de NO_x de forma térmica se describe mediante el mecanismo de dos pasos de Zeldovich ampliamente aceptado [5]. Qué explica que la formación de los óxidos de nitrógeno es debido a la oxidación del nitrógeno atmosférico a temperaturas relativamente altas en entornos pobres en combustible y tiene una fuerte dependencia de la temperatura, condiciones características de la combustión en un MEC [3].



En la reacción 2.1 el N_2 reacciona con el radical oxígeno y produce monóxido de nitrógeno y radicales de nitrógeno. Mientras que en la reacción 2.2, los radicales de nitrógeno reaccionan con el oxígeno molecular, produciendo monóxido de nitrógeno y generando radicales de oxígeno, los cuales son utilizados en la primera reacción. Da como resultados dos moléculas de NO , como se representa en la reacción 2.3.



A menudo se agrega una reacción elemental adicional al mecanismo anterior en lo que se conoce como el mecanismo de Zeldovich modificado o extendido, que es aplicable en algunos casos cuando la formación de NO_x a partir del mecanismo de Zeldovich se subestima [6]. Este mecanismo de Zeldovich extendido también considera el efecto de los radicales de oxígeno e hidrógeno en la formación de NO en regiones de mezcla rica como se ve en la reacción 2.4, esta consideración se he visto necesaria para justificar la concentración total de NO_x en los MEC [7].



Cabe destacar la formación de los dióxidos de nitrógeno, que en los motores diésel pueden llegar a alcanzar valores comprendidos entre un 10% y un 30% de las emisiones totales de NO_x . Las reacciones principales que llevan a la formación y destrucción del NO son las siguientes [1]:



Estas reacciones tienen lugar cuando las moléculas de NO , se mueven hacia regiones ricas en HO_2 . Otras teorías para la formación del NO_2 argumentan que se debe a la siguiente reacción $NO + O \rightarrow NO_2$ debido al rápido enfriamiento del gas en las zonas próximas a las paredes del motor.

Este tipo de emisiones también tienen efectos negativos tanto en el medioambiente como para la salud humana ya que los NO_x son unos de los principales responsables de la lluvia ácida y productores del *smog* fotoquímico. Concretamente, el NO_2 puede irritar los pulmones y producir una cierta vulnerabilidad a enfermedades infecciosas que puedan sufrir si se respira en abundancia. Por otra parte, el NO es uno de los precursores en la reducción de la capa de ozono en la estratosfera, dejando así paso a la radiación ultravioleta [1].

Existen varios mecanismos para la reducción de estas emisiones en los motores diésel, la más habitual es la recirculación de gases de escape (EGR), que consiste en reducir la temperatura de combustión empobreciendo de oxígeno la mezcla [8]. Otra opción es la inyección escalonada, o en dos etapas, así como la inyección piloto o inyecciones múltiples, que pretende conseguir la reducción de la cantidad de combustible introducido en el tiempo de retraso y una menor temperatura pico de combustión, reduciendo ambos la producción de NO_x [1, 9].

La reducción de NO_x alcanzada mediante estos sistemas primarios no sobrepasa el 50-60 %, por tanto, no siempre cumplen con la estricta normativa es por ello que es necesario la aplicación también de medidas secundarias como los sistemas de postratamiento de gases.

Existen dos sistemas distintos utilizados para la eliminación de los NO_x en motores Diésel. Uno de ellos es la reducción catalítica selectiva (SCR) que consiste en la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco o urea en presencia de un catalizador a temperaturas comprendidas entre 320-420°C [10]. Por otra parte, también se encuentran los catalizadores tipo LNT, actúan como una trampa almacenadora de los óxidos de nitrógeno en la etapa oxidante y, posteriormente son liberados en la fase rica en combustible con reacción y formación de nitrógeno y agua. Estos últimos años, las investigaciones se han enfocado en la aplicación conjunta de estas dos tecnologías ya que se complementan perfectamente llegando a garantizar la baja emisión de los NO_x [11].

2.2.2 Monóxido de carbono

La formación de monóxidos de carbono en los MCIAs es una consecuencia inevitable de la oxidación de los hidrocarburos del combustible debido a una oxidación incompleta. Esto sucede en mezclas ricas, donde la cantidad de oxígeno disponible no es suficiente para la total oxidación de los hidrocarburos.

Este tipo de emisiones suelen ser más características en un MEP, ya que, en el caso de los MEC, operan mayoritariamente en condiciones de mezcla pobre. Sin embargo, para los motores Diésel existen también dos fuentes principales que provocan la emisión del CO . La primera se da cuando aparecen condiciones de baja carga donde el exceso de aire es elevado y no se puede soportar una rápida combustión, pues la llama no puede propagarse. El segundo caso aparece cuando el proceso de mezclado ha sido deficiente y se localizan regiones excesivamente ricas, esto suele darse a altas cargas. Otra posibilidad, es que se de un apagado de la llama en las paredes del cilindro debido a que se encuentran a una temperatura no lo suficientemente alta [1, 2]. Esta emisión de CO dependiendo de la carga de un motor MEC se muestra gráficamente en la figura 2.1.

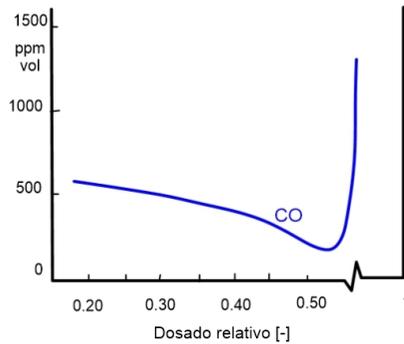


Figura 2.1: Emisión de CO según el dosado para MEC

La emisión de CO tiene consecuencias negativas para la salud humana, este compuesto es incoloro e inodoro, además de letal, ya que se combina con la hemoglobina de la sangre reduciendo así la capacidad de la misma para transportar oxígeno [1]. En cuanto al medio ambiente, este gas también contribuye al calentamiento global ya que se oxida en contacto con la atmósfera dando lugar al CO_2 [12].

Las principales medidas que se toman actualmente para eliminar estas emisiones suelen ser un control electrónico del dosado para garantizar un dosado correcto. Otra opción son los sistemas de postratamiento como el catalizador de tres vías

utilizado en los MEP, que elimina casi la totalidad de emisiones de CO. Para el caso de los MEC se emplea los catalizadores de oxidación diésel (DOC), el funcionamiento del cual se explicará más adelante.

2.2.3 *Hidrocarburos sin quemar*

Las emisiones de hidrocarburos no quemados son los restos de combustible que no se ha oxidado más los que se han oxidado parcialmente en forma de aldehídos, cetonas, peróxidos, etc [2]. Estos pueden presentarse en estado gaseosos, en el caso de hidrocarburos ligeros [13], o líquidos en el caso de hidrocarburos más pesados [14].

En general, hay varias fuentes de emisiones de *HC*. Una de ellas, es el estancamiento de combustible en grietas de la cámara de combustión (parte superior del pistón, válvulas, inyector...), característico en los motores de gasolina. Para motores diésel, el combustible atrapado en las grietas no consta de tanta importancia ya que se tiene un tiempo significativo para la mezcla del combustible. Otro mecanismo es la aparición de zonas donde la temperatura es relativamente baja y/o zonas localmente pobres o demasiado ricas dentro de la cámara de combustión, lo que puede conllevar a la extinción de la llama [15]. También existe el caso excepcional de los motores de dos tiempos, donde la mezcla fresca puede salir directamente por el escape debido al cortocircuito originado por el cruce de válvulas.

Concretamente para los MEC los hidrocarburos gaseosos emitidos incluyen una gran variedad de parafinas, olefinas, aromáticos y análogos oxigenados [1]. Esto no sucede lo mismo para los MEP ya que los compuestos orgánicos emitidos son distintos para cada tipo de motor. Los compuestos más abundantes en los motores diésel suelen ser los alquenos, seguidos de los alcanos y aromáticos [1].

Dependiendo de la naturaleza del hidrocarburo los efectos que pueden tener en la salud y en el medio ambiente pueden ser diferentes. Los aromáticos son agentes cancerígenos para los humanos y presentan una gran toxicidad que puede llegar a contaminar el agua, aire y sedimentos. Los hidrocarburos carbonílicos (alcoholes, aldehídos, cetonas...) pueden ser irritantes para el sistema respiratorio y los ojos, además de tener un gran potencial para la formación de ozono y del smog fotoquímico.

Debido a la diferente toxicidad y reactividad química que presentan estos compuestos dependiendo de su forma molecular, es de esperar que las futuras normativas anticontaminantes regulen también el tipo de hidrocarburo emitido ya que hasta hoy solo limitan la cantidad total.

Debido a las consecuencias humanas y medioambientales que tiene la liberación de este agente a la atmósfera y de la restrictiva normativa vigente y que está por llegar, se ha insistido en la creación y mejora de tecnologías y sistemas para la reducción del *HC*. Una alternativa es la optimización de la geometría de la cámara de combustión que reduzca al mínimo las regiones inaccesibles al frente de llama, evitando en la medida de lo posible la existencia de recovecos. En el caso de los motores de dos tiempos se intenta evitar los cortocircuitos con sistemas de distribución variable o la inyección directa [8].

También se encuentran soluciones como sistemas de postratamiento como la utilización del catalizador de tres vías para motores MEP o la utilización de un DOC en el caso del MEC. Este último se explicará en la sección dedicada a este sistema.

2.2.4 Material particulado

Las partículas sin quemar o material particulado se puede definir como un tipo de aerosol en el interior de los gases de escape que está formado por partículas sólidas (hollín) de naturaleza carbonosa y por líquidas (SOF¹) provenientes del lubricante, que varían en tamaño y forma [16, 17]. La explicación de la aparición tanto de partículas sólidas como líquidas reside en los fenómenos subyacentes en su proceso de formación. La figura 2.2 muestra una composición típica de partículas del escape de un motor diésel donde se muestra las distintas procedencias de donde puede formarse este material particulado.

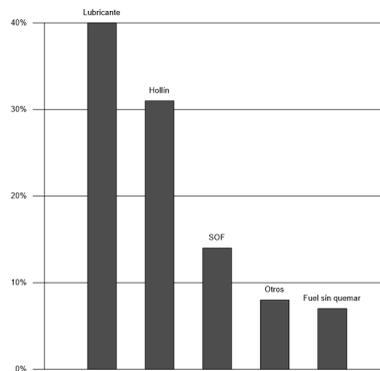


Figura 2.2: Composición de material particulado del escape de un motor diésel

¹Del Inglés Soluble Organic Fraction

El proceso de formación del hidrocarburo sin quemar en hollín tiene lugar en regiones localmente ricas donde el combustible no se encuentra con oxígeno suficiente para completar la oxidación. Este proceso de formación tiene lugar en varias etapas: pirólisis, nucleación, crecimiento de la superficie, coagulación y oxidación [18]. En la figura 2.3 se muestra un esquema de las cuatro primeras etapas, en que orden tiene un lugar y el tamaño de las partículas que se forman en cada etapa. La oxidación no se presenta como fase en esta figura ya que se da en cualquier momento del proceso.

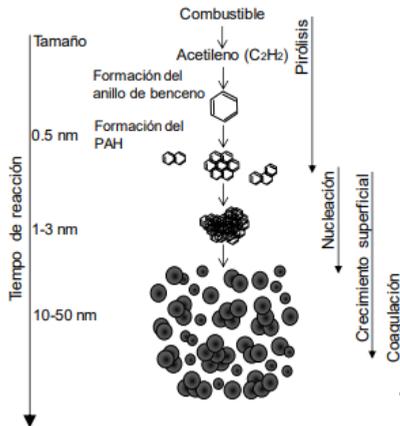


Figura 2.3: Etapas en el proceso de formación de hollín (adaptado de [19])

Por otro lado, también hay una presencia de partículas constituidas por hidrocarburos y otros compuestos orgánicos que proceden del combustible y lubricantes y se encuentran adsorbidos en la superficie del hollín (SOF) [20]. Esta adhesión al hollín ocurre mediante procesos de condensación y adsorción que suceden durante el escape debido a un rápido descenso de la temperatura [1].

Este tipo de partículas se pueden encontrar en distintos tamaños con diferentes naturalezas y comportamientos. Es por eso que las partículas más pequeñas se consideran más peligrosas ya que tienen un mayor tiempo de residencia en la atmósfera, durando incluso una semana [1]. Esto lleva a una alta probabilidad de inhalación y un ensuciamiento del aire y de infraestructuras. Como consecuencia de su pequeño tamaño tienen la capacidad de penetrar de manera más profunda en el sistema respiratorio, llegando así a los pulmones y a la corriente sanguínea. Además, este tipo de partículas son muy difíciles de eliminar por los filtros de partículas de los vehículos.

Las emisiones de partículas se pueden disminuir a través de técnicas activas o pasivas. Dentro de las estrategias activas se encuentran en la mejora de los sistemas de inyección y del diseño de la cámara de combustión, evitando así que impacte el chorro de combustible en las paredes de la cámara. Otra opción es la inyección múltiple, aunque estas técnicas no reducen estas emisiones en su totalidad y es por eso que se deben combinar con soluciones pasivas. Actualmente una de las soluciones pasivas más utilizadas son los filtros de partículas DPF. [8].

2.3 Normativa de emisiones contaminantes

Con el paso de los años, se ha visto un creciente uso del automóvil y una concienciación cada vez mayor por parte de la sociedad de los problemas, tanto medioambientales como para la salud humana, que puede acarrear la emisión de estas sustancias al medio. Esto ha ocasionado que las normativas y legislaciones en los ámbitos regionales, nacionales e internacionales hayan ido endureciéndose, imponiendo límites de emisión máxima cada vez más estrictos.

La Unión Europea ha desarrollado una normativa sobre emisiones llamada Normativa Euro con la finalidad de regular los límites máximos de emisiones contaminantes de los vehículos nuevos ligeros y pesados, tanto para gasolina como diésel. La primera Normativa Euro se estableció en 1988, conocida como Euro 0 que se recoge en la Directiva 70/220/CEE y consideraba únicamente limitaciones para los vehículos pesados [21]. Hasta ahora se han legislado un total de siete normativas hasta la Normativa Euro 6d actual, estando la próxima normativa Euro 7 prevista de implantación para 2025.

En la figura 2.4 se muestra la evolución de la disminución de emisiones de NO_x y PM para MEC y MEP con la sucesiva aparición de normativas Euro, desde su primera implantación hasta la vigente de hoy en día, la Euro 6. Estas se muestran en porcentaje de emisiones máximas con respecto a las primeras limitaciones establecidas.

Pese a que nació en 1988, es en 1992 cuando se incluyó a los vehículos ligeros y se realizó la primera gran ‘criba’, ya que se obligó a la instalación de catalizadores (catalizador de tres vías) para reducir y transformar los gases de la combustión del vehículo [23]. Además de la implantación de tecnologías como la inyección en precámara y la bomba de inyección para cumplir con los límites y los protocolos de ensayos [24].

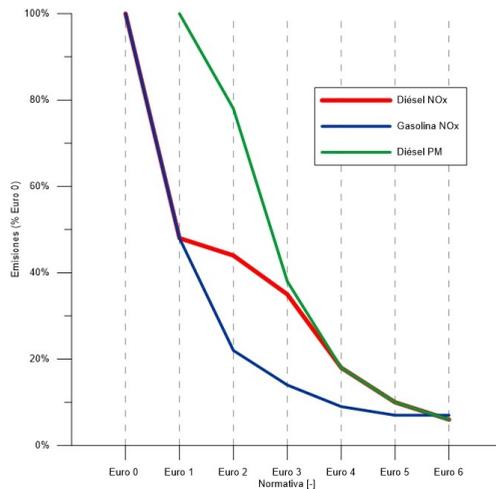


Figura 2.4: Evolución de la emisión de NOx y PM según las normativas europeas para la homologación de vehículos ligeros (adaptado de [22])

En la siguiente tabla 2.1 se muestra un resumen de la evolución de la normativa destacando los límites de emisiones y las nuevas implementaciones para su cumplimiento, concretamente para el caso de los MEC.

Normativa	Año	CO (g/KM)	NOx (g/km)	PM (g/km)	HC+NOx (g/KM)	Medidas adoptadas
Euro 1	1992	2.72	-	0.14	0.97	Inyección en precámara y bomba de inyección mecánica
Euro 2	1996	1.00	-	0.08	0.70	Implantación del turbocompresor y el catalizador de 2 vías (DOC)
Euro 3	2000	0.64	0.50	0.05	0.56	Inyección directa y recirculación de gases de escape (EGR)
Euro 4	2005	0.50	0.25	0.025	0.30	Sistema de inyección "common rail" y filtro antipartículas (DPF)
Euro 5	2011	0.50	0.18	0.005	0.23	Implantación de dos EGR y trampa para NOx (LNT)
Euro 6d	2020	0.50	0.08	0.005	0.17	EGR refrigerado y catalizador de reducción selectiva (SCR)

Tabla 2.1: Normativa Europea para la limitación de emisiones contaminantes

Con la llegada de la Euro 2 trajo de la mano la sobrealimentación con turbocompresor, llegando a ser incluso a día de hoy un elemento más del motor diésel. Esta mejora consiste en reducir la cilindrada del motor que permite que con poco combustible inyectado el par y la potencia sean bastante altos. Además, su me-

nor consumo provoca que las emisiones sean también menores. También surgió el catalizador DOC que se estudiará en los apartados siguientes.

Las siguientes normativas trajeron con ellas varios sistemas de postratamiento. La reducción exigida del material particulado a partir de la norma Euro 4 precisó de un sistema específico para su neutralización, el filtro antipartículas (DPF), atrapando a las partículas y después quemándolas con post inyecciones que aumentan la temperatura para así eliminarlas. Debido a la exigencia de reducción de NOx que pedía la Euro 5, se desarrolló la trampa de NOx (LNT), aunque con la llegada de la Euro 6 este tipo de catalizador no fue suficiente y es así como nació el catalizador de reducción selectiva (SCR). Esta tecnología elimina químicamente los NOx mediante un aditivo.

Para la normativa Euro 7, que está prevista para 2025, se prevee la introducción de límites más estrictos así como nuevas limitaciones a sustancias contaminantes que actualmente no se controlan que son casi imposibles de cumplir. Esto ha obligado a los fabricantes de automóvil en invertir en nuevas tecnologías más sostenibles como vehículos híbridos enchufables y eléctricos.

2.4 Sistemas de postratamiento de gases de escape en MEC

Como se ha visto en los anteriores apartados durante estos últimos años se han introducido una serie de nuevas tecnologías de sistemas y técnicas para reducir las emisiones contaminantes originadas por vehículos equipados con motores de combustión interna. Algunas de estas tecnologías son activas que afectan solo al diseño del motor y sus componentes, ya sea una modificación de la geometría de la cámara o un control de la inyección. Otras soluciones son las pasivas que tratan de eliminar o reducir las emisiones a la salida del motor antes de su salida a la atmósfera, son los conocidos sistemas de postratamiento de gases.

Estos sistemas de postratamiento de gases de escape se pueden clasificar en cinco grupos diferentes dependiendo de su principio de funcionamiento:

- **Reactores térmicos:** este tipo de sistema empezó a usarse en EE.UU. en los años 60 aunque ahora se han quedado obsoletos. Su función era oxidar el CO y los HC obtenidos de la combustión, esta reacción se producía a muy alta temperatura para así conseguir un mejor rendimiento. Este sistema se dejó de utilizar diez años después debido a su elevado coste y por no resolver el problema con las emisiones de NO_x .

- **Reactores catalíticos:** estos sistemas también son conocidos como catalizadores y se instalan en el escape del vehículo para acelerar las reacciones de oxidación y reducción que no han llegado al equilibrio. Esto hace que se obtenga un mayor rendimiento y que la temperatura de operación sea menor que en el caso de los reactores térmicos. El producto catalizador se suele ubicar sobre un soporte alrededor del cual circulan los gases de escape.
- **Reactores químicos:** su funcionamiento consiste en eliminar los productos contaminantes mediante una reacción química con algún reactante externo añadido. El más popular es el sistema de reducción catalítica selectiva (SCR), que elimina los óxidos de nitrógeno mediante amoníaco, en presencia de un catalizador.
- **Filtros químicos:** estos sistemas retienen algunas de las emisiones polucionantes en forma de compuesto químico. En estos sistemas es necesario una “regeneración”, mediante la combustión de la mezcla rica durante un corto periodo de tiempo, debido a la saturación por la acumulación de las especies.
- **Filtros físicos:** este tipo de tecnología atrapa las partículas sólidas y líquidas que se encuentran en los gases de escape. La aglomeración de estas partículas contaminantes en los filtros requiere de una limpieza o regeneración del sistema. Las normativas cada vez más exigentes han llevado a la utilización de este tipo de filtros en motores diésel conocidos como DPF.

2.4.1 *Catalizador de oxidación diésel*

El objetivo de este apartado es ubicar al catalizador de oxidación diésel, que es el protagonista del presente proyecto, como un componente más del sistema de tratamiento de gases. Esta tecnología, aunque consigue reducir en gran parte de sustancias contaminantes suele ir combinada con otros sistemas, como los filtros de partículas. Esta combinación de puede apreciar mejor en la figura 2.5.

El catalizador de oxidación diésel se encarga de reducir o eliminar de los gases de escape el monóxido de carbono y los hidrocarburos que no se han conseguido quemar previamente en el proceso de combustión. Este sistema es básicamente un reactor químico conectado al escape del motor en el que suceden reacciones de oxidación aprovechando el oxígeno ya presente en los gases de escape. Este se suele localizar detrás del turbo para aprovechar los gases a alta temperatura para mejorar la cinética de las reacciones.

Las reacciones químicas que suceden en este catalizador son las siguientes:

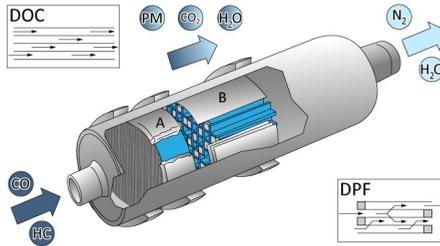
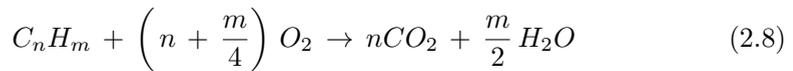
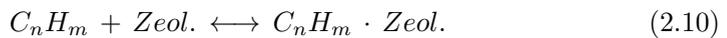


Figura 2.5: Sistema DOC+DPF [25]



Los hidrocarburos se oxidan para formar dióxido de carbono y vapor de agua, como se describe en la reacción 2.8. La reacción 2.9 describe la oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono. Dado que el dióxido de carbono y el vapor de agua se consideran inofensivos, las reacciones anteriores aportan un beneficio de emisión obvio.

En el caso de los hidrocarburos, se debe tener en cuenta que no solo interviene el proceso anterior de oxidación, sino que también se dan los procesos de adsorción, cuando las temperaturas alcanzadas no son suficientes, y de desorción.



La oxidación de NO a NO_2 es esencial para el funcionamiento de los sistemas modernos de control de emisiones de diésel, donde el DOC es un catalizador auxiliar que respalda el rendimiento de otros tipos de catalizadores, colocados aguas abajo del catalizador de oxidación, que requieren una relación $\frac{NO_2}{NO}$ elevada [26].

En el DOC también tiene lugar, las reacciones reversibles de oxidación de NO y de reducción de NO_x . La oxidación de NO es la principal reacción debido a que la concentración de NO_2 a la salida del escape no es suficiente para el equilibrio termodinámico [27].



En cuanto a la estructura del catalizador, exteriormente el catalizador es un recipiente de acero inoxidable el cual lo envuelve una pantalla que protege los bajos del vehículo de las altas temperaturas que se llegan a alcanzar. En su interior se encuentra un soporte cerámico o monolito, de forma oval o cilíndrica, de panal de abeja con múltiples celdas, aproximadamente cientos por pulgada cuadrada [28]. El espesor de la pared que separa los canales suele del del orden de décimas de milímetro, ya que cuanto menor sea el espesor, menor será la inercia térmica y el catalizador tardará menos tiempo en calentarse. También existe la opción de que el monolito sea metálico ya que tienen menor inercia térmica que los cerámicos lo que reduce el tiempo de calentamiento y se enfría antes, por eso conviene situarlos cerca del colector de escape, sin embargo, los más utilizados son los cerámicos.

Las superficies interiores de los canales se recubren de una superficie porosa conocida como *washcoat*. Tiene como objetivo aumentar la superficie de contacto de los gases de escape con la sustancia catalítica y se deposita sobre los canales del mismo catalizador. El material más utilizado suele ser la alúmina, hay aplicaciones en las que también se utiliza otros óxidos como SiO_2 o TiO_2 . Además de aumentar la superficie específica el *washcoat* posee una gran estabilidad térmica.

El problema se encuentra en los arranques en frío ya que el catalizador aún no ha alcanzado su temperatura de activación, esto se resuelve mediante la adición de una zeolita especializada, que adsorbe y atrapa los hidrocarburos en fase gaseosa [29].

El *washcoat* del monolito se encuentra impregnada con un recubrimiento poroso que contiene elementos metálicos nobles que permiten las reacciones, en los catalizadores de oxidación diésel los metales más comunes son el platino (Pt) y el paladio (Pd). Estos metales tienen la función de iniciar y acelerar las reacciones químicas entre las sustancias que entran en contacto con ellos, de modo que los gases contaminantes al tomar en contacto con la superficie activa son transformados parcialmente en elementos inocuos no contaminantes.

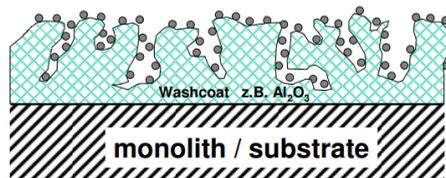


Figura 2.6: Estructura interna de un DOC [30]

El elemento más utilizado es el platino que es muy eficaz en la oxidación de los hidrocarburos, en cambio el paladio es mejor reaccionando con el monóxido de carbono, además de que presenta mejor resistencia al envejecimiento. En la actualidad se está utilizando catalizadores bimetálicos que combinan ambos metales consiguiendo una mejor eficiencia respecto al uso individual de cada metal. La cantidad que se debe depositar de estos metales preciosos sobre el *washcoat* no es única, si no que varía en función del tipo de motor en el que se esté utilizando.

Cabe destacar que en el caso de los DOC la adición de estos metales preciosos encarece mucho el sistema ya que se tratan de materiales caros. Por este motivo, mejorar el rendimiento de estos catalizadores es uno de los objetivos más importantes en la industria de la automoción. No obstante, la optimización de estos catalizadores no debe poner en riesgo el cumplimiento de principal tarea, ya que las vigentes y futuras normativas convierte a los DOC en un elemento indispensable en los vehículos diésel.

2.5 Referencias

- [1] Payri F. y Desantes J.M. *Motores de combustión interna alternativos*. Editorial Universitat Politècnica de València, 2011 (vid. págs. 11-16, 18).
- [2] Rovira A. y Muñoz M. *Motores de combustión interna*. Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015 (vid. págs. 11, 15, 16).
- [3] Benignus V.A. y Annau Z. “Carboxyhemoglobin formation due to carbon monoxide exposure in rats”. En: *Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. 128 no 1, pp. 151–157* (1994) (vid. págs. 12, 13).
- [4] Hill S.C. y Douglas L. “Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems”. En: *Progress in Energy and Combustion Science* (2000) (vid. pág. 13).
- [5] Malte P. y Pratt D. “Combustion Science and Technology”. En: (1974) (vid. pág. 13).
- [6] Bowman C. *Fourteenth Symposium (International) on Combustion*. The Combustion Institute, 1973 (vid. pág. 13).
- [7] Heywood J.B. *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill, New York, 1988 (vid. pág. 13).
- [8] Garcia A. *Cuestiones y problemas resueltos de motores de combustión interna alternativos*. Editorial Universitat Politècnica de València, 2013 (vid. págs. 14, 17, 19).

- [9] Salvador J.A. *Adaptación de una central térmica de carbón a la directiva de emisiones Industriales*. Universidad de Politécnica de Madrid, 2015 (vid. pág. 14).
- [10] González F. *Cálculo y diseño de un sistema de reducción NO_x para un motor de 4T*. Universidad de Cantabria, 2013 (vid. pág. 14).
- [11] Cortés-Reyes M. y Herrera C. *Eliminación de carbonilla en gases de escape con catalizadores de NO_x. Determinación de parámetros cinéticos*. Universidad de Málaga, 2019 (vid. pág. 14).
- [12] Jaffe L.S. “Ambient carbon monoxide and its fate in the atmosphere”. En: *Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 18, pp. 534–540* (1968) (vid. pág. 15).
- [13] Vargaftik N.B. “Handbook of physical properties of liquids and gases-pure substances and mixtures”. En: *Hemisphere Publishing Corporation, Nueva York* (1975) (vid. pág. 16).
- [14] Miguel A.H. y Hering S.V. “On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles”. En: *Environmental Science and Technology, Vol. 32 n^o 4, pp. 450–455* (1998) (vid. pág. 16).
- [15] Kashdan J. “An Investigation of Unburned Hydrocarbon Emissions in Wall Guided, Low Temperature Diesel Combustion”. En: *Oil Gas Science and Technology, vol. 63, no. 4* (2008) (vid. pág. 16).
- [16] Tan L. y Guo Y. “An investigation on the catalytic characteristic of NO_x reduction in SCR systems”. En: *J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 99, pp. 53–59* (2019) (vid. pág. 17).
- [17] Naseri M. “Development of SCR on Diesel Particulate Filter System for Heavy Duty Applications”. En: *SAE Int. J. Engines, vol. 4, n^o 1* (2011) (vid. pág. 17).
- [18] Karra P. y Kong S.C. “Diesel Emission Characteristics Using High Injection Pressure with Converging Nozzles in a Medium-Duty Engine”. En: *SAE Int. J. Fuels Lubr., vol. 1, no. 1* (2008) (vid. pág. 18).
- [19] Barbosa F.C. “Heavy Duty Emission Standards Assessment - An Engine and Aftertreatment Technological Approach”. En: *SAE Technical Papers* (2016) (vid. pág. 18).
- [20] Campos D. *Estudio de las emisiones de escape en motores de combustión interna alternativos utilizando diferentes sistemas de control de contaminantes*. Tesis doct. CMT-Universitat Politècnica de València, 2016 (vid. pág. 18).

-
- [21] *Directiva 70/220/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas que deben adoptarse contra la contaminación del aire causada por los gases procedentes de los motores de explosión con los que están equipados los vehículos a motor.* 1970 (vid. pág. 19).
- [22] ACEA–European Automobile Manufacturers’ Association. *Air Quality*. 2021. URL: <https://www.acea.auto/fact/air-quality/> (visitado 22-08-2021) (vid. pág. 20).
- [23] *Grupo Montalt*. URL: https://www.grupomontalt.com/normativa-europea-de-emisiones-euro/#Versiones_de_las_normativas_EURO_desde_su_version_1_hasta_la_actual (visitado 22-08-2021) (vid. pág. 19).
- [24] Tecnología del Automóvil. *De la norma EURO 1 a la EURO 6*. 2021. URL: <https://www.tecnologia-automovil.com/articulos/nuevas-tecnologias/euro-1-a-euro-6/> (visitado 22-08-2021) (vid. pág. 19).
- [25] García R. *After-treatment systems: DPF (Diesel Particulate Filter) + DOC (Diesel Oxidation Catalyst) by Cummins*. URL: <http://www.drawfolio.com/en/portfolios/ramongarciagonzalez/picture/50224> (vid. pág. 23).
- [26] W. Addy. *Diesel Oxidation Catalyst*. URL: https://dieselnet.com/tech/cat_doc.php (vid. pág. 23).
- [27] Harkins J. y Goodwine J.K. “Oxides of nitrogen in diesel exhaust”. En: *Journal of the Air Pollution Control Association* (1964) (vid. pág. 23).
- [28] Perez A. *En que consiste un catalizador*. AS, S.L.U. (vid. pág. 24).
- [29] Heck R.M. y Farrauto R.J. “Automobile exhaust catalysts”. En: *Applied Catalysis* (2001) (vid. pág. 24).
- [30] Heck et al. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*. 2009 (vid. pág. 24).

Capítulo 3

Desarrollo del modelo de DOC multicapa

Esta sección tiene como objetivo describir el desarrollo de un modelo DOC multicapa de bajo coste computacional capaz de integrarse en la unidad de control de un motor, basado en la solución de las ecuaciones de conservación de las especies químicas como una forma de incluir la competitividad entre las reacciones presentes, además este catalizador multicapa permite considerar las limitaciones por transferencia de masa. Esta es una característica fundamental para un modelo robusto de la reactividad química de un DOC, ya que el complejo mecanismo de reacción que tiene lugar requiere considerar la participación simultánea de cada reactivo en múltiples reacciones.

En este capítulo se presentan diferentes alternativas presentes en la literatura para el modelado de sistemas multicapa. A continuación, se describe la solución general desarrollada para el modelo promediado transversal, sobre el que se ha implementado el mecanismo de reacción del DOC. Finalmente el capítulo concluye con los detalles de la implementación del mecanismo de reacción del DOC y la solución particular obtenida para este sistema.

3.1 Modelos para catalizadores multicapa presentes en la literatura

El modelado de catalizadores para aplicaciones automotrices requiere considerar mecanismos de reacción complejos con varias especies químicas que participan simultáneamente en múltiples reacciones. Además, se pueden encontrar diferentes rutas de flujo en función de la geometría de los sistemas de post-tratamiento.

- Monolitos de flujo continuo para la reducción de emisiones gaseosas.
 - Monolitos monocapa: un *washcoat*.
 - Monolitos multicapa: dos o más *washcoat* con diferentes funcionalidades
- Monolitos de flujo de pared.
 - Filtrado de hollín: DPF, GPF.
 - Filtrado de hollín y eliminación de contaminantes gaseosos: TWCF, SCRF.

Aunque cada ruta de flujo y *washcoat* impone diferentes límites de transporte de flujo, es decir, diferentes ecuaciones de conservación, la composición a la salida del monolito se puede obtener resolviendo las ecuaciones de transporte de especies químicas con *solvers* matemáticos adaptados que pueden ser explícitos como es el caso del procedimiento desarrollado por el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia.

Existen diferentes enfoques para tratar la difusión a través de catalizadores multicapa, como es el caso del catalizador estudiado en el presente proyecto. A continuación, se verá una breve descripción de cada uno, con el objetivo de comprender las diferentes formas de tener en cuenta la difusión a través del *washcoat* con el enfoque del *solver* explícito del CMT.

- **Promedio transversal multiescalar**, propuesto por Balakotaiah [1]. Este enfoque proporciona una solución exacta de los flujos entre capas para la cinética lineal, pero precisa para los casos de cinética general no lineal. Este es el modelo seleccionado y se describirá más en detalle en la sección siguiente.
- **Coefficientes de transferencia de masa para diseños de doble capa** propuestos por Votsmeier [2], análogamente a la solución estándar de una sola capa.

- **Solución asintótica de las ecuaciones gobernantes**, propuesta por Bissett [3]. Este tipo de enfoque proporciona una solución del perfil de concentración en cada capa asumiendo que no hay impacto del gradiente de concentración sobre la velocidad de reacción (promediado, solo válido para cinética lineal o gradientes de concentración muy bajos).

Como primer paso, se presentan las ecuaciones que rigen el proceso de convección-difusión-reacción en monolitos de flujo continuo multicapa para una sola especie. Las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 representan las ecuaciones de conservación de especies químicas del gas, de la capa superior (1) del *washcoat* y del fondo (2) del *washcoat*. El transporte depende de la advección (velocidad), la difusión (difusividad) y la reactividad (velocidades de reacción y estequiometría). Este conjunto de ecuaciones representa un modelo 1 + 1D asumiendo que el compuesto radial de la velocidad del gas es cero, es decir, solo se consideran el transporte axial (advección) y transversal (difusión).

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} + u_0(z) \frac{\partial c_0}{\partial x} = D_{m_0} \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \sum_{r_1} \nu_{r_1} R_{r_1}^m = -D_{eff_1} \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} + \sum_{r_2} \nu_{r_2} R_{r_2}^m = -D_{eff_2} \frac{\partial^2 c_2}{\partial z^2} \quad (3.3)$$

La solución de este problema de transporte se completa con la definición de las condiciones iniciales y de entrada dadas por:

$$c_j|_{t=0} = c_j^0(z, x) \quad ; \quad j = 0, 1, 2 \quad (3.4)$$

$$c_0|_{x=0} = c_0^{in}(z, t) \quad (3.5)$$

Las condiciones de contorno en la dirección transversal para las concentraciones del gas, en la capa superior y inferior se definen a continuación:

$$c_0|_{z=0} = c_1|_{z=0} \quad (3.6)$$

$$c_1|_{z=w_1} = c_2|_{z=w_1} \quad (3.7)$$

$$D_{m_0} \left. \frac{\partial c_0}{\partial z} \right|_{z=-\alpha/2} = 0 \quad (3.8)$$

$$D_{m_0} \left. \frac{\partial c_0}{\partial z} \right|_{z=0} = D_{eff_1} \left. \frac{\partial c_1}{\partial z} \right|_{z=0} = -J_{0,1} \quad (3.9)$$

$$D_{eff_2} \left. \frac{\partial c_2}{\partial z} \right|_{z=w_1+w_2} = 0 \quad (3.10)$$

$$D_{eff_1} \left. \frac{\partial c_1}{\partial z} \right|_{z=w_1} = D_{eff_2} \left. \frac{\partial c_2}{\partial z} \right|_{z=w_1} = -J_{1,2} \quad (3.11)$$

donde $J_{0,1}$ y $J_{1,2}$ representan los flujos interfaciales desde el gas hasta la capa superior del *washcoat* y entre las capas del *washcoat*, respectivamente.

3.1.1 Promedio transversal multiescalar

Este modelo es el que la posteriormente se ha utilizado para modelar el catalizador DOC estudiado en el presente trabajo. Este enfoque es, de hecho, una metodología general para simplificar las ecuaciones de conservación, dando lugar a una familia de diferentes formulaciones de estas ecuaciones. Originalmente, esta técnica se aplicó a modelos de un solo *washcoat*. Como suposición inicial, la mayoría de los modelos consideran que los gradientes de concentración en las capas del *washcoat* son insignificantes. Esto permite derivar un método para tener en cuenta los gradientes internos del *washcoat* lo que es interesante para los modelos multicapa, aunque la solución es la concentración promedio. Como característica positiva, la formulación final de las ecuaciones de conservación es compatible con el método de solución explícito aplicado por el CMT.

El método se deriva de la cinética lineal (solución exacta) pero proporciona resultados muy precisos para la cinética no lineal. Además, se deben asumir condiciones isotérmicas dentro del *washcoat*. Aplicando procedimientos matemáticos (técnica promedio de Lyapunov Schmidt (L-S)), las ecuaciones de equilibrio que se muestran en las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3 se pueden reescribir como:

$$\frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial t} + \langle u_x \rangle \frac{\partial c_m}{\partial x} = -S_{p,gas} J_{0,1} \quad (3.12)$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \langle c \rangle_1}{\partial t} + \sum_{r_1} \nu_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} (J_{0,1} - J_{1,2}) \quad (3.13)$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \langle c \rangle_2}{\partial t} + \sum_{r_2} \nu_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} J_{1,2} \quad (3.14)$$

donde $\langle c \rangle_i$ es la concentración promedio en i capa (gas o *washcoats*) en cada ubicación axial y c_m la concentración promedio de velocidad correspondiente, se define como:

$$c_m(x, t) = \frac{\langle u_x c \rangle_0}{\langle u_x \rangle_0} \quad (3.15)$$

La base del método se basa en la definición de la fluctuación de concentración en cada región:

$$c_j - \langle c \rangle_j = t_{D,j} \omega_j + O(t_{D,j}^2) \quad (3.16)$$

donde $t_{D,j}$ es el tiempo de difusión y ω_j es la fluctuación.

De acuerdo con el procedimiento L-S, para el caso general de formas arbitrarias de canales y *washcoats*, la diferencia entre las concentraciones promedio viene dada finalmente por:

$$c_m - \langle c \rangle_0 = -\gamma_u^m t_{D_0} \langle u \rangle_0 \frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial x} + \gamma_u^0 t_{D_0} S_{p,gas} J_{0,1} \quad (3.17)$$

$$\langle c \rangle_0 - \langle c \rangle_1 = -\gamma_u^m t_{D_0} \langle u \rangle_0 \frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial x} + \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc1}}{Sh_{i_1}} \right) J_{0,1} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc1}}{Sh_c} J_{1,2} \quad (3.18)$$

$$\langle c \rangle_1 - \langle c \rangle_2 = \frac{t_{D_1} S_{p,wc1}}{Sh_c} J_{0,1} + \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc2}}{Sh_{i_2}} \right) J_{1,2} \quad (3.19)$$

En las ecuaciones anteriores, Sh representa los números de Sherwood, tanto externos (gases) como internos (capas de revestimiento) y γ un factor geométrico. Formalmente, estas expresiones relacionan las concentraciones promedio con los términos de flujo (J), de modo que se puedan usar para sustituir los términos de flujo en las ecuaciones de equilibrios por funciones de concentración como paso previo para tratar con el procedimiento de solución explícita.

La solución explícita CMT se aplica a cada especie para obtener su variación a lo largo del volumen de control. Está desarrollado para un flujo casi estable, que es una hipótesis común debido a la pulsación de flujo bajo del tubo de escape y al bajo Reynolds en los canales monolíticos. El modelo de Balakotiah proporciona una buena base para acoplarlo con el *solver* CMT y extender el caso posterior al multicapa. Por lo tanto, asumiendo un flujo casi estable y un perfil de velocidad

plana (velocidad axial constante a lo largo del monolito), las ecuaciones se pueden simplificar como:

$$\langle u_x \rangle \frac{\partial \langle c \rangle_0}{\partial x} = -S_{p,gas} J_{0,1} \quad (3.20)$$

$$\sum_{r_1} \nu_{r_1} R_{r_1}^m = -S_{p,wc_1} (J_{0,1} - J_{1,2}) \quad (3.21)$$

$$\sum_{r_2} \nu_{r_2} R_{r_2}^m = -S_{p,wc_2} J_{1,2} \quad (3.22)$$

Bajo esas condiciones de flujo, los términos de flujo se definen como:

$$J_{0,1} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} (\langle c \rangle_1 - \langle c \rangle_2) - \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right) (\langle c \rangle_0 - \langle c \rangle_1)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (3.23)$$

$$J_{1,2} = \frac{\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_c} (\langle c \rangle_0 - \langle c \rangle_1) - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) (\langle c \rangle_1 - \langle c \rangle_2)}{\frac{t_{D_1}^2 S_{p,wc_1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D_0} S_{p,gas}}{Sh_{e_0}} + \frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} \right) \left(\frac{t_{D_1} S_{p,wc_1}}{Sh_{i_1}} + \frac{t_{D_2} S_{p,wc_2}}{Sh_{i_2}} \right)} \quad (3.24)$$

Para la integración de las ecuaciones 3.20, 3.21 y 3.22 de equilibrio debe considerarse que la concentración en la velocidad de reacción y el flujo de las especies transportadas es variable con el paso del tiempo.

3.1.2 Definición de parámetros

Las ecuaciones expuestas en la sección anterior dependen de una serie de parámetros geométricos y constantes que se definirán a continuación.

Superficies específicas.

Los valores de estas constantes dependen de la macro- y meso-geometría del monolito. En la figura 3.1 se presenta un esquema de la geometría interna del monolito.

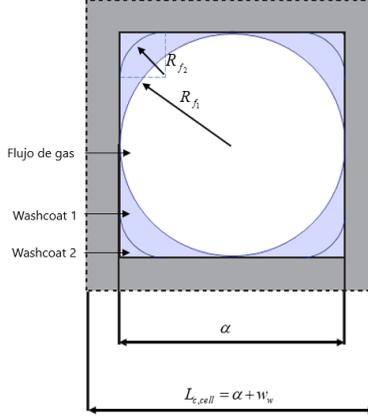


Figura 3.1: Geometría interna del monolito

$$S_{p,gas} = \frac{S_{cat1}}{V_{gas}} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f1}}{\alpha^2 - (4 - \pi)R_{f1}^2} \quad (3.25)$$

$$S_{p,wc1} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f1}}{(4 - \pi)(R_{f1}^2 - R_{f2}^2)} \quad (3.26)$$

$$S_{p,wc2} = \frac{4\alpha - 2(4 - \pi)R_{f2}}{(4 - \pi)R_{f2}^2} \quad (3.27)$$

Tiempo de difusión transversal

Tiempo característico del proceso de difusión en cada fase (*washcoats* y gas).

$$t_{D0} = \frac{\alpha^2}{16D_{m0}} \quad (3.28)$$

$$t_{D1} = \frac{w_{wc1}^2}{D_{e1}} \quad (3.29)$$

$$t_{D2} = \frac{w_{wc2}^2}{D_{e2}} \quad (3.30)$$

Donde w_i depende inversamente de la superficie específica y D_{e_i} de la efectividad de difusión de cada *washcoat*.

Números de Sherwood

Estos números representan la relación entre el transporte de masa convectivo y difusivo. Hay tres números de *Sherwood*, el interno que depende del módulo de Thiele (relación de velocidad de reacción y difusión) y de la geometría de la reacción transversal. El *Sherwood* externo que depende de la geometría de las celdas y de las propiedades del flujo, y por último los números de *Sherwood* de intercambio cruzado que surgen en la interfaz de las capas de *washcoat* debido al acoplamiento entre flujos.

3.2 Solución general basada en el modelo de promediado transversal

En esta sección se obtendrá la solución general utilizando el modelo de promedio transversal del que se ha profundizado en el apartado anterior. Esta solución al modelo de catalizador DOC es la desarrollada por el Instituto Universitario de Investigación CMT - Motores Térmicos de la Universidad Politécnica de Valencia.

En primer lugar, las ecuaciones de conservación se reorganizan distinguiendo reacciones de primer orden y orden cero. Por lo tanto, las ecuaciones de conservación del *washcoat* se pueden expresar como:

$$J_{0,1} - J_{1,2} = r_{1_1} \langle c \rangle_1 + r_{1_0} \quad (3.31)$$

$$J_{1,2} = r_{2_1} \langle c \rangle_2 + r_{2_0} \quad (3.32)$$

Donde las r_{i_j} son el sumatorio de las reactividades de las reacciones de orden j para la capa i como se muestra a continuación:

$$r_{1_1} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_1} \nu_{r_1} R'_{r_1} \quad (3.33)$$

$$r_{1_0} = -\frac{1}{S_{p,wc_1}} \sum_{r_1} \nu_{r_1} R^0_{r_1} \quad (3.34)$$

$$J_{1,2} = r_{21} \langle c \rangle_2 + r_{20} \quad (3.35)$$

$$J_{1,2} = r_{21} \langle c \rangle_2 + r_{20} \quad (3.36)$$

A continuación, los términos de flujo se expresan en función de las concentraciones de gas y *washcoat* reorganizadas en expresiones más simples para separar términos constantes:

$$J_{0,1} = j_{0,10} \langle c \rangle_0 + j_{0,11} \langle c \rangle_1 + j_{0,12} \langle c \rangle_2 \quad (3.37)$$

$$J_{1,2} = j_{1,20} \langle c \rangle_0 + j_{1,21} \langle c \rangle_1 + j_{1,22} \langle c \rangle_2 \quad (3.38)$$

Se pueden definir las seis constantes en función de los tiempos de difusión característicos, superficies específicas y los números de Sherwood:

$$j_{1,20} = \frac{\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_c}}{\frac{t_{D1}^2 S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right) \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)} \quad (3.39)$$

$$j_{1,21} = \frac{-\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_c} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right)}{\frac{t_{D1}^2 S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right) \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)} \quad (3.40)$$

$$j_{1,22} = \frac{\left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right)}{\frac{t_{D1}^2 S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right) \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)} \quad (3.41)$$

$$j_{0,10} = \frac{-\left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)}{\frac{t_{D1}^2 S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right) \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)} \quad (3.42)$$

$$j_{0,11} = \frac{\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_c} + \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)}{\frac{t_{D1}^2 S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0} S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} \right) \left(\frac{t_{D1} S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2} S_{p,wc2}}{Sh_{i2}} \right)} \quad (3.43)$$

$$j_{0,12} = \frac{-\frac{t_{D1}S_{p,wc1}}{Sh_c}}{\frac{t_{D1}^2S_{p,wc1}^2}{Sh_c^2} - \left(\frac{t_{D0}S_{p,gas}}{Sh_{e0}} + \frac{t_{D1}S_{p,wc1}}{Sh_{i1}}\right) \left(\frac{t_{D1}S_{p,wc1}}{Sh_{i1}} + \frac{t_{D2}S_{p,wc2}}{Sh_{i2}}\right)} \quad (3.44)$$

Reordenando las ecuaciones, la concentración del gas en cada *washcoat* se puede obtener integrándose dentro del volumen de control.

$$\langle c \rangle_1 = \frac{j_{0,10} - j_{1,20}}{r_{11} - j_{0,11} + j_{1,21}} \langle c \rangle_0 + \frac{j_{0,12} - j_{1,22}}{r_{11} - j_{0,11} + j_{1,21}} \langle c \rangle_2 - \frac{r_{10}}{r_{11} - j_{0,11} + j_{1,21}} \quad (3.45)$$

$$\langle c \rangle_2 = \frac{j_{1,20}}{r_{21} - j_{1,22}} \langle c \rangle_0 + \frac{j_{1,21}}{r_{21} - j_{1,22}} \langle c \rangle_1 - \frac{r_{20}}{r_{21} - j_{1,22}} \quad (3.46)$$

Estas se pueden simplificar en constantes como:

$$\langle c \rangle_1 = a_{10} \langle c \rangle_0 + a_{12} \langle c \rangle_2 + a_1 \quad (3.47)$$

$$\langle c \rangle_2 = a_{20} \langle c \rangle_0 + a_{21} \langle c \rangle_1 + a_2 \quad (3.48)$$

Sustituyendo la definición de concentración en una de las capas en la otra para cada uno de los flujos. La expresión que resulta se puede sustituir en la ecuación de conservación de especies del gas y simplificarla quedando con la siguiente estructura.

$$\langle c \rangle_{0,out} = \frac{\left(d + b \langle c \rangle_{0,in}\right) e^{-S_{p,gas}b\tau} - d}{b} \quad (3.49)$$

Donde τ es el tiempo de residencia que se define como $\frac{\Delta x}{u}$ y las variables b y d que equivalen a las siguientes expresiones:

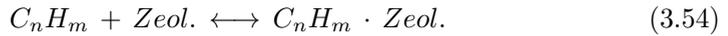
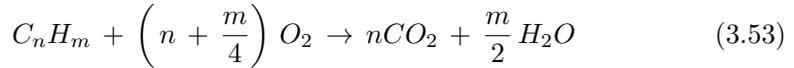
$$b = j_{0,10} + j_{0,12}a_{20} + (j_{0,11} + j_{0,12}a_{21}) \frac{a_{10} + a_{12}a_{20}}{1 - a_{12}a_{21}} \quad (3.50)$$

$$d = (j_{0,11} + j_{0,12}a_{21}) \left(\frac{a_1 + a_{12}a_2}{1 - a_{12}a_{21}} \right) + j_{0,12}a_2 \quad (3.51)$$

3.3 Mecanismo de reacción del DOC y desarrollo de la solución específica

En el presente apartado, se describirá la solución específica para el catalizador de oxidación diésel. Se ha partido de la solución general obtenida mediante modelo de promedio transversa.

A continuación, se muestran las reacciones químicas consideradas en el modelo. Este conjunto de reacciones es una propuesta reducida del mecanismo global de un DOC.



En cuanto a la reactividad química del CO, la tasa de oxidación de CO se calcula empleando la ecuación 3.56

$$R_{ox,CO} = \frac{k_{ox,CO}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} \langle c \rangle_{CO,wc} \quad (3.56)$$

en la cual el término $G_{ox,CO}$ representa el término de inhibición:

$$G_{ox,CO} = T_{out} \left(1 + K_{a1} \langle c \rangle_{CO} + K_{a2} \langle c \rangle_{HC} \right)^2 \left(1 + K_{a3} \langle c \rangle_{CO}^2 \langle c \rangle_{HC}^2 \right) \left(1 + K_{a4} \langle c \rangle_{NO}^{0,7} \right) \quad (3.57)$$

donde T_{out} es la temperatura de salida y las K_a se han obtenido de la bibliografía proporcionada por el CMT.

Remplazando $R_{ox,CO}$ en las ecuaciones de conservación 3.20, 3.21 y 3.22 y siguiendo el procedimiento mostrado en el apartado anterior se obtiene la concentración del CO a la salida del DOC.

$$\langle c_{CO} \rangle_{0,out} = \frac{\left(d_{CO} + b_{CO} \langle c_{CO} \rangle_{0,in} \right) e^{-S_{p,gas} b_{CO} \tau} - d_{CO}}{b_{CO}} \quad (3.58)$$

Donde el término b_{CO} y d_{CO} vienen determinados por las ecuaciones 3.50 y 3.51 que para su determinación es necesario conocer las r_{ij} .

$$r_{10,CO} = 0 \quad (3.59)$$

$$r_{11,CO} = \frac{1}{S_{wc1}} \frac{k_{ox,CO,wc1}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} \quad (3.60)$$

$$r_{20,CO} = 0 \quad (3.61)$$

$$r_{21,CO} = \frac{1}{S_{wc2}} \frac{k_{ox,CO,wc2}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} \quad (3.62)$$

La conversión del HC en el catalizador viene determinada por la reacción de oxidación y la de acumulación del mismo. La tasa de reacción de la oxidación del HC viene determinada por la ecuación 3.63.

$$R_{ox,HC} = \frac{k_{ox,HC}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} \langle c \rangle_{HC,wc} \quad (3.63)$$

Donde el término de la inhibición se determina igual que en el caso del CO .

$$G_{ox,HC} = T_{out} \left(1 + K_{a1} \langle c \rangle_{CO} + K_{a2} \langle c \rangle_{HC} \right)^2 \left(1 + K_{a3} \langle c \rangle_{CO}^2 \langle c \rangle_{HC}^2 \right) \left(1 + K_{a4} \langle c \rangle_{NO}^{0,7} \right) \quad (3.64)$$

En cuanto a la velocidad de las reacciones de adsorción/desorción de hidrocarburos se define como:

$$R_{ads/des} = -k_{ads,HC} (1 - \theta_{HC}) \psi_{HC} \langle c \rangle_{HC,s} + k_{des,HC} \theta_{HC} \psi_{HC} \quad (3.65)$$

En la ecuación 3.65 el término ψ es la capacidad de acumulación total y θ es la fracción de recubrimiento poroso ocupado por los HC , este se definirá más adelante en esta sección.

Remplazando las ecuaciones 3.63 y 3.65 en las ecuaciones de conservación y siguiendo el procedimiento análogo que con el CO se obtiene la concentración del HC a la salida del DOC

$$\langle c_{HC} \rangle_{0,out} = \frac{(d_{hc} + b_{HC} \langle c_{HC} \rangle_{0,in}) e^{-S_{p,gas} b_{HC} \tau} - d_{HC}}{b_{HC}} \quad (3.66)$$

y de sus respectivas r_{ij} .

$$r_{10,C_n H_m} = -\frac{1}{S_{wc1}} (k_{des,HC,wc1} \theta_{HC,wc1} \psi_{HC}) \quad (3.67)$$

$$r_{11,C_n H_m} = -\frac{1}{S_{wc1}} \left(-\frac{k_{ox,HC,wc1}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} - k_{ads,HC,wc1} (1 - \theta_{HC,wc1}) \psi_{HC} \right) \quad (3.68)$$

$$r_{20,C_n H_m} = -\frac{1}{S_{wc2}} (k_{des,HC,wc2} \theta_{HC,wc2} \psi_{HC}) \quad (3.69)$$

$$r_{21,C_n H_m} = -\frac{1}{S_{wc2}} \left(-\frac{k_{ox,HC,wc2}}{G_{ox}} \langle c \rangle_{O_2} - k_{ads,HC,wc2} (1 - \theta_{HC,wc2}) \psi_{HC} \right) \quad (3.70)$$

Al igual que con el CO y el HC , se realizará el mismo procedimiento para la obtención de las concentraciones de NO y NO_2 .

$$R_{ox,NO} = k_{ox,NO} \left(\langle c \rangle_{O_2} - \frac{\langle c \rangle_{NO_2}}{K_{eq,NOx}} \right) \quad (3.71)$$

Remplazando la ecuación 3.71 en las ecuaciones de conservación se obtiene la concentración para ambas especies

$$\langle c_{NO} \rangle_{0,out} = \frac{(d_{NO} + b_{NO} \langle c_{NO} \rangle_{0,in}) e^{-S_{p,gas} b_{NO} \tau} - d_{NO}}{b_{NO}} \quad (3.72)$$

$$\langle c_{NO_2} \rangle_{0,out} = \frac{(d_{NO_2} + b_{NO_2} \langle c_{NO_2} \rangle_{0,in}) e^{-S_{p,gas} b_{NO_2} \tau} - d_{NO_2}}{b_{NO_2}} \quad (3.73)$$

y de sus respectivas r_{ij} :

$$r_{10,NO} = -\frac{1}{S_{wc1}} \frac{k_{ox,NO,wc1}}{K_{eq,NOx}} \langle c \rangle_{NO_2} \quad (3.74)$$

$$r_{11,NO} = \frac{1}{S_{wc1}} k_{ox,NO,wc1} \langle c \rangle_{O_2} \quad (3.75)$$

$$r_{20,NO} = -\frac{1}{S_{wc2}} \frac{k_{ox,NO,wc2}}{K_{eq,NOx}} \langle c \rangle_{NO_2} \quad (3.76)$$

$$r_{21,NO} = \frac{1}{S_{wc2}} k_{ox,NO,wc2} \langle c \rangle_{O_2} \quad (3.77)$$

$$r_{10,NO_2} = -\frac{1}{S_{wc1}} k_{ox,NO,wc1} \langle c \rangle_{O_2} \langle c \rangle_{NO} \quad (3.78)$$

$$r_{11,NO_2} = \frac{1}{S_{wc1}} \frac{k_{ox,NO,wc1}}{K_{eq,NOx}} \quad (3.79)$$

$$r_{20,NO_2} = -\frac{1}{S_{wc2}} k_{ox,NO,wc2} \langle c \rangle_{O_2} \langle c \rangle_{NO} \quad (3.80)$$

$$r_{21,NO_2} = \frac{1}{S_{wc2}} \frac{k_{ox,NO,wc2}}{K_{eq,NOx}} \quad (3.81)$$

3.3.1 Determinación del recubrimiento poroso

El recubrimiento poroso o *coverage* es una propiedad del DOC que te condiciona las tasas de reacción y que no se puede calcular de forma directa por medio de las ecuaciones de conservación, así que sacamos su variación por estequiometría a partir de las contribuciones. Esto requiere determinar la variación de concentración de las especies en las que participa el HC adsorbido.

$$\theta_{HC,wc_1} = \theta_{HC,wc_1}^{t-1} + \Delta\theta_{HC,wc_1}^t = \theta_{HC,wc_1}^{t-1} + (-\Lambda_{HC,3} - \Lambda_{HC,4}) \frac{V_{ef,gas}}{\Psi_{HC,wc_1}} \quad (3.82)$$

$$\theta_{HC,wc_2} = \theta_{HC,wc_2}^{t-1} + \Delta\theta_{HC,wc_2}^t = \theta_{HC,wc_2}^{t-1} + (-\Lambda_{HC,9} - \Lambda_{HC,10}) \frac{V_{ef,gas}}{\Psi_{HC,wc_2}} \quad (3.83)$$

Para estimar la contribución de cada reacción de orden 1 es necesario, en primer lugar, determinar la contribución de cada reacción de orden 0. Dado que la tasa de reacción de las reacciones de orden 0 no depende de la concentración de la especie que se está resolviendo, la contribución puede obtenerse empleando la siguiente expresión:

$$A_{wc_i, r_i^0} = \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_i}} \nu_{r_i^0} R_{r_i^0} \tau \quad (3.84)$$

La contribución de todas las reacciones de orden cero a la variación de la concentración de la especie resuelta se puede obtener a partir del sumatorio de las contribuciones de todas las reacciones de orden 0 en las que la especie participa.

$$A_{wc_i, \sum r_i^0} = \tau \sum \frac{S_{p,gas}}{S_{p,wc_i}} \nu_{r_i^0} R_{r_i^0} \quad (3.85)$$

De esta manera, la contribución total de todas las reacciones de primer orden en cada *washcoat* puede calcularse como la diferencia entre la variación total de concentración en el volumen de control y la suma de las contribuciones de las reacciones de orden 0.

$$A_{wc_i, \sum r_i^1} = A_{wc_i} - A_{wc_i, \sum r_i^0} \quad (3.86)$$

Para obtenerla, se debe determinar en primer lugar la variación de la concentración total de especies en cada *washcoat* que es la diferencia entre la concentración de entrada y salida al volumen de control.

Finalmente, la contribución de cada reacción de primer orden se calcula como:

$$A_{wci,r^1} = \frac{\frac{S_{p, gas}}{S_{p, wci}} \nu_{r_k^1} R_{r_k^1}}{\sum_i \sum_j \frac{S_{p, gas}}{S_{p, wci}} \nu_{j_i^1} R_{j_i^1}} A_{wci, \sum r_i^1} \quad (3.87)$$

Con esto ya tendríamos a determinación del *coverage*.

3.4 Referencias

- [1] Chakraborty S. y Balakotaiah V. *Spatially Averaged Multi-Scale Models for Chemical Reactors*. Vol. 30. Academic Press, 2005, págs. 205-297 (vid. pág. 30).
- [2] Votsmeier M. et al. “A one-dimensional modeling approach for dual-layer monolithic catalysts”. En: *Chemical Engineering Science* 139 (2016), págs. 196-210 (vid. pág. 30).
- [3] Bissett E. “An Asymptotic Solution for Washcoat Pore Diffusion in Catalytic Monoliths”. En: *Emission Control Science and Technology* 1 (2015) (vid. pág. 31).

Capítulo 4

Implementación y análisis de resultados

El modelo desarrollado permite modelar catalizadores de oxidación en los que el mecanismo de reacción integro tenga lugar en ambas capas, ya sea con idéntica o con diferente tasa de reacción. El modelo así desarrollado se empleará en un estudio de aplicación enfocado a DOCs en los que la zeolita y metal del grupo del platino (PGM) estén completamente separados, constituyendo cada uno de estos componentes una capa. Para este tipo de catalizadores se estudiará el efecto que tiene el orden de estas capas. Con este fin, en primer lugar, se calibrará el modelo frente a ensayos experimentales, asumiendo para ello que la capa superior contiene la zeolita, mientras que en la inferior es la que contiene PGM, por analogía de la distribución empleada en un ASC. Una vez realizada la calibración se invertirá el orden de las capas, manteniendo las constantes cinéticas obtenidas en la calibración a fin de analizar las diferencias predichas por el modelo en cuanto a eficiencia de conversión entre ambas configuraciones.

4.1 Implementación en Matlab

El modelo de catalizador DOC descrito en el capítulo 3 ha sido implementado en Matlab. Para ello se ha creado un *script* con la estructura que se ve en la figura 4.1 donde se muestra que el modelo recibe unos datos de entrada y obtiene unos resultados, estos dos se almacenan en una hoja excel.



Figura 4.1: Esquema del modelo

El funcionamiento del modelo se puede esquematizar en las siguientes partes:

- **1- Constantes y estequiometría:** En primer lugar, se definen las constantes, como los coeficientes estequimétricos de cada especie, su peso molecular y difusividad.
- **2- Lectura:** Se cargan desde un archivo, que constituye la entrada del modelo, los datos experimentales recopilados previamente mediante técnicas experimentales desarrolladas por el CMT y que posteriormente se explicarán con más detalle. En estos datos experimentales se incluyen:
 - **Datos del experimento:** se incluyen la presión y temperatura de entrada, el gasto másico y la concentración de las especies a la entrada del catalizador.
 - **Datos geométricos del DOC y constantes de equilibrio e inhibición:** Estos datos geométricos incluyen longitudes y los radios del canal del monolito. Las constantes de inhibición son constantes a lo largo del monolito que dependen del valor medio de la concentración de cada especie química en la superficie del catalizador.
 - **Parámetros de ajuste:** Estos son los parámetros vienen designados de manera provisional y posteriormente se corregirán mediante la calibración, estos son las energías de activación, los factores preexponenciales y la capacidad de acumulación del HC.
- **3- Cálculo de propiedades geométricas:** Llegado a este punto, se entra en el bloque de inicialización donde se calculan parámetros geométricos, que se han definido en el apartado 3.1, la temperatura de inicialización y se define el vector tiempo el cual pautará los resultados en cada instante de tiempo definido de los parámetros de interés. Aquí también se definen todos los vectores iniciales de las variables que se quieren obtener como resultado o las que sean necesarias para el cálculo de ellas.

- **4- Bucle de resolución:** Finalmente se entra en el bucle de resolución, que recorre el vector tiempo definido, donde se calculan todas las variables en cada instante de tiempo y se van almacenando en los vectores inicialmente definidos. Estas variables calculadas son las que previamente se han explicado en el apartado de modelado, como los ratios de reacción de cada especie, el factor de inhibición, los términos de flujo, el *coverage* para finalmente obtener las concentraciones de salida de cada especie.
- **5- Resultados:** Con todo esto, los resultados obtenidos en forma de vectores se exportan a un fichero Excel donde posteriormente se analizarán los resultados obtenidos.

4.2 Calibración

Para realizar simulaciones con el modelo es necesario definir los valores de los parámetros de ajuste, en este modelo los parámetros de ajuste son los factores preexponenciales y las energías de activación de las reacciones, así como la capacidad de acumulación de *HC*. Estos factores tienen un sentido físico pero dependen del catalizador estudiado, para obtener sus valores se ha realizado un proceso de calibración frente a un ensayo experimental, siendo los parámetros de ajuste seleccionados aquellos que permiten reproducir mejor el comportamiento del DOC en dicho ensayo. Estos factores a calibrar aparecen en las cuatro reacciones que intervienen. En total, habrá cuatro factores preexponenciales y tres energías de activación, ya que en el caso de la reacción de adsorción esta energía es muy baja. Esto se debe a que la energía necesaria para que una molécula sea adsorbida por la zeolita es prácticamente nula [1]. No se dispone de especiación de NO_x , por lo que esta reacción, aunque se han incluido en el modelado en el capítulo 4, no va a calibrarse. Esto no tendrá un efecto en las reacciones que si que nos interesan debido a que las reacciones redox están desacopladas del resto.

Primero se realizará la calibración para la configuración en que la capa superior contiene la zeolita mientras que la capa inferior es la que contiene PGM como se muestra en la figura 4.2. Una vez obtenidos los parámetros a calibrar necesarios, se invertirá el orden de las capas donde la zeolita estará en la capa inferior y en la superior el PGM, como se ve en la figura 4.3, utilizando los datos calibrados previamente de la configuración anterior.

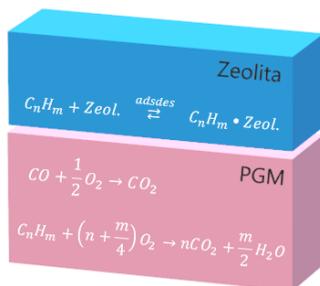


Figura 4.2: Primera disposición de las capas

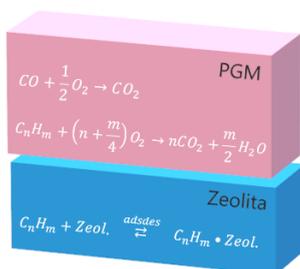


Figura 4.3: Segunda disposición de las capas

Para la calibración se creó un *script* de Matlab principal que llamaba a varias funciones creadas. En primer lugar, el *script* principal ejecuta en forma de función el código utilizado inicialmente para la obtención de los resultados mediante el algoritmo de Matlab *fminsearchbnd* que funciona como optimizador marcando inicialmente los límites de las variables a optimizar. Esta función marca las concentraciones de las especies los únicos valores de salida que se quiere obtener, para ello otorga unos valores arbitrarios a las constantes que queremos optimizar. A su vez, el *script* principal también llama a otra función que compara los resultados de las concentraciones del modelo con las de los datos experimentales obteniendo el error, el cálculo de este está profundizado más adelante. La función principal recibe ese valor del error sabiendo si mejora o empeora y sigue generando valores de las constantes volviendo a ejecutar el modelo.

4.2.1 Ensayos experimentales

Para la obtención de los datos experimentales se llevaron a cabo ensayos en un motor diésel Euro 5, cuyas principales características se resumen en la tabla 4.1. Los parámetros geométricos de los sistemas de postratamiento también se enumeran en la tabla 4.2.

Tipo	Motor diésel Euro 5
Cilindrada	1598 cm^3
Carrera	79.5 mm
Diámetro del cilindro	80 mm
Número de cilindros	4 en línea
Número de válvulas	4 po cilindro
Relación de compresión	14.5:1
Potencia máxima @ régimen de giro	96 kW @ 4000 rpm
Par máximo @ régimen de giro	320 Nm @ 1750 rpm

Tabla 4.1: Parámetros principales del motor

Diámetro (mm)	172
Longitud del canal (mm)	82
Tamaño de la celda (mm)	1.17
Espesor de la pared (mm)	0.101
Densidad de celdas (cpsi)	400
Área catalítica (m^2)	5.5
Área específica (m^{-1})	2900

Tabla 4.2: Parámetros geométricos del DOC

La medida de las emisiones se realizó mediante un analizador de gases de escape modelo Horibe Mexa 7100. El selector de línea con el que venía equipado permitía alternar la medida de la composición química entre la posición de entrada al catalizador y la posición de salida del catalizador.

Se realizó un ciclo WLTC como ensayo, que permite reproducir de forma más veraz el funcionamiento del motor en situaciones de uso habitual. [1].

4.2.2 Medida del error

Para el cálculo del error se ha creado una función que se llama al final de la función "modelo". En esta función error creada se leen los ficheros de salida del modelo y los datos experimentales proporcionados, calculando para ambos resultados las eficiencias del *CO* y del *HC*. Estas eficiencias son la relación entre la diferencia de acumulados de la especie en la entrada y la salida y los acumulados de entrada.

Una vez calculadas las eficiencias se prosigue con el cálculo del error mediante la función objetivo que consiste en el sumatorio de las eficiencias de las dos especies multiplicadas por unas constantes determinadas mediante la revisión bibliográfica de otros trabajos de está índole. El proceso de cálculo del error para el caso del *CO* viene ejemplificado en las ecuaciones 4.1 - 4.4.

$$Ef_{CO_mod} = \frac{Acc_{CO_in} - Acc_{CO_mod_out}}{Acc_{CO_in}} \quad (4.1)$$

$$Ef_{CO_exp} = \frac{Acc_{CO_in} - Acc_{CO_exp_out}}{Acc_{CO_in}} \quad (4.2)$$

$$Ef_{CO} = | Ef_{CO_mod} - Ef_{CO_exp} | \quad (4.3)$$

$$Error = 0,5 \cdot \sum_{i=1} Ef_{COi} + 0,5 \cdot \sum_{i=1} Ef_{HCi} \quad (4.4)$$

4.2.3 Resultados de la calibración

La calibración del modelo tubo como resultado los siguientes parámetros cinéticos y la capacidad de acumulación del *HC* que se muestra en la tabla 4.3. Las energías de activación obtenidas son del orden de magnitud del que se ve en la literatura consultada, por tanto, se considera que la calibración obtenida tiene un sentido físico [2].

Reacción	A_n [-]	E_{an} [J/mol]
Adsorción HC	6.48E+02	0.00E+00
Desorción HC	6.02E+13	9.57E+04
Oxidación HC	8.09E+15	7.46E+04
Oxidación CO	8.79E+14	7.06E+04
Término acumulativo		
Capacidad de acumulación	9.92E-04	

Tabla 4.3: Resultados de las constantes de calibración

4.3 Discusión de resultados

Para este modelo se establecieron dos configuraciones diferentes, la primera y en la que se obtuvieron las constantes de calibración anteriores, la capa superior del catalizador era la que contenía la zeolita mientras que en la inferior es la que contenía el PGM, como se muestra en la figura 4.2. Esto quiere decir que en la capa superior tenían lugar las reacciones de adsorción y desorción del HC mientras que en la inferior se daban las de oxidación del CO y HC. Con esta configuración se obtuvo las emisiones acumuladas y la eficiencia de conversión para el HC y el CO representada en las siguientes figuras 4.4 y 4.5.

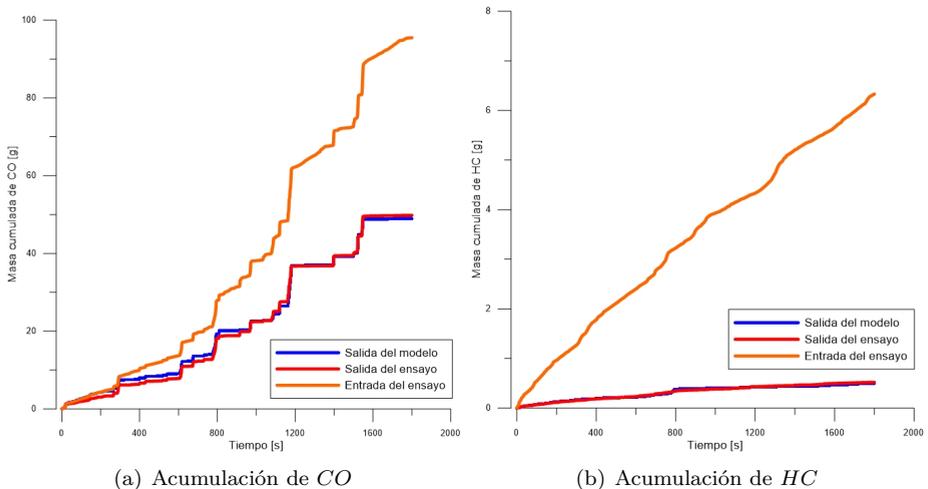


Figura 4.4: Emisiones acumuladas de la configuración 1

En la figura 4.4 se muestra las emisiones de entrada al catalizador y los de salida, tanto las del modelo como las de los datos experimentales. Como se aprecia tanto para el HC y el CO las emisiones acumuladas se asemejan a las obtenidas por los datos experimentales, esto quiere decir que reproduce bien el comportamiento de las emisiones. En el caso del CO , al principio las emisiones acumuladas no son muy altas, por lo que el error inicial no tiene gran importancia sobre el total. Además, se encuentran zonas, como por ejemplo a partir del instante 1200 seg donde a la entrada hay CO a la salida no, por lo que el DOC tiene alta reactividad y el modelo lo reproduce.

En el caso del HC el nivel de emisiones es mas bajo que el de CO y se encuentran más distribuidas en el tiempo tanto en la entrada como a la salida.

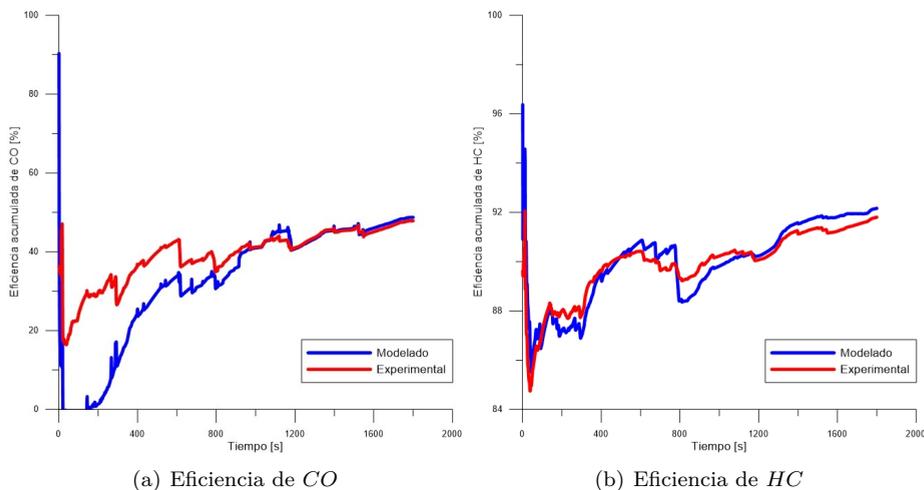


Figura 4.5: Eficiencia de conversión para la configuración 1

En cuanto a las eficiencias, tanto par a el CO como para el HC se asemeja bastante el comportamiento excepto al principio en el caso del CO . Se observa que en la fase inicial el modelo se aleja de los resultados experimentales, esto es debido a que el modelo de trasmisión de calor utiliza la temperatura de salida del DOC como representativa de la reacción en todo el monolito. Esto provoca que, como se parte en frío, el modelo tiene una temperatura baja al inicio mientras que en realidad la región inicial se calienta más rápido haciendo que reaccione. Esto se puede observar en la figura 4.6 donde se observa que la temperatura al inicio no alcanza la temperatura de activación requerida para la oxidación del CO , la

cual se sitúa entre 125°C y 175°C . Esta temperatura de activación puede variar dependiendo del tipo de catalizador y de las condiciones de operación [3].

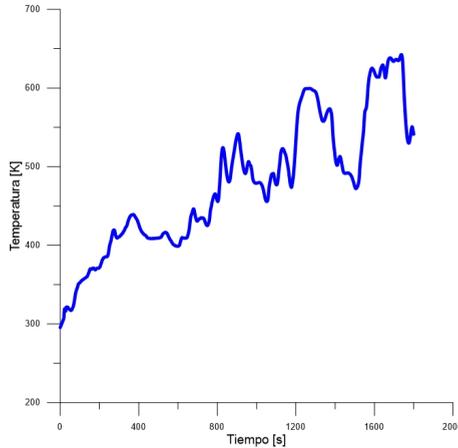


Figura 4.6: Temperatura de entrada al modelo

Dado que se trata de eficiencia de conversión acumulada, una pequeña desviación de la predicción al inicio tiene una gran incidencia en términos acumulados por la pequeña cantidad de CO emitida al principio. A medida que transcurre el ciclo, los resultados del modelo se asemejan más a los experimentales. Esto se debe a una buena predicción de la eficiencia de conversión y al aumento de los acumulados de CO , que corrige las pequeñas desviaciones que aparecen al inicio.

Los resultados de la eficiencia de conversión de HC muestran que el modelo reproduce la tasa de conversión de HC de una manera veraz. Esto se ve al inicio donde domina la adsorción, como después, cuando la conversión de HC está controlada por la reacción de oxidación y se produce la desorción progresiva del HC acumulado con anterioridad.

La segunda configuración consistió en invertir las capas, es decir, en la capa superior tenían lugar las reacciones de oxidación del CO y HC mientras que en la inferior se daban las de adsorción y desorción del HC como se ve en la figura 4.3. Para ello se realiza la comparativa entre las eficiencias de conversión de ambas configuraciones, mostradas en la figura 4.7.

Lo que se aprecia es que la eficiencia de conversión (figura 4.7) para el caso del CO la eficiencia es mejor en la segunda configuración, esto es debido a que el CO solo reacciona en la capa PGM que es la superior y al tener menos capas

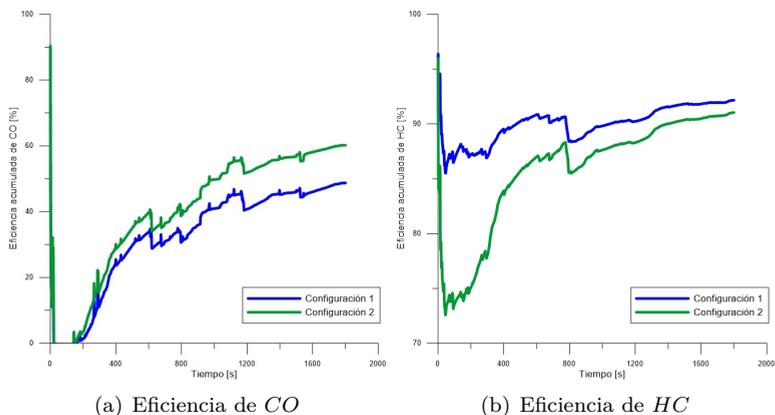


Figura 4.7: Comparativa entre eficiencias de ambas configuraciones.

que atravesar menos limitaciones va a tener para reaccionar. Por lo contrario, la eficiencia de HC es un poco peor, esta especie reacciona en las dos capas, acumulándose en la zeolita a baja temperatura y luego oxidándose en la de PGM a alta. Esto provoca que la eficiencia de HC sea más baja con la configuración inversa (la segunda), ya que tiene que atravesar una capa que a baja temperatura no sucede nada, luego cuando hay más temperatura reacciona al igual que el CO en la capa de arriba, por tanto, la eficiencia sube.

4.4 Referencias

- [1] Sanchis E.J. *Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel*. Tesis doct. CMT-Universitat Politècnica de València, 2019 (vid. págs. 47, 49).
- [2] Piqueras P. Payri F. Arnau FJ. *Lumped Approach for Flow-Through and Wall-Flow Monolithic Reactors Modelling for Real-Time Automotive Applications*. SAE Internacional, 2018 (vid. pág. 50).
- [3] Piqueras P. Serrano J.R. Sanchís J.E. *Analysis of the Driving Altitude and Ambient Temperature Impact on the Conversion Efficiency of Oxidation Catalysts*. Appl. Sci., 2021 (vid. pág. 53).

Capítulo 5

Conclusiones

El presente trabajo está englobado dentro de un proyecto mayor llevado a cabo por el Instituto Universitario CMT - Motores Térmicos en el que se busca la implementación de un mecanismo de reacción de un DOC en un modelo computacional para catalizadores multicapa, validando su funcionamiento. La finalidad concreta en este trabajo era el desarrollado de un modelo de transporte difusivo-reactivo a través del medio poroso particularizado para un DOC que permita una cierta flexibilidad del modelo, así como estudiar los procesos de reacción de hidrocarburos y monóxido de carbono que tienen lugar en el catalizador.

Para el modelo DOC desarrollado se han resuelto las ecuaciones de conservación de las especies químicas como una forma de incluir la competitividad entre las reacciones presentes, además este modelo de catalizador multicapa ha permitido considerar las limitaciones por transferencia de masa. Este modelo consta de gran flexibilidad ya que se ha modelado para que permita que haya cualquier reacción en cualquier capa.

Una vez desarrollado el modelo, es necesario la validación de este para poder utilizarlo. Este se calibró y validó empleando resultados experimentales correspondientes a ciclos de homologación WLTC. Para la calibración del modelo DOC se estableció una estructura de doble capa en el que la zeolita y el PGM están completamente separados, constituyendo cada uno de estos componentes una capa. En la capa superior se encuentra la zeolita donde tienen lugar las reacciones de adsorción y desorción del *HC* y en la capa inferior presenta un recubrimiento de metales del grupo del platino que garantiza una alta velocidad en la oxidación de *CO* y *HC*. Para ello es necesario ajustar los valores de los parámetros de ajuste como factores preexponenciales y las energías de activación de las reacciones, así

como la capacidad de acumulación de HC . Esto se ha realizado mediante una función de optimización iterativa programada en Matlab que optimizaba los parámetros a ajustar dependiendo del error cometido en la anterior iteración. La calibración obtenida permite reproducir el comportamiento real de estos catalizadores.

Tras la calibración se ha realizado un estudio de aplicación del modelo. Para ello se ha empleado la calibración obtenida empleando una distribución y se ha invertido la misma, analizando las diferencias que se encuentran entre los resultados. Se ha encontrado que para el caso del CO la eficiencia de la segunda configuración, donde la capa de PGM está arriba y la zeolita bajo, es mejor debido a que encuentra menos limitaciones para reaccionar en el PGM. En cambio, para el HC la eficiencia empeora levemente ya que cuando a bajas temperaturas cuando se produce la acumulación de HC este proceso es menos eficiente por la limitación de transferencia de masa que implica atravesar la capa de PGM.

Esta herramienta y los resultados mostrados en este trabajo proporcionan las bases necesarias para desarrollar futuros estudios en los que se analice en detalle la influencia de los procesos de transferencia de masa en este tipo de catalizadores y la importancia relativa que tiene la disposición de los componentes sobre la reactividad.

5.1 Trabajos futuros

En base a lo que se ha visto una de las principales deficiencias del modelo se debe a la temperatura de reacción seleccionada. Por eso es recomendable desarrollar un modelo de temperatura que permita reproducir el gradiente de temperaturas que existe en dirección axial. Además también sería conveniente realizar un estudio con las emisiones de NO_x , lo que requeriría realizar un ensayo con especiación.

Parte II

PLIEGO DE CONDICIONES

Pliego de condiciones

En este capítulo se muestran los requisitos necesarios que se deben cumplir para la realización del trabajo. Estos requisitos están recogidos en la ordenanza general de seguridad e higiene en el trabajo en el BOE num. 64 del 16 de marzo de 1971.

Disposiciones generales

Artículo 1. Ámbito de aplicación

Protección obligatoria mínima de las personas comprendidas en el ámbito del Sistema de la seguridad social, a fin de prevenir accidentes y enfermedades profesionales y de lograr las mejores condiciones de higiene y bienestar en los centros y puestos de trabajo en que dichas personas desarrollen sus actividades.

Artículo 11. Obligaciones y derechos de los trabajadores

Los trabajadores están en la obligación de cooperar en la prevención de riesgos profesionales en la empresa y en el mantenimiento de la máxima higiene de la misma.

Los trabajadores, expresamente, están obligados:

- Recibir enseñanzas sobre seguridad e higiene y salvamento y socorrismo en los centros de trabajo.
- Usar correctamente los medios de protección personal.
- Avisar inmediatamente a sus superiores de las averías y deficiencias que pueden ocasionar peligros.

- Cuidar y mantener su higiene personal, para evitar así enfermedades contagiosas o molestias a compañeros
- Someterse a los reconocimientos médicos y a las vacunaciones ordenadas por las Autoridades Sanitarias.
- No introducir bebidas u otras sustancias no autorizadas en los centros de trabajo.
- Cooperar en la extinción de siniestros y en el salvamento de las víctimas de accidentes de trabajo.

Condiciones generales de los centros de trabajo y de los mecanismos y medidas de protección

Artículo 13. Seguridad estructural

Todos los edificios serán de construcción segura y firme para evitar riesgos de desplome y los derivados de los agentes atmosféricos. Por tanto, los cimientos, pisos y demás elementos ofrecerán resistencia suficiente para sostener las cargas para los que han sido calculados. Se indicará por medio de rótulos las cargas que los locales puedan soportar, quedando prohibido su sobrecarga.

Artículo 14. Superficie 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 podría quedar reducida a dos metros y medio, pero respetando la cubicación por trabajador y siempre que ese renueve el aire suficiente.
- 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 fácil de limpiar. Además deberá estar al mismo nivel, y de no ser así, se salvarán la 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 cargas deberán reunir las condiciones que se establecen en el artículo 13.

Artículo 25. Iluminación. Disposiciones generales.

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

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

Artículo 26. Iluminación de emergencia.

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

Artículo 30. Ventilación, temperatura y humedad.

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

Las emanaciones de polvo, humos, gases y vapores desprendidos en los locales de trabajo, serán extraídos en su lugar de origen, evitando su difusión por la atmósfera.

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 la adaptación gradualmente.

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

- Para trabajos sedentarios: De 17 a 22 grados centígrados.
- Para trabajos ordinarios: De 15 a 18 grados centígrados.
- Para trabajos que exijan esfuerzo muscular: De 12 a 15 grados centígrados.

La humedad relativa de la atmósfera oscilará de 40 % a 60 %, salvo en instalaciones que haya peligro por generarse electricidad estática, que deberá estar por encima del 50 %.

Las instalaciones generadoras de calor o frío se situarán con la debida separación de los locales de trabajo para evitar en ellos peligros de incendio o explosión, el desprendimiento de gases nocivos, irradiaciones directas de calor o frío y las corrientes de aire perjudiciales al trabajador.

Todos los trabajadores deberán estar debidamente protegidos contra 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 operativos establecidos, en cada caso, los turnos adecuados.

Artículo 31. Ruidos, vibraciones y trepidaciones

Los ruidos y vibraciones se evitarán en su foco de origen, mediante el anclaje y aislamiento de las máquinas que los produzcan ruidos. Además, en dicho recinto solo deberá permanecer el personal adecuado para su mantenimiento y operación durante turnos adecuados de tiempo.

Artículo 32. Limpieza de locales

Los locales de trabajo deberán mantenerse siempre en buen estado mediante la realización de las limpiezas necesarias. Todos los locales deberán someterse a una limpieza con la frecuencia necesario y si es posible, fuera del horario de trabajo.

Los operarios encargados de la limpieza de los locales o elementos deberán ir provistos de equipos protectores si esta actividad ofrece peligro para su salud.

Se eliminarán los residuos de primeras materias o fabricación por tuberías o acumulándolos en recipientes adecuados. Al igual que las aguas residuales y emanaciones molestas se eliminarán mediante procesos eficaces.

Parte III

PRSUPUESTO

Presupuesto

En esta parte se procederá al cálculo del presupuesto correspondiente a la realización del presente trabajo. En el presupuesto se incluye la mano de obra, los equipos informáticos y las licencias de los programas empleados para realizar el proyecto. Este proyecto se ha llevado a cabo durante 7 meses. Además, se tendrá en cuenta el 21 % de IVA en el presupuesto total. Los gastos que suponen los ensayos experimentales utilizados para la calibración del modelo no se han incluido en el presupuesto debido que los ensayos no forman parte de la realización de este proyecto.

Mano de obra

El personal que ha participado en el desarrollo del trabajo está formado por un profesor contratado doctor, un ingeniero doctor y una ingeniera técnica. Para el cálculo del coste se han tenido en cuenta las horas de mano de obra dedicadas por cada uno de los participantes en reuniones previas de formación, reuniones para el seguimiento del proyecto, realización de modelo y calibración, resolución de dudas y la revisión y corrección de la memoria y la presentación del trabajo. En el caso de la ingeniera técnica se ha considerado 30 horas invertidas que es igual a los 12 ETCS que equivale el trabajo de fin de grado en el grado de ingeniería aeroespacial. Se ha considerado que la ingeniera técnica dispone de un sueldo de becario del departamento. En la tabla 5.1 se muestra el número de horas de cada miembro del equipo, el precio de la hora de cada uno de ellos y el coste total.

	Horas (h)	Sueldo (€/h)	Subtotal (€)
Profesor doctor	20	50	1000
Ingeniero doctor	100	35	3500
Ingeniera técnica	300	5.33	1599
Total			5199,00 €

Tabla 5.1: Coste de la mano de obra.

Hardware

Para llevar a cabo el trabajo se ha utilizado un ordenador particular HP con un procesador Intel Core i5 de doble núcleo y 2.50 GH y 16 GB de memoria integrada. Debido a que el equipo se utilizó en otras actividades y no únicamente para realizar el proyecto, se ha tenido en cuenta la amortización del equipo durante 7 meses que ha llevado el trabajo. En la tabla 5.2 se muestra el precio del equipo informático, en el que se ha aplicado un coeficiente de amortiguación que es la relación de los 7 meses que ha durado el proyecto con los 4 años que tiene el equipo informático.

	Adquisición (€)	Coef. amortización (-)	Tiempo de uso (meses)	Subtotal (€)
Portátil	989	0.15	10	148.35
Total				148.35 €

Tabla 5.2: Coste del equipo informático.

Software

En último lugar, es necesario incluir los costes asociados a los programas utilizados. Los programas que se emplearon fueron Matlab R2020b, Microsoft Office y Grapher. En la tabla 5.3 se muestra el coste de las licencias para cada programa y el coeficiente de amortiguación aplicado según el artículo 12.1.a. de la Ley de Impuesto de Sociedades para elementos informáticos.

Licencias	Coste (€)	Coef. Amortización (-)	Tiempo de uso (meses)	Subtotal (€)
Matlab	440	0.33	7	145.2
Microsoft Office	149			49.17
Grapher 10	459			151.47
Total				345.84 €

Tabla 5.3: Coste los los programas empleados.

Presupuesto total

Finalmente, se ha sumado el coste total y se ha aplicado el IVA. El coste total del proyecto es de seis mil ochocientos ochenta y ocho con setenta y cinco céntimos (tabla 5.4).

Mano de obra	5199.00 €
Hardware	148.35 €
Software	345.84 €
Subtotal	5693.19 €
IVA 21 %	1195.56 €
Total	6888.75 €

Tabla 5.4: Presupuesto total del proyecto.

Parte IV

ÍNDICE BIBLIOGRÁFICO

Índice Bibliorráfico

-.

Directiva 70/220/CEE del Consejo, relativa a la aproximación de las legislaciones de los Estados Miembros en materia de medidas que deben adoptarse contra la contaminación del aire causada por los gases procedentes de los motores de explosión con los que están equipados los vehículos a motor, 1970
(citado en pág. 19)

Barbosa F.C.

Heavy Duty Emission Standards Assessment - An Engine and Aftertreatment Technological Approach.

SAE Technical Papers, 2016.

(citado en pág. 18)

Benignus V.A. y Annau Z.

Carboxyhemoglobin formation due to carbon monoxide exposure in rats.

Toxicology and Applied Pharmacology, Vol. 128 n^o 1, pp. 151–157, 1994.

(citado en pág. 12, 13)

Bissett E.

An Asymptotic Solution for Washcoat Pore Diffusion in Catalytic Monoliths.

Emission Control Science and Technology, 2015.

(citado en pág. 31)

Bowman C.

Fourteenth Symposium (International) on Combustion.

The Combustion Institute, 1973 .

(citado en pág. 13)

Campos D.

Estudio de las emisiones de escape en motores de combustión interna alternativos utilizando diferentes sistemas de control de contaminantes.

Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2016.
(citado en pág. 18)

Chakraborty S. y Balakotaiah V.

Spatially Averaged Multi-Scale Models for Chemical Reactors.
Vol. 30. Academic Press, pp. 205-297, 2005.
(citado en pág. 30)

Cortés-Reyes M. y Herrera C.

Eliminación de carbonilla en gases de escape con catalizadores de NO_x. Determinación de parámetros cinéticos.
Universidad de Málaga, 2019 .
(citado en pág. 14)

García E.

Desarrollo e implementación de un modelo de catalizador de oxidación de amoníaco orientado a diagnóstico a borde en motores de combustión interna alternativos.
Trabajo de Fin de Máster, Universitat Politècnica de València, 2020.
(citado en pág. 5)

González F.

Cálculo y diseño de un sistema de reducción NO_x para un motor de 4T.
Trabajo de Fin de Máster, Universidad de Cantabria, 2013.
(citado en pág. 14)

Harkins J. y Goodwine J.K.

Oxides of nitrogen in diesel exhaust.
Journal of the Air Pollution Control Association, 1964.
(citado en pág. 23)

Heck R.M. y Farrauto R.J.

Automobile exhaust catalysts.
Applied Catalysis, 2001.
(citado en pág. 24)

Heck R.M.et al.

Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology (2009)
(citado en pág. 24)

Hill S.C. y Douglas L.

Modeling of nitrogen oxides formation and destruction in combustion systems.
Progress in Energy and Combustion Science, 2000.
(citado en pág. 13)

Heywood J.B.

Internal combustion engine fundamentals.

McGraw-Hill, New York, 1988.

(citado en pág. 13)

Jaffe L.S.

Ambient carbon monoxide and its fate in the atmosphere.

Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 18, pp. 534–540, 1968.

(citado en pág. 15)

Karra P. y Kong S.C.

Diesel Emission Characteristics Using High Injection Pressure with Converging Nozzles in a Medium-Duty Engine.

SAE Int. J. Fuels Lubr., vol. 1, n^o 1 , 2008.

(citado en pág. 18)

Kashdan J.

An Investigation of Unburned Hydrocarbon Emissions in Wall Guided, Low Temperature Diesel Combustion.

Oil Gas Science and Technology, vol. 63, n^o 4 , 2008.

(citado en pág. 16)

Tan L. y Guo Y.

An investigation on the catalytic characteristic of NO_x reduction in SCR systems.

J. Taiwan Inst. Chem. Eng., vol. 99, pp. 53–59, 2019.

(citado en pág. 17)

Malte P. y Pratt D.

Combustion Science and Technology.

(citado en pág. 13)

Miguel A.H. y Hering S.V.

On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles.

Environmental Science and Technology, Vol. 32 no 4, pp. 450–455, 1998.

(citado en pág. 16)

Naseri M.

Development of SCR on Diesel Particulate Filter System for Heavy Duty Applications.

SAE Int. J. Engines, vol. 4, n^o 1 , 2011.

(citado en pág. 17)

Payri F. y Desantes J.M.

Motores de combustión interna alternativos.

Editorial Universitat Politècnica de València, 2011.

(citado en pág. 11-16, 18)

Perez A.

En que consiste un catalizador.

AS, S.L.U.

(citado en pág. 24)

Piqueras P., García-Afonso O. Galindo J. y Serrano J.R.

Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters.

Energy, Vol 43, pp. 201-210, 2012.

(citado en pág. 5)

Piqueras P., Payri F. y Arnau F.J.

Lumped Approach for Flow-Through and Wall-Flow Monolithic Reactors Modelling for Real-Time Automotive Applications.

SAE Internacional, 2018.

(citado en pág. 50)

Piqueras P., Serrano J.R. y Sanchís J.E.

Analysis of the Driving Altitude and Ambient Temperature Impact on the Conversion Efficiency of Oxidation Catalysts.

Appl. Sci., 2021.

(citado en pág. 53)

Rovira A. y Muñoz M.

Motores de combustión interna..

Universidad Nacional de Educación a Distancia, 2015.

(citado en pág. 11,15,16)

Salvador J.A.

Adaptación de una central térmica de carbón a la directiva de emisiones Industriales.

Universidad de Politécnica de Madrid, 2015.

(citado en pág. 14)

Sanchis E.J.

Modelado de la oxidación del hollín en filtros de partículas diésel.

Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de València, 2019.

(citado en pág. 5)

Vargaftik N.B.

Handbook of physical properties of liquids and gases-pure substances and mixtures.
Hemisphere Publishing Corporation, New York, 1975.

(citado en pág. 16)

Votsmeier M. et al.

A one-dimensional modeling approach for dual-layer monolithic catalysts.
Chemical Engineering Science, pp. 196-210, 2016.

(citado en pág. 30)

