

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la minimización de hollín con oxígeno en
condiciones típicas del filtro anti-partículas diésel

Autor

Pablo Nogueras Royo

Directora

Dra. María Abián Vicén

PONENTE

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2015



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./Dá. Pablo Nogueras Royo

con nº de DNI 72996364E en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster) Grado _____, (Título del Trabajo)

Estudio de la minimización de hollín con oxígeno en condiciones típicas del filtro anti-partículas diésel

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 04/09/2015

Fdo:

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a M^a Ujue Alzueta su confianza a la hora de darme la oportunidad de realizar este trabajo y su dedicación.

A María Abián su ayuda e interés en todo momento.

A todo el personal de Laboratorio del Grupo de Procesos Termoquímicos, así como a todos los compañeros de laboratorio con los que se amenizan las horas.

A mi familia, sin ellos nunca habría llegado hasta aquí.

Y a todos los amigos con los que he pasado estos años universitarios.

Estudio de la minimización de hollín con oxígeno en condiciones típicas del filtro anti-partículas diésel

RESUMEN

La contaminación atmosférica es uno de los problemas más relevantes de la actualidad. Uno de los principales contaminantes es la materia particulada, de tipo hollín, que es emitida por los vehículos de motor diésel. En el presente trabajo se ha realizado un estudio de la reactividad de diversas muestras de hollines con O₂, en las condiciones típicas del filtro anti-partículas diésel (DPF). De este modo se busca la minimización de la cantidad de hollín en el sistema de escape, ya sea para reducir la emisión a la atmósfera como para que no se obstruya el DPF.

Las propiedades y la composición del hollín van a depender de la tecnología del motor, del modo de operación del mismo y del tipo combustible utilizado. En este trabajo se han analizado doce muestras de hollín que provienen de cuatro tipos de combustibles (biodiésel, diésel, y dos combustibles alternativos, denominados aquí GTL "*Gas-to-Liquid*" y HVO "*Hydrogenated Vegetal Oil*") con tres modos de operación del motor (modo urbano, modo de mayor presión de inyección y modo de post inyección de oxígeno) obtenidas en un banco de motores de la Universidad de Castilla-La Mancha.

El estudio de la reactividad hollín-O₂ se divide en dos partes: una experimental y otra de modelado cinético. Para el estudio de la interacción hollín-O₂ desde un punto de vista experimental se hace pasar una corriente de 1000 ml N/min con un 5% de O₂ (siendo el resto N₂) por un reactor de cuarzo de lecho fijo donde se encuentra la muestra a una temperatura primero de 500°C y posteriormente de 600°C, bajo condiciones bien controladas. Una vez finalizada la parte experimental, y con todos los valores necesarios obtenidos, se procede a llevar a cabo un análisis cinético de la interacción de hollín con O₂, utilizando el Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química para reacciones sólido-gas. Posteriormente se comparan los resultados obtenidos para cada muestra en función de las condiciones de formación.

En función de los resultados obtenidos se observa si es posible alcanzar una mayor reducción de la materia particulada dependiendo de las condiciones de formación del hollín, y de las condiciones en el DPF. Se observan diferentes tendencias entre los experimentos realizados a 500°C y 600°C, aunque en ambos casos existe un factor común: el biodiésel es el combustible que genera un hollín más reactivo, además de ser el diésel el único combustible para cuyo hollín se observa un comportamiento diferente para los modos de operación del motor considerados. Para una temperatura fija, 500°C, el modo que produce un hollín más reactivo para los combustibles alternativos es el modo de mayor presión de inyección. En el caso de los experimentos de interacción hollín-O₂ realizados a 600°C, el modo urbano es el que genera un hollín más reactivo

para los combustibles alternativos mientras que para el diésel el modo con el que se obtiene un hollín más reactivo es el modo de mayor presión de inyección.

Por tanto, se puede concluir que tanto el combustible como modo de operación del motor tienen un impacto significativo en la reactividad del hollín generado, lo cual puede ser utilizado para desarrollar estrategias de minimización de este contaminante en un filtro anti-partículas para motores diésel.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	13
1.1 Descripción de la memoria.....	13
1.2. Introducción	13
1.2.1. Caracterización de las muestras de hollín	18
1.2 Objetivos	20
2. ANTECEDENTES	22
2.1 Formación de hollín	22
2.2 Interacción de hollín con oxígeno	24
3. METODOLOGÍA.....	27
3.1 Instalación experimental	27
3.1.1 Descripción de un experimento.....	28
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
4.1 Interacción hollín-O ₂	32
4.2 Estudio cinético de la interacción hollín- O ₂	40
4.2.1 Modelo del Núcleo Decreciente	40
4.3 Reactividad hollín-O ₂	45
4.3.1. Comparación de la reactividad de los distintos tipos de hollín	54
4.3.2 Comparación con la reactividad de hollín-NO ₂	56
5. CONCLUSIONES	59
6. BIBLIOGRAFÍA	62
ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE HOLLÍN	66
A1.2 Modos de operación del motor	68
ANEXO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	72
A2.1 Descripción de la instalación.....	72

Índice de Figuras

Figura 1. Interior de un filtro antipartículas diésel	15
Figura 2. Funcionamiento de un filtro de partículas[www.aficionadosalamecánica.com].....	16
Figura 3. Diferencia de presión frente a caudal volumétrico de un FAP[www.aficionadosalamecánica.com]	17
Figura 4. Pasos de la formación de hollín (Tree y Svensson, 2007)	23
Figura 5. Fases de la transformación de combustible a hollín	23
Figura 6. Esquema de la instalación utilizada para la interacción hollín-O ₂	27
Figura 7. Reactor de cuarzo multitubular	29
Figura 8. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de Biodiésel con O ₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO ₂ , c) U9. Experimentos 1-6 en Tabla 2	33
Figura 9. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de Diésel con O ₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO ₂ , c) U9. Experimentos 7-12 en Tabla 2.....	34
Figura 10. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de GTL con O ₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO ₂ , c) U9. Experimentos 13-18 en Tabla 2.....	35
Figura 11. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de HVO con O ₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO ₂ , c) U9. Experimentos 19-24 en Tabla 2	36
Figura 12. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente	41
Figura 13. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W _C . Hollín biodiésel para los modos de operación Pin, PO ₂ y U9 para 500°C y 600°C.....	43
Figura 14. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W _C . Hollín diésel para los modos de operación Pin, PO ₂ y U9 para 500°C y 600°C.....	44
Figura 15. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W _C . Hollín GTL para los modos de operación Pin, PO ₂ y U9 para 500°C y 600°C.....	44
Figura 16. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W _C . Hollín HVO para los modos de operación Pin, PO ₂ y U9 para 500°C y 600°C.....	44
Figura 17. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiésel en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 500°C.....	46
Figura 18. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiésel en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 600°C	47

Índice

Figura 19. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con diésel en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 500°C	48
Figura 20. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con diésel en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 600°C	49
Figura 21. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con GTL en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 500°C	50
Figura 22. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con GTL en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 600°C	51
Figura 23. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con HVO en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 500°C	52
Figura 24. 1 – $(1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con HVO en los tres modos de operación (Pin, PO ₂ , U9) y oxidado a 600°C	53
Figura A1. Proceso de transesterificación.....	67
Figura A2. . Parámetros cambiados en el modo de operación [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014].	69
Figura A3. Sistema experimental para el estudio de la reactividad de hollín con O ₂	72
Figura A4. Controlador de flujo másico.....	73
Figura A5. Software de control de caudales	74
Figura A6. Flujómetro.....	74
Figura A7. Horno eléctrico.....	75
Figura A8. Controlador de temperatura	75
Figura A9. Reactor de cuarzo. Cabeza y cuerpo	76
Figura A10. Esquema del reactor de interacción de hollín con O ₂	77
Figura A11. Analizador IR continuo de CO/CO ₂	78
Figura A12. Programa de registro de datos de concentración (ppm) en continuo de CO/CO ₂	79

Índice de Tablas

Tabla 1. Límites de emisión de contaminantes según normativa Euro 6	14
Tabla 2. Condiciones experimentales para la interacción hollín-O ₂	32
Tabla 3. Masa de hollín obtenido en cada experimento y masa de hollín total	39
Tabla 4. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín biodiésel a 500°C.....	46
Tabla 5. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín biodiésel a 600°C.....	47
Tabla 6. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín diésel a 500°C.....	48
Tabla 7. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín diésel a 600°C	49
Tabla 8. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín GTL a 500°C.....	50
Tabla 9. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín GTL a 600°C.....	51
Tabla 10. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín HVO a 500°C.....	52
Tabla 11. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín HVO a 600°C.....	53
Tabla 12. Tiempos de conversión completa de los diversos hollines.....	54
Tabla 13. Tiempos de conversión completa de los estudios de reactividad de oxígeno y dióxido de nitrógeno para los diversos hollines.	56
Tabla A1. Propiedades de los combustibles diésel, HVO, GTL y biodiésel [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014].	67
Tabla A2. Caracterización del modo urbano U9 [Lapuerta y cols., 2014].....	68
Tabla A3. Características técnicas del analizador de CO/CO ₂	78

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Descripción de la memoria

La presente memoria se divide en los siguientes apartados:

En el primer y actual Apartado se realiza una introducción sobre el motivo por el cual se realiza este trabajo y la caracterización de las muestras de hollín, que incluye una breve descripción de los combustibles de los cuales provienen las muestras de hollín y los modos de operación utilizados en el motor (este apartado se desarrolla más en profundidad en el Anexo I), y finalmente, los objetivos que se quieren alcanzar en el mismo.

En el Apartado 2 se muestran estudios anteriores que han ayudado a comprender aspectos claves con los que se ha trabajado en dicho estudio, véase la formación de la materia particulada (tipo hollín) y su interacción con oxígeno.

En el Apartado 3 se describe la metodología utilizada para llevar a cabo el estudio de reactividad en el laboratorio. Incluye por la descripción de la instalación experimental en la que se ha trabajado para estudiar la reactividad de hollín, además de detallar la realización de un experimento (este apartado se desarrolla en el Anexo II).

El cuarto Apartado muestra los resultados obtenidos en los estudios de reactividad de hollín-O₂. Se describe el análisis cinético de los resultados a través del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química y el cálculo de los tiempos de conversión completa (τ) de cada experimento.

En el Apartado 5 se recopilan las principales conclusiones obtenidas de la realización de este trabajo.

Por último, en el Apartado 6 se expone la bibliografía consultada a lo largo de la elaboración del trabajo.

1.2. Introducción

Se ha llevado a cabo un estudio relativo al comportamiento del hollín generado a partir de diferentes combustibles y para distintos modos de operación en condiciones representativas de un filtro antipartículas diesel. A continuación se explicará el funcionamiento de este tipo de dispositivos, su relación con el hollín y su problemática:

Introducción y Objetivos

El motor diesel es el motor de combustión interna más eficiente y su uso está ampliamente extendido. Su uso en los turismos es cada vez más extendido debido a su mayor eficiencia y mayor durabilidad. Los motores diésel emiten 10 veces más materia particulada que los motores de gasolina. Estas emisiones son precursoras del *smog* fotoquímico además de plantear una seria amenaza a la salud pública. Por ello, la EPA (*Environmental Protection Agency*) ordenó una reducción drástica de las emisiones de materia particulada en motores diésel, lo cual incentivó el desarrollo de una tecnología adecuada para conseguir este objetivo [Chen y cols, 2009]. Los límites de emisión de gases y materia particulada en vehículos están regulados por la legislación europea mediante la Normativa Euro. La restricción ha ido en constante aumento a lo largo de los años hasta llegar a la normativa reciente Euro 6, resumida en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites de emisión de contaminante según normativa Euro 6 [DOUE, 2011].

		Masa de referencia (MR) (kg)	Valores límite				
			(CO) (mg/km)	Hidrocarburos totales (HCT) (mg/km)	(NO _x) (mg/km)	(HCT + NO _x) (mg/km)	Materia particulada (PM) (mg/km)
Categoría	Clase						
M	-	Todos	500	-	80	170	5
N ₁	I	MR≤1305	500	-	80	170	5
	II	1305<MR ≤1760	630	-	105	195	5
	III	1760<MR	740	-	125	215	5
N ₂			740	-	125	215	5

Categoría M. Vehículos de motor concebidos y fabricados principalmente para el transporte de personas y su equipaje.

Categoría N₁. Vehículos de la categoría N cuya masa máxima no sea superior a 3,5 toneladas.

Categoría N₂. Vehículos de la categoría N cuya masa máxima sea superior a 3,5 toneladas, pero no a 12 toneladas.

La tecnología principal utilizada para reducir la emisión de materia particulada tipo hollín es el filtro de antipartículas diésel o *diesel particulate filter* (FAP/DPF). Este filtro cerámico multicanal está generalmente compuesto por miles de canales paralelos cuadrados (sección transversal de 1x1 mm) con pequeñas paredes porosas (0.3-0.5 mm) abiertas por un lado y cerradas por el otro, alternativamente, Figura 1. Los gases pasan a través de los canales hasta la salida del DPF mientras que la materia particulada queda depositada en el filtro. Existe un sensor de presión diferencial entre la entrada y la salida del DPF, a mayor materia particulada retenida mayor caída de presión [Chen y cols, 2009].

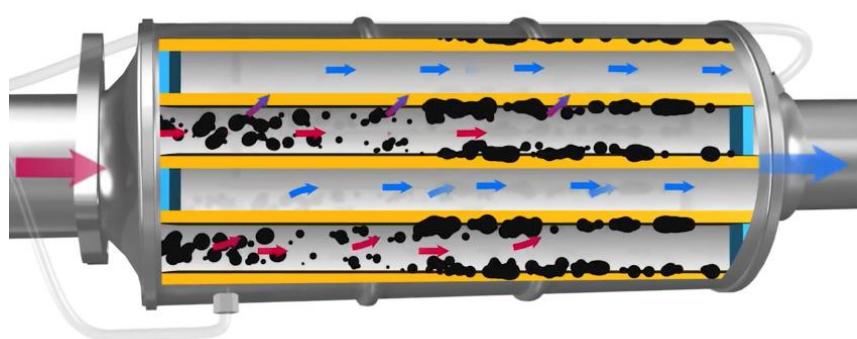


Figura 1. Interior de un filtro antipartículas diesel

Cuando la materia particulada retenida es tal que el filtro se satura y se alcanza un determinado valor de presión se lleva a cabo un proceso de regeneración para eliminarla. Este proceso consiste en oxidar la materia particulada. Se puede diferenciar entre la regeneración pasiva y la regeneración activa.

- La regeneración pasiva se hace en viajes de autopistas o trayectos largos en que la temperatura del gas de escape alcanza valores altos y así puede quemar las partículas que quedan retenidas en los canales del filtro. La mayor parte de los filtros de partículas incluyen un catalizador, generalmente ubicado cerca del motor para beneficiarse de las temperaturas más altas y, por lo tanto, conseguir una más eficiente regeneración del filtro. El posicionamiento cercano al motor permite que los gases de escape alcancen temperaturas de 350-500 °C. Además, los filtros de la nueva generación se recubren con una capa de platino en los canales de modo que los gases que pasan a través de las paredes porosas del filtro aumentan la temperatura en el filtro y las partículas pueden ser quemadas y de este modo limpiar el filtro. Como las condiciones de conducción no son siempre éstas hay que tener en cuenta otras formas de regeneración.

- La regeneración activa. El método más clásico y extendido, que se basa en la combustión del hollín para dar dióxido de carbono mediante el aumento de la temperatura de los gases de escape a la entrada del filtro. Al circular por ciudad a baja carga del motor, las temperaturas de los gases de escape son demasiado bajas como para poder practicar un ciclo de regeneración pasiva. Dado que no es posible degradar las partículas de hollín se produce una saturación de hollín en el filtro, como se observa en la Figura 2. La unidad de control del motor puede detectar el nivel de saturación del filtro de partículas a base de analizar las señales procedentes del medidor de la masa de aire, de los sensores de temperatura antes y después del filtro de partículas, así como del sensor de presión para los gases de escape (Figura 3). Si la saturación de hollín ha alcanzado un límite específico, la gestión del motor pone en vigor un ciclo de regeneración activa en el que se consigue el aumento de temperatura a través de:

Introducción y Objetivos

- Desactivar la recirculación de gases de escape con objeto de aumentar la temperatura de la combustión.
- Un ciclo de postinyección de combustible previo al filtro para subir la temperatura de los gases de escape
- Se regula la alimentación del aire de admisión a través de la válvula de mariposa eléctrica
- Se adapta la presión de sobrealimentación para que el par de giro del motor no se altere de forma perceptible para el conductor durante el ciclo de regeneración.

Es un proceso automático de una duración, por lo general, de diez minutos que pasa desapercibido para el conductor. Es común en los automóviles de procedencia alemana y Renault.

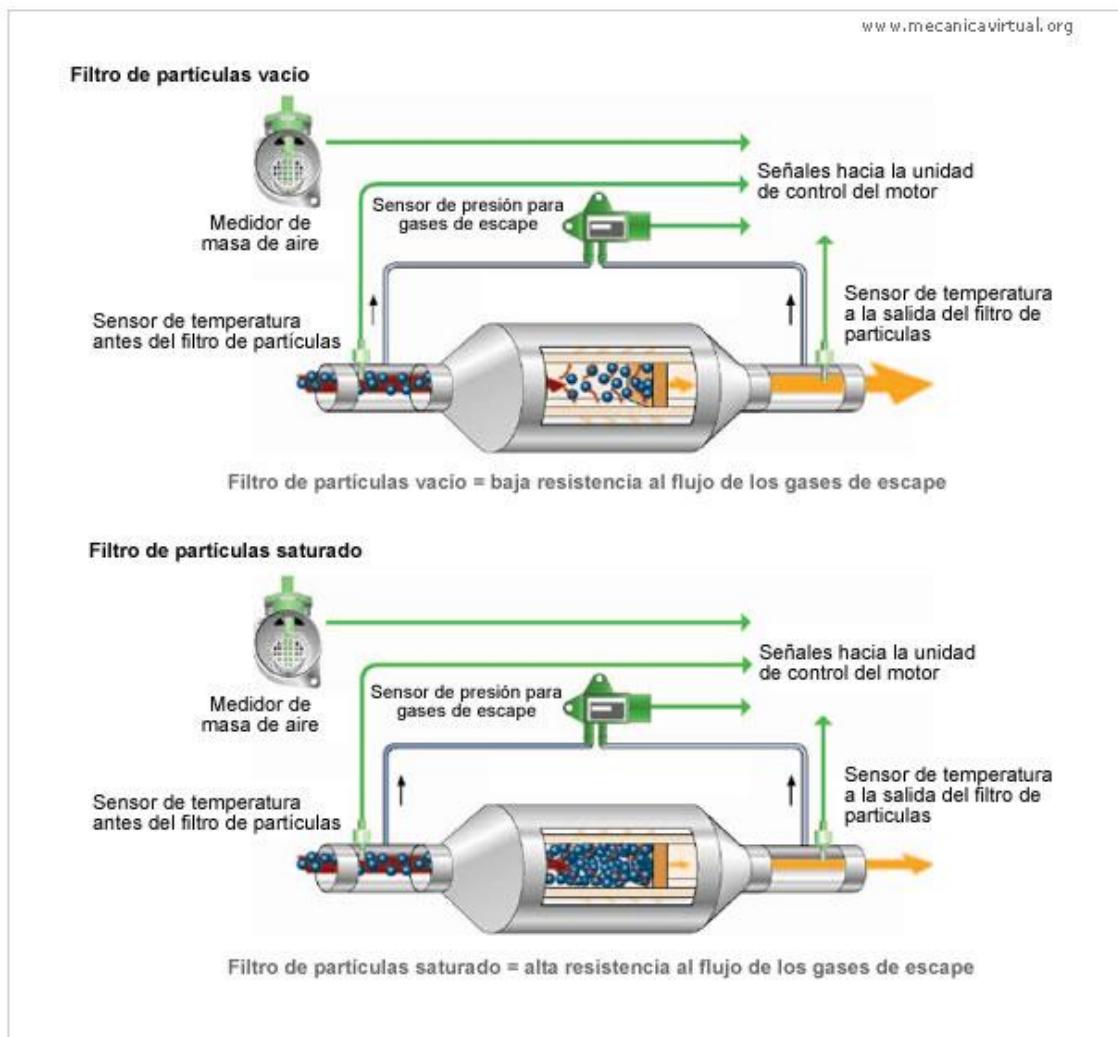


Figura 2. Funcionamiento de un filtro de partículas [www.aficionadosalamecánica.com]

Introducción y Objetivos

Existe otra forma de llevar a cabo la regeneración activa, es la regeneración con aditivo (cerina). El aditivo se mezcla con el combustible con el objetivo de disminuir el umbral de combustión del hollín, es decir, aumentar su reactividad a temperaturas inferiores a las que se produciría la combustión sin aditivos.

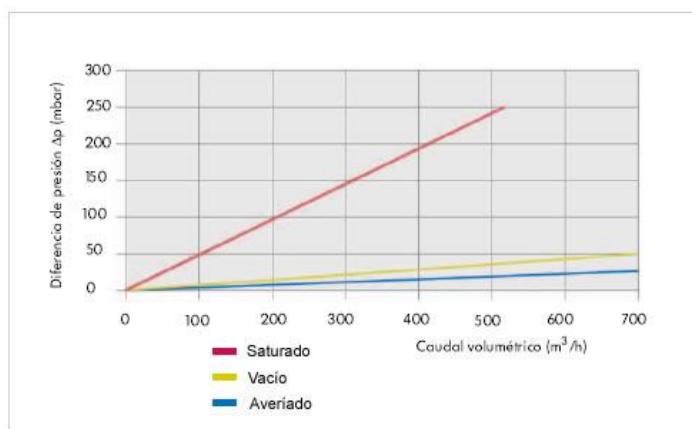


Figura 3. Diferencia de presión frente a caudal volumétrico de un FAP [www.aficionadosalamecánica.com]

No todo son ventajas con este sistema, la problemática del filtro antipartículas diesel aparece cuando se realizan trayectos cortos, normalmente cuando el uso en ciudad es mayoritario. Si el vehículo se encuentra sometido continuamente a trayectos breves no es posible elevar las temperaturas de los gases de escape al valor necesario, por lo tanto la regeneración no puede llevarse a cabo de forma completa. Es entonces cuando los ciclos de regeneración posteriores, con cargas excesivas de hollín en el filtro pueden llevar a temperaturas asimismo excesivas a raíz de la combustión del hollín y pueden provocar daños en el filtro de partículas. O bien el filtro se puede obstruir a raíz de una saturación excesiva. Este bloqueo del filtro puede conducir a la parada del motor.

Para evitar estos casos, a partir de un límite específico de la saturación del filtro o a partir de una cantidad específica de ciclos de regeneración sin éxito se procede a activar el testigo luminoso para filtro de partículas diesel en el cuadro de instrumentos. Con ello se avisa al conductor a que conduzca por corto tiempo a una velocidad superior, con objeto de aumentar la temperatura necesaria de los gases de escape para poder regenerar el filtro de partículas diesel.

Por otro lado, desde un punto de vista de la tecnología es necesario progresar en el desarrollo de filtros anti-partículas y condiciones de operación del motor cada vez más efectivos para minimizar la emisión de hollín y los problemas asociados al uso de estos equipos. En este contexto, el presente trabajo aborda un estudio de la reactividad del hollín formado a partir de diferentes combustibles y diferentes modos de operación del motor, estudio necesario para poder evaluar las mejores condiciones de operación en un filtro diésel anti-partículas con el objeto de minimizar la emisión de hollín.

1.2.1. Caracterización de las muestras de hollín

La composición exacta del hollín y las características del mismo dependen principalmente de las propiedades y el tipo de combustible quemado además de las condiciones de operación del motor. El hollín se forma básicamente por productos parcialmente quemados procedentes del combustible. Estos son principalmente hidrocarburos de cadena corta no saturados como el acetileno C_2H_2 , etileno C_2H_4 y propargil C_3H_3 , considerados como especies que llevan a la formación de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), los cuales son precursores de hollín [Flynn y cols, 1999].

Cuanto mayor es la relación carbono/hidrógeno en un combustible, mayor tendencia a formar hollín posee. Algo parecido ocurre con el oxígeno, con un incremento de oxígeno en la composición del combustible disminuyen las emisiones de materia particulada [Esarte, 2011].

El motor va a influenciar a la caracterización del hollín según se produzca la combustión del combustible en su interior. Está influenciado por operaciones como la alimentación del aire, la inyección o la propagación de la llama. La calidad de la combustión depende de la mezcla combustible-aire.

La caracterización del hollín va a influir fuertemente en su reactividad y por lo tanto en la capacidad del mismo para ser consumido en el filtro de partículas y minimizar su escape a la atmósfera.

En el presente trabajo se analizan 12 tipos diferentes de hollines procedentes de 4 tipos de combustibles sometidos a 3 modos de operación cada uno.

Los hollines recién citados con los que se opera en este estudio han sido generados por el Grupo de Combustiones y Motores en la Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real. Para ello fue requerido el uso de un motor Nissan (modelo M1D) de cuatro cilindros y cuatro tiempos, turboalimentado, con *intercooler*, 2.0 L. El motor fue acoplado a un freno eléctrico asíncrono (Schenck Dynas III Li 250).

En el Anexo I se detallan los diferentes tipos de combustible y los modos de operación empleados para la formación de los hollines.

A continuación se presentan de forma resumida los diferentes tipos de combustible empleados para la formación de los hollines.

Introducción y Objetivos

Se han utilizado cuatro tipos de combustibles diferentes. Estos son: biodiésel, diésel , GTL (*Gas-to-Liquid*) y HVO (Hidrobiodiesel). Siendo el diésel el combustible utilizado actualmente se quiere comparar la reactividad del hollín diésel con la de hollín generado a partir de combustibles alternativos como son el biodiésel, el GTL y el HVO. Todos estos combustibles alternativos presentan características excepcionales para ser utilizado como carburante en los motores diésel, siendo totalmente compatibles con el gasóleo convencional.

-Diésel. Mezcla compleja de hidrocarburos parafínicos, cicloparafinas, aromáticos y olefinas, con predominio de un número de átomos de carbono en el intervalo C9 a C25. Se utiliza como combustible de referencia para la comparación con los combustibles alternativos.

-Biodiésel. El biodiésel (biocombustible) es un líquido que se obtiene a partir de lípidos naturales como aceites vegetales o grasas animales, con o sin uso previo, mediante procesos industriales de esterificación y transesterificación. El biodiésel puede mezclarse con gasóleo procedente del refino de petróleo en diferentes cantidades [Giraldo y cols, 2009].

-GTL (*Gas-to-Liquid*). Se obtiene a partir de un proceso de refinado para convertir el gas natural, generalmente, en hidrocarburos de cadena larga, como gasolina o diésel. Se genera mediante el proceso de Fischer-Tropsch a baja temperatura.

-HVO (Hidrobiodiésel). Es un biocarburante obtenido mediante hidrogenación catalítica de aceites y grasas de origen vegetal y animal. Las ventajas de este combustible frente al biodiésel es el aumento del número de cetano y mejor estabilidad a la oxidación. Se obtiene mediante el proceso de hidrogenación; la ruptura de la molécula de lípido se realiza mediante el hidrógeno [Lapuerta y cols, 2014].

Como se ha comentado anteriormente el tipo de combustible no es el único parámetro responsable de las características del hollín. Se describen a continuación los modos de operación del motor utilizados para la formación de hollines.

-Modo de funcionamiento urbano (U9). Es un modelo representativo de los vehículos ligeros en condiciones urbanas de conducción. Este modo de operación se caracteriza por una baja temperatura de gases de escape, una carga baja y una alta relación de gases de escape recirculados (EGR).

-Post inyección de O₂ (PO₂). Esta variación sobre el modo de funcionamiento urbano consiste en introducir otra inyección de oxígeno a parte de la principal con el fin de reducir la cantidad de materia particulada producida, ya que se quema una mayor proporción de combustible, además de mejorar la eficiencia de las etapas posteriores a la combustión en el coche.

-Aumento de la presión de inyección (Pin). Un factor muy importante que interviene en la combustión es la presión de inyección del combustible. A una mayor presión las partículas de combustible serán de menor tamaño y por tanto habrá más superficie de contacto entre ellas y el aire produciéndose una mayor combustión del combustible en menos tiempo. La presión de inyección en este modo ha sido incrementada un 10% sobre el modo urbano.

1.2 Objetivos

Este trabajo tiene como objetivo principal el estudio de la interacción de diferentes tipos de hollín con oxígeno, en lo que a reactividad se refiere y bajo condiciones de laboratorio bien controladas. El objetivo último de aplicabilidad del estudio es contribuir a minimizar la cantidad de hollín que se acumula en el filtro antipartículas diésel (DPF), que se genera previamente en el motor del coche.

Específicamente, se pretende evaluar la influencia de: i) combustible, ii) modo de operación del motor sobre la reactividad del hollín generado, y iii) temperatura de operación del filtro anti-partículas.

La realización del estudio de reactividad se ha llevado a cabo con muestras de hollín generadas en un banco de motores de la Universidad de Castilla La-Mancha. Se han analizado 12 muestras diferentes. La variedad se ha conseguido obteniendo los hollines de cuatro combustibles (biodiésel, diésel, GTL y HVO) y con tres modos de operación del motor para cada tipo de combustible (modo urbano, modo de mayor presión de inyección y modo de post inyección de O₂). Por lo tanto, se puede examinar la influencia del tipo de combustible o modo de operación del motor que genera un hollín más reactivo, y por tanto con mayor capacidad para ser consumido en el DPF.

Para alcanzar los objetivos propuestos, en primer lugar se realiza un estudio experimental en el laboratorio en las condiciones típicas a las que está sometido un filtro antipartículas diesel (5% O₂ en N₂ y a 500°C y a 600°C para observar la influencia de la temperatura en la oxidación). Posteriormente, se procede a evaluar los datos obtenidos en el estudio experimental con el análisis cinético de la interacción de hollín con O₂ mediante la utilización de las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química.

2. ANTECEDENTES

2.1 Formación de hollín

Se conoce como hollín a la materia particulada formada durante la combustión de combustibles carbonosos bajo condiciones subestequiométricas, en el caso del hollín de diésel en condiciones de mezcla pobre [Stanmore y cols, 2001].

El hollín es un producto indeseable en la combustión por diversas razones. Es muestra de ineficiencia del proceso de combustión, y conlleva a problemas medioambientales debido a que los centros activos del hollín favorecen reacciones como la formación de ozono a partir de HNO_3 y NO_2 a nivel troposférico o la descomposición del ozono estratosférico [Weia y cols, 2001].

No solo produce problemas medioambientales, el hollín también afecta a la salud humana. Diversos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que se pueden encontrar adsorbidos en su superficie han sido catalogados como mutagénicos o cancerígenos. Las partículas de hollín, que mayoritariamente provienen de los motores diésel de los coches, pueden transportar en su superficie alérgenos como el polen que facilitan su llegada hasta los pulmones, incrementando el riesgo de sufrir alergias [Matschulat y cols, 2006].

El hollín también es problemático para el funcionamiento de los sistemas en los que se forma, produciendo ensuciamiento de los mismos. Estas partículas tienden a acumularse en los aceites, disminuyendo su poder de lubricación además de resultar abrasivo para tuberías y dispositivos por los que pasa debido a su dureza [Antuscha y cols, 2010].

La formación de hollín es un proceso complejo. Todavía no se conoce con total claridad cómo se forma la materia particulada ni sus precursores a pesar de todos los estudios publicados en este campo. Lo que la mayoría de estudios tienen en común es una serie de pasos que se llevan a cabo hasta la formación del hollín [Richter y Howard, 2000].

Tree y Svensson (2007) proponen cuatro pasos para la formación de hollín (Figura 4):

- Iniciación con precursores.
- Nucleación de moléculas pesadas a favor de la formación de partículas.
- Crecimiento superficial de una partícula por adsorción de moléculas en fase gaseosa.
- Coagulación a través de colisiones partícula-partícula (aglomeración)

Antecedentes

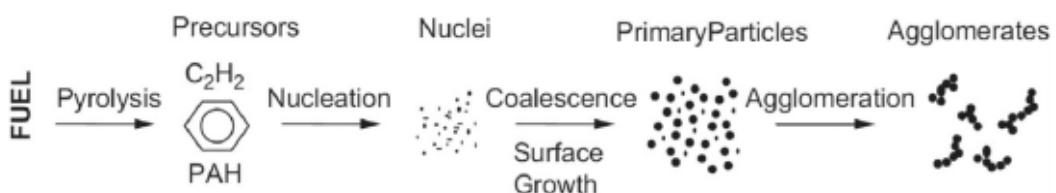


Figura 4. Pasos de la formación de hollín (Tree y Svensson, 2007)

Se conoce como precursores a las especies que comienzan la formación de hollín. El origen de esta formación es poco conocido debido al pequeño tamaño de las partículas emergentes (1 nm de diámetro aproximadamente) lo que conlleva a estudios experimentales realmente difíciles. El acetileno ha sido identificado por Glassman (1989) y posteriormente confirmado por Richter y Howard (2000) como uno de los precursores de hollín más importantes en la combustión de diésel. Frenklach y Wang (1994) propusieron que la adición de moléculas de acetileno implica la formación de los primeros anillos aromáticos siendo las moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) importantes precursores en la formación de hollín.

La nucleación es el origen de las primeras partículas a partir de moléculas de hidrocarburos aromáticos policíclicos pesadas con el paso del tiempo [Omidvarborna y cols, 2015].

El crecimiento superficial es el mecanismo a través del cual la superficie de las partículas de hollín crece por adición de especies gaseosas como los anteriormente mencionados acetileno y PAH (moléculas y radicales). No existe una clara distinción entre el final de la nucleación y el comienzo del crecimiento superficial, se pueden considerar procesos concurrentes [Omidvarborna y cols, 2015].

Finalmente se conoce a la aglomeración como una combinación de dos o más partículas para formar una partícula más grande. Las colisiones entre partículas durante el proceso de crecimiento superficial incrementa el tamaño medio de partícula y disminuye el número de partículas [Omidvarborna y cols, 2015]. En la Figura 5 se muestra la transformación de combustible a hollín.

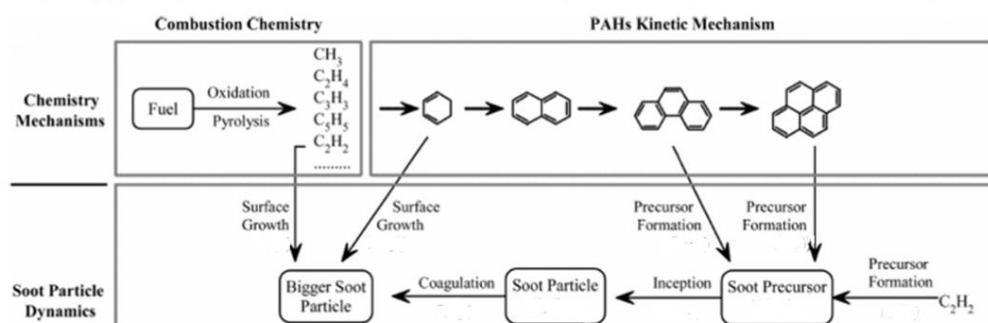


Figura 5. Fases de la transformación de combustible a hollín [Omidvarborna y cols, 2015].

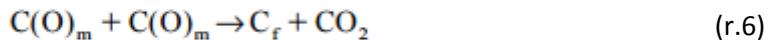
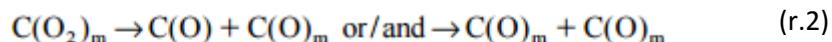
2.2 Interacción de hollín con oxígeno

De manera simultánea a la formación de hollín se produce la oxidación del mismo. La oxidación es un proceso de conversión de un carbono o hidrocarburo en productos de la combustión como CO, CO₂ y H₂O.

Tiene lugar en la superficie del hollín y ocurre durante todas las fases de formación del hollín, desde la pirólisis hasta la aglomeración. Fenimore y Jones (1969) fueron los primeros en descubrir la importancia del OH para la oxidación del hollín. Según Nagle y Strickland-Constable (1962), una condición necesaria para que la oxidación se produzca es que las temperaturas en la llama deben ser superiores a los 1100 K. Si no se alcanza esa temperatura se produce un bloqueo térmico y las partículas formadas ya no se oxidan.

La acción de los oxidantes O₂, H₂O, CO₂, OH, y O engloba al menos dos pasos: i) un átomo de oxígeno es transferido desde el gas hasta el sólido y ii) el sólido es descompuesto y se pierde un átomo de carbono de la superficie. El parámetro dominante es la presencia de oxígeno y depende del oxidante. El oxígeno molecular da lugar a una superficie altamente reactiva a bajas temperaturas. La oxidación del hollín es una de las alternativas planteadas para reducir su emisión al medio ambiente. [Stanmore y cols, 2001]

A continuación se muestra el esquema de reacciones propuesto por Marsh y Kuo (1989) para la interacción de materiales carbonosos (incluyendo el hollín) con O₂.



Antecedentes

En 1991 Walker y cols. propusieron otra forma más simplificada de interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno:



La interacción entre el sólido carbonoso y el oxígeno viene definida por los siguientes procesos:

- Adsorción del oxígeno en la superficie del sólido.
- Formación de complejos en la superficie del sólido: C(O), C(2O) y C(O₂).
- Formación de los productos (CO, CO₂).
- Desorción de los productos desde el sólido.

Neeft y cols. en 1996 estudiaron la cinética de la oxidación de hollín Printex U. Uno de los parámetros a tener en cuenta en la combustión de hollín es la proporción CO₂/CO. La proporción CO₂/CO depende de la temperatura de operación y de la presencia de agua. Las conclusiones obtenidas fueron que a una mayor presencia de agua se producía un incremento de la proporción CO₂/CO, mientras que para a mayores temperaturas la proporción CO₂/CO disminuía.

Gracias a investigaciones fundamentales como éstas se progresó en el conocimiento, por ejemplo, del proceso de oxidación de combustible, de su tendencia para la formación de hollín y/o de la capacidad del mismo para oxidarse. De esta forma se facilitan investigaciones posteriores como la que se presenta en el presente trabajo para ayudar a solucionar problemas de actualidad.

3. METODOLOGÍA

Se pasa a describir la instalación experimental utilizada para llevar a cabo los estudios de reactividad y el experimento en sí detallado.

3.1 Instalación experimental

El estudio experimental de la reactividad de las distintas muestras de hollín con oxígeno se ha realizado en una instalación experimental del laboratorio de Reacciones en Combustión ubicado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

La composición de esta instalación experimental se puede dividir en tres partes principales: un sistema de alimentación de gases, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases. La Figura 6 muestra un esquema de la instalación experimental utilizada.

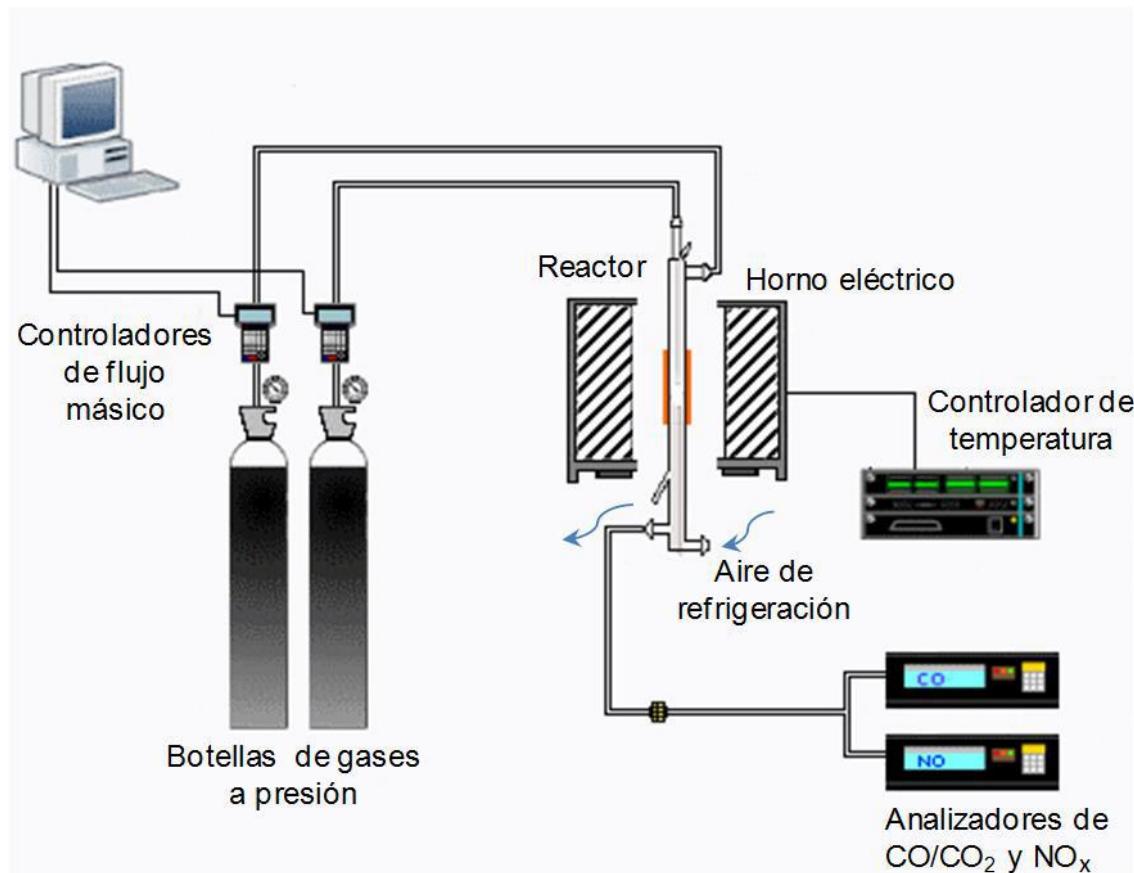


Figura 6. Esquema de la instalación utilizada para la interacción hollín- O_2

A continuación se muestra una breve descripción de estos tres sistemas. La instalación explicada de forma detallada con los componentes de cada sistema se puede consultar en el Anexo II.

-Sistema de alimentación. Compuesto principalmente por botellas de gases a presión, líneas que transportan los gases, controladores de flujo másico y medidor de caudal.

-Sistema de reacción. Consta de un horno programable con controlador de temperatura y un reactor de cuarzo de lecho fijo refrigerado por aire.

-Sistema de análisis de gases. Incluye un analizador IR en continuo de CO/CO₂ cuyos datos serán procesados por un programa informático y almacenados en un ordenador.

Antes de comenzar la experimentación con los 12 tipos de hollines comentados se llevaron a cabo unos experimentos con el tipo de hollín Printex-U (ampliamente caracterizado en un estudio anterior del grupo de investigación [Arnal, 2014]) con el fin de determinar las condiciones de operación y obtener habilidades y manejabilidad con los componentes de la instalación.

Debido a que la temperatura en los filtros de partículas oscila entre 350 y 500°C y que reactividad del hollín es dependiente de la temperatura de operación se realizaron los experimentos a 500°C para adaptarlo a la realidad y para que el posterior análisis se moviera entre valores más altos de reactividad. Además, al final de cada experimento a 500°C, se aumentaba la temperatura hasta 600°C para observar si la cantidad de hollín que aún no había reaccionado (a 500°C) podía reaccionar a 600°C y analizar la reacción hollín-O₂ en las nuevas condiciones.

3.1.1 Descripción de un experimento

Todos los experimentos de interacción de hollín con O₂ se han realizado siguiendo el mismo procedimiento, independientemente del hollín a utilizar.

Se ha trabajado con un caudal constante de 1000 ml N/min que dependiendo de las condiciones del laboratorio, temperatura y presión, podrá variar según la ecuación Ec.1

$$Q' = Q \times \frac{T'}{T} \times \frac{P}{P'} \quad (\text{Ec.1})$$

Metodología

Siendo: Q' el caudal de trabajo (ml/min) en condiciones reales (a la temperatura y presión del laboratorio), Q el caudal de trabajo en condiciones normales (1000 ml N/min) T y P la temperatura (K) y la presión (mmHg), respectivamente, en valores de condiciones normales (273 K y 760 mmHg) y T' y P' los valores de temperatura (K) y presión (mmHg), respectivamente, del laboratorio.

La concentración de oxígeno en la corriente total para llevar a cabo el experimento ha sido de un 5% en volumen. Por lo que, obteniendo el oxígeno de una bombona con una concentración de 8.01% de O_2 en N_2 tenemos que complementar esa corriente con otra de nitrógeno hasta obtener el caudal total de trabajo (1000 ml N/min).

Antes de empezar cada experimento se procede a calibrar el analizador de CO/ CO_2 . Para ellos se hace pasar una corriente de nitrógeno por la purga. Es muy importante ajustar bien a cero los valores de CO y CO_2 ya que una mala calibración puede llevar a valores erróneos en el posterior tratamiento de los datos recogidos por el analizador cuando se produce la reacción.

Posteriormente necesitamos medir los caudales de nitrógeno y oxígeno en nitrógeno para que sean los determinados en cada experimento y conectarlos al reactor por diferentes líneas. Esto se realiza con los controladores de flujo másico para mantener un flujo constante de gas durante todo el experimento, y un burbujeímetro (flujómetro), para comprobar el flujo de cada gas antes de comenzar el experimento.

Una vez que los caudales están ajustados y el analizador calibrado se procede a preparar el sistema de reacción. En primer lugar se introducen 150 mg de lana de cuarzo en el reactor (Figura 7), la cual actúa como lecho, posteriormente se depositan sobre este lecho 200 mg de arena de sílice y finalmente una mezcla de 150 mg de arena con el hollín a analizar (aproximadamente 5 mg). La arena de sílice sirve para evitar la adhesión o aglomeración del hollín en las paredes del reactor.

De esta forma, se trata de un sistema de reacción discontinuo para el sólido (se parte de una cantidad inicial de hollín determinada que se va consumiendo a lo largo del experimento) y continuo para los gases de reacción (se trabaja con un flujo total de gases alimentados continuo y constante durante todo el experimento).



Figura 7. Reactor de lecho fijo de cuarzo

Metodología

Cuando se tiene el reactor listo se introduce en el horno, ajustando la posición para tanto la parte superior como la inferior se encuentren fuera del horno y así conectarles las líneas de entrada y de escape. La unión del reactor con los inyectores de las líneas se realiza mediante grasa de grafito resistente a altas temperaturas para minimizar el contacto entre piezas y evitar una posible fractura. Para aportar una mayor estabilidad se fija la unión mediante unas pinzas. En la zona de reacción se coloca un termopar tipo K para controlar en todo momento la temperatura en el lecho.

El análisis de reactividad de una muestra de hollín se divide en dos experimentos: uno a 500°C y otro a 600°C. Es la misma muestra que se introduce primeramente para el experimento a 500°C la que posteriormente será analizada a 600°C con la cantidad de hollín que no haya reaccionado a la menor temperatura.

Se necesita una fase de calentamiento para llegar a estas temperaturas. Durante ambos calentamientos se introducirá en el reactor una corriente de 1000 ml N/min de nitrógeno dado que es un gas inerte en estas condiciones de operación. El horno aumenta la temperatura con una rampa de 10°C/min previamente programada hasta los 500°C. En este momento se cambia la línea de entrada al reactor a la corriente de oxígeno en nitrógeno (5 % O₂), y comienza entonces la reacción.

El programa informático toma cada 10 segundos los datos de concentración de CO y CO₂ presentes en la corriente de salida del reactor. Cuando los valores de CO/CO₂ son menores a 10 ppm se concluye el primer experimento.

Seguidamente, se vuelve a cambiar la línea para que entre al reactor la corriente de nitrógeno y se pasa al calentamiento. El programa sigue teniendo una rampa de 10°C/min, ahora con un final de 600°C. Llegado a este límite se pasa de nuevo la corriente con oxígeno (5 % de O₂) y se guardan los datos hasta llegar a las 10 ppm de CO/CO₂ previamente comentadas.

El experimento completo habrá llegado a su fin pero no hay que olvidar dejar todos los equipos, líneas y bombonas en las condiciones adecuadas para volver a realizar otro experimento: cerrar líneas y manorreductores de las botellas de gases a presión, cerrar campanas de extracción, apagar la bomba del analizador, etc.

Metodología

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se realiza el análisis de los resultados obtenidos en el estudio de interacción hollín-O₂. Se comparan los resultados obtenidos para cada hollín en función del combustible de partida y el modo de operación del motor utilizado durante su formación.

Los experimentos se han llevado a cabo con una corriente oxígeno-nitrógeno de 1000 ml N/min, con una concentración de 5% de O₂ en volumen. El estudio de reactividad de cada hollín se ha realizado a 500°C y a 600°C.

Se detallan en la Tabla 2, de modo simplificado, los distintos tipos de hollines utilizados en el desarrollo de este trabajo (Apartado 1.2.1).

Tabla 2. Condiciones experimentales para la interacción hollín-O₂

Temperatura				
Tipo de hollín	Biodiesel	Aumento de presión de inyección (P _{IN})	Exp.1	Exp.2
	Post inyección de oxígeno (P _{O₂})	Exp.3	Exp.4	
	Modo urbano (U9)	Exp.5	Exp.6	
	Diesel	Aumento de presión de inyección (P _{IN})	Exp.7	Exp.8
	Post inyección de oxígeno (P _{O₂})	Exp.9	Exp.10	
	Modo urbano (U9)	Exp.11	Exp.12	
	GTL	Aumento de presión de inyección (P _{IN})	Exp.13	Exp.14
	Post inyección de oxígeno (P _{O₂})	Exp.15	Exp.16	
	Modo urbano (U9)	Exp.17	Exp.18	
	HVO	Aumento de presión de inyección (P _{IN})	Exp.19	Exp.20
	Post inyección de oxígeno (P _{O₂})	Exp.21	Exp.22	
	Modo urbano (U9)	Exp.23	Exp.24	
Peso de hollín	Aproximadamente 5 mg(*)			

(*)Cabe destacar que no todos los experimentos han sido realizados con exactamente 5 mg de hollín. Ha dependido de la cantidad de hollín de la que se disponía.

4.1 Interacción hollín-O₂

Teniendo en cuenta los antecedentes previamente mostrados (Apartado 2.2) y en concreto el hecho de que el CO y CO₂ son los productos mayoritarios de la interacción hollín-O₂ y que la proporción CO/CO₂ depende tanto del tipo del hollín como de la temperatura [Gilot y cols, 1993], a continuación se procede a evaluar su concentración

Resultados y Discusión

en función de la evolución temporal en las Figuras 8 a 11. No obstante, posteriormente se realizará un estudio cinético de la interacción hollín-oxígeno que nos permitirá cuantificar mediante un parámetro la reactividad de los diversos hollines.

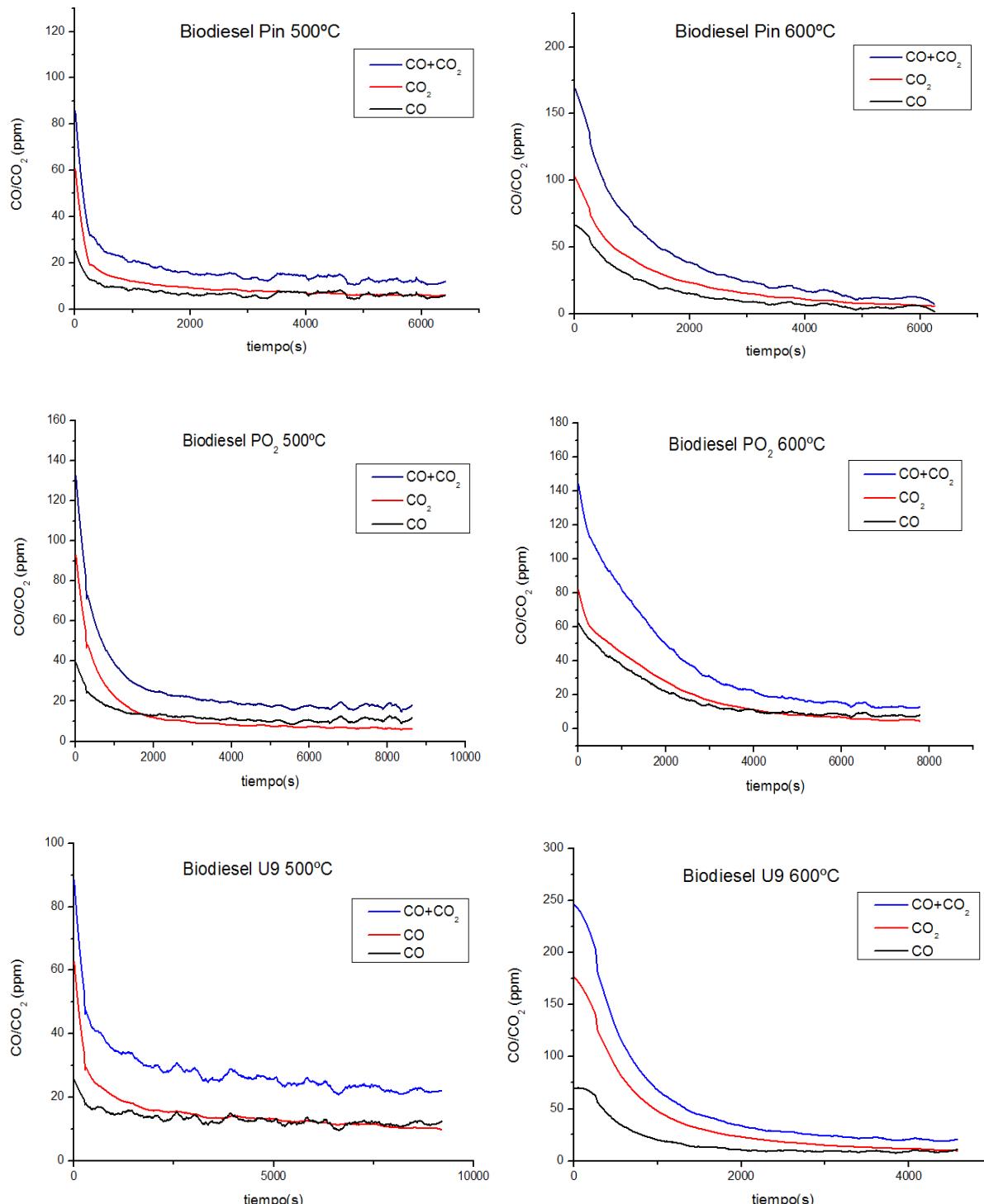


Figura 8. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de Bodiésel con O₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO₂, c) U9. Experimentos 1-6 en Tabla 2

Resultados y Discusión

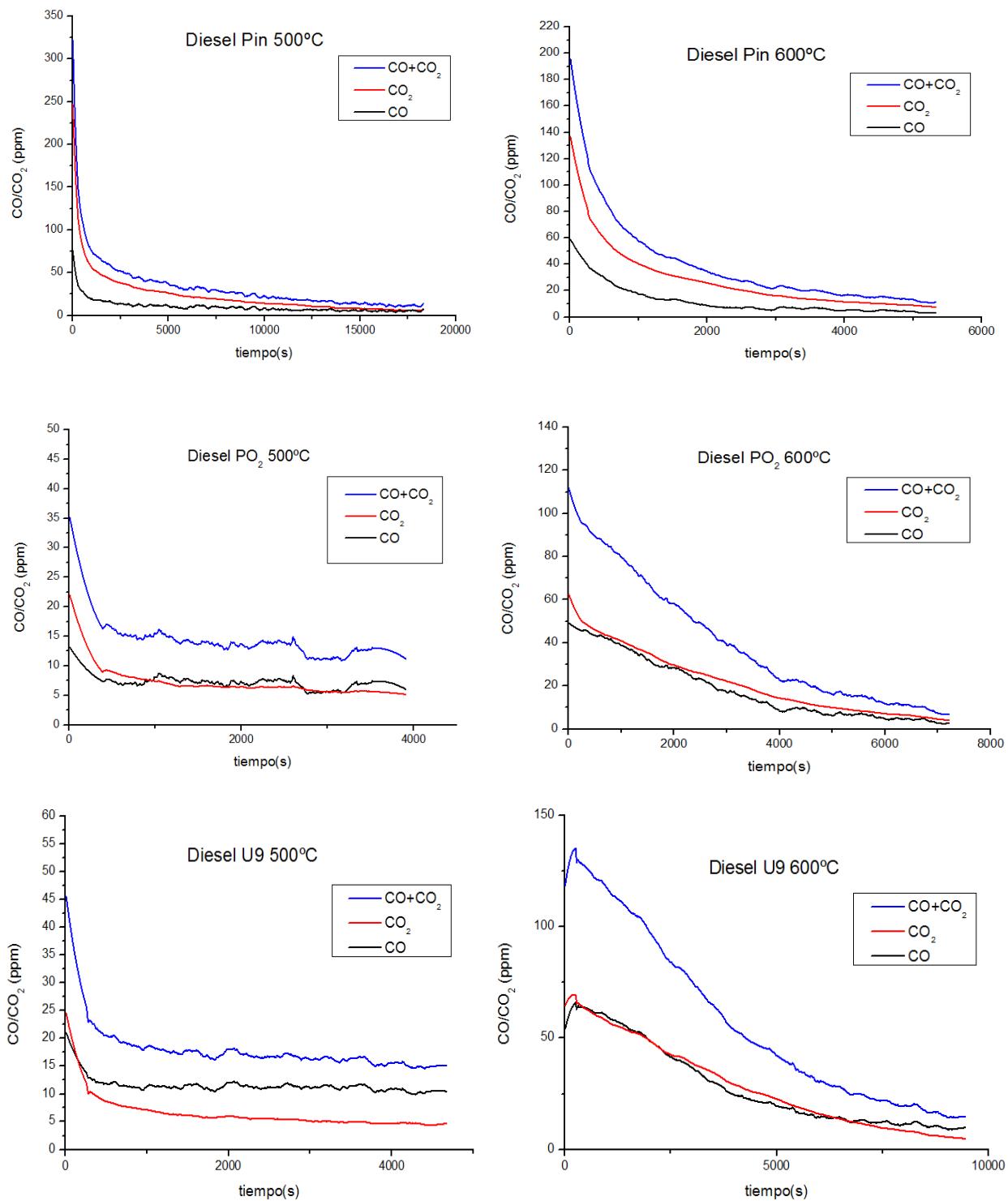


Figura 9. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de diésel con O₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO₂, c) U9. Experimentos 7-12 en Tabla 2

Resultados y Discusión

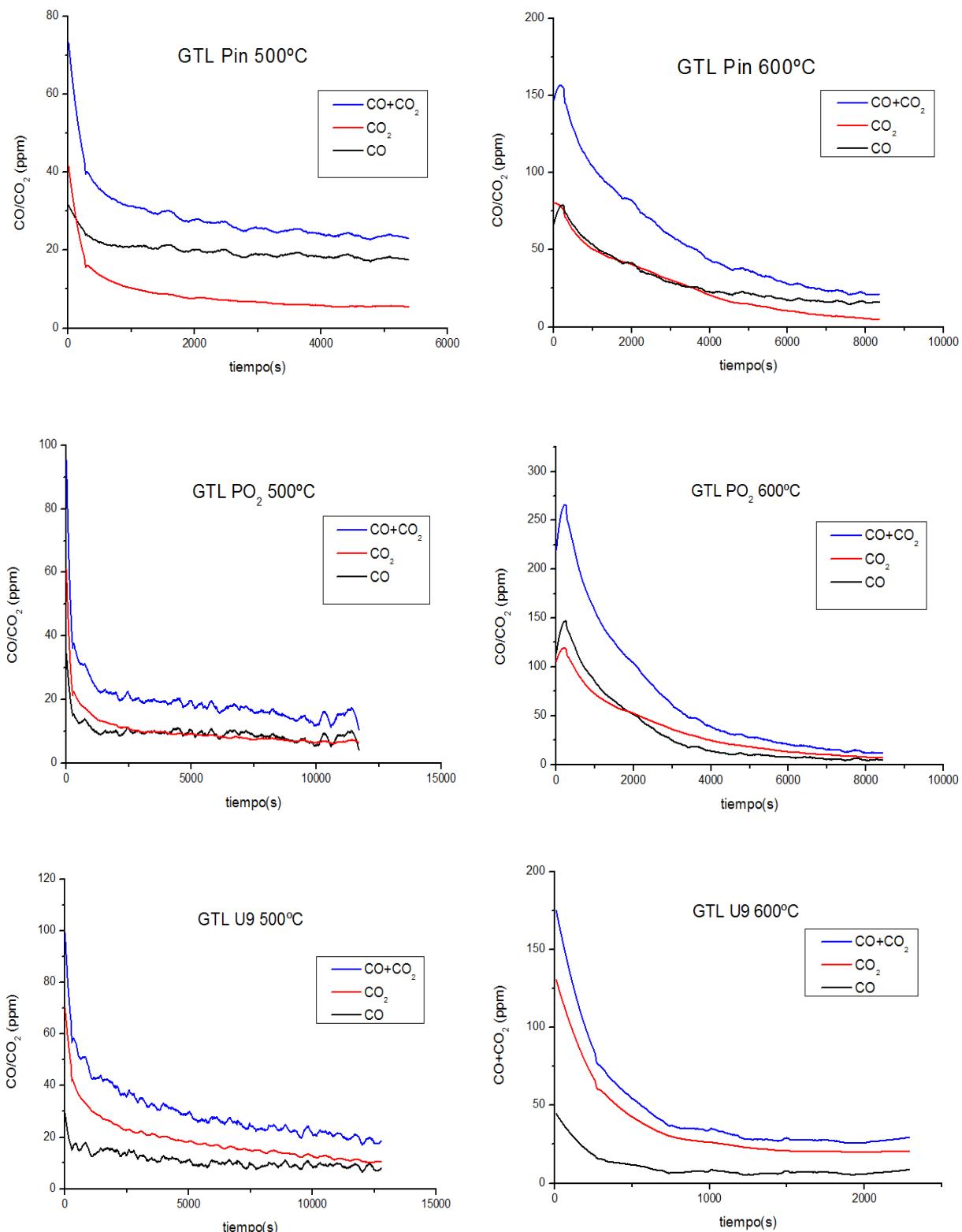


Figura 10. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de GTL con O₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO₂, c) U9. Experimentos 13-18 en Tabla 2

Resultados y Discusión

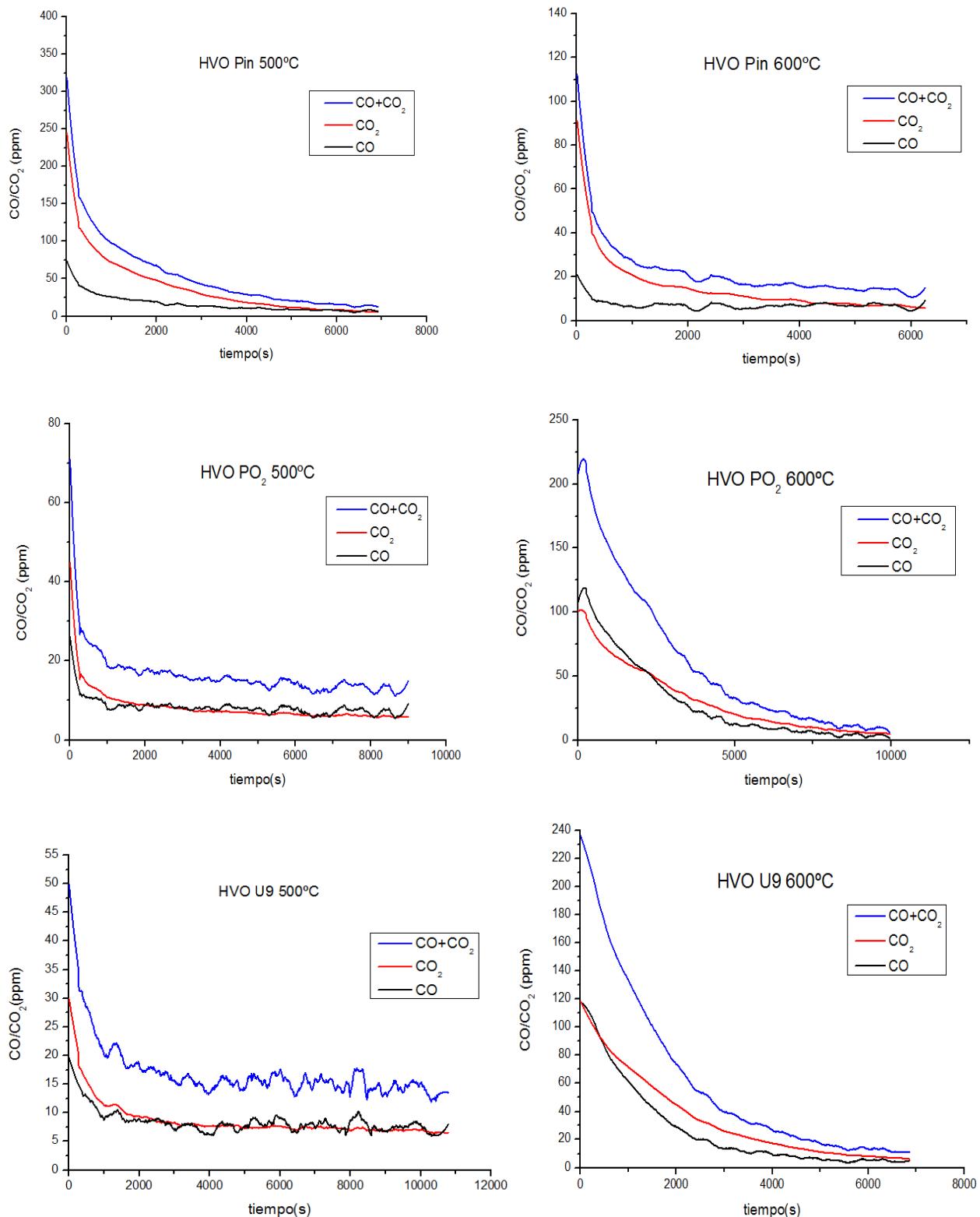


Figura 11. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Resultados de la interacción del hollín de HVO con O₂ a 500 y 600 °C. Modos de operación del motor: a) Pin, b) PO₂, c) U9. Experimentos 19-24 en Tabla 2

Resultados y Discusión

Observando de forma general las gráficas de las concentraciones de CO y CO₂ en función del tiempo se distinguen dos tendencias diferentes. La primera se observa en los experimentos llevados a cabo a 500°C en los que se produce un rápido descenso de la concentración de CO y CO₂ en los primeros instantes de tiempo reflejado en la pendiente de la recta y posteriormente una tendencia más constante en la que la concentración disminuye lentamente. La segunda tendencia se da en los experimentos realizados a 600°C donde no se obtiene un descenso tan brusco de las concentraciones de CO y CO₂ en los primeros instantes. Se observa una caída más progresiva y una pendiente menor al caso anterior.

Los valores máximos de las concentraciones de CO y CO₂ se producen en el instante inicial de cada experimento siendo, de forma general, significativamente mayores en los experimentos llevados a cabo a 600°C frente a los de 500°C.

A continuación se procede a detallar las diferencias que generan los distintos modos de operación para los diversos combustibles en los experimentos a 500°C y a 600°C. En primer lugar, se abordan con los resultados de la interacción hollín-O₂ a 500 °C.

Para el hollín generado a partir de biodiesel, Figura 8, es posible ver cómo para el modo de post inyección de oxígeno (PO₂) las concentraciones de CO y CO₂ iniciales son mayores a las del resto de modos de operación, Pin y U9. Los valores obtenidos en los primeros instantes son [CO₂]=93 ppm y [CO]=39 ppm para el modo post inyección de oxígeno mientras que [CO₂]=60 ppm y [CO]=25 ppm para una mayor presión de inyección y [CO₂]=63 ppm y [CO]= 25 ppm para el modo urbano.

En el hollín generado a partir del combustible GTL, (Figura 10) los valores máximos de concentraciones de CO y CO₂ se tienen en el modo de operación urbano [CO₂]=70 ppm y [CO]= 29 ppm. Donde sí se observa un comportamiento muy similar es en el hollín generado a partir de diésel (Figura 9), y el generado a partir de HVO (Figura 11) en los cuales los máximo de concentración, prácticamente iguales, se dan para una mayor presión de inyección [CO₂]=246 ppm y [CO]=75 ppm y [CO₂]=245 ppm y [CO]=74 ppm respectivamente, siendo estos valores muy superiores a los obtenidos para la post inyección de oxígeno y para el modo urbano.

En el caso de los estudios de reactividad realizados a 600°C el hollín con mayor concentración de CO y CO₂ en los primeros instantes de la reacción es el que proviene del combustible GTL para el modo post inyección de oxígeno, Figura 10b, teniendo unos valores máximos de [CO₂]=120 ppm y [CO]= 147 ppm. Los resultados mostrados por este hollín representan una clara excepción a la tendencia anteriormente comentada de que los máximos de concentración de CO y CO₂ son superiores en el caso de los experimentos llevados a 500°C frente a los de 600°C. En el caso del combustible HVO se podría decir que tiene un comportamiento similar al GTL para los modos de operación post inyección de oxígeno y modo urbano. El hollín generado a partir de

Resultados y Discusión

diésel es el hollín que presenta los valores más bajos de concentraciones máximas con diferencia del resto.

Debido a diversos factores, el conocimiento de la masa inicial de hollín introducido al reactor no es obvio a priori, a pesar de ser cuantificada minuciosamente con anterioridad a su depósito en el lecho del reactor. Se debe tener en cuenta la pérdida de carbono que se produce durante el calentamiento del hollín en atmósfera inerte hasta la temperatura de reacción, las pequeñas pérdidas de material que se producen al depositar la muestra en el interior del reactor y la variabilidad de la cantidad de hollín introducida en el reactor en cada experimento. Por ello a partir de las concentraciones de CO y CO₂ se puede determinar la masa de hollín introducido al reactor mediante la variación temporal de las mismas, asumiendo que el carbono se convierte exclusivamente en CO y CO₂.

Los moles de carbono depositados inicialmente en el reactor se pueden calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$C_{depositado} = \int_0^{\infty} (CO + CO_2) dt \cdot N_t \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ec. 2})$$

Siendo N_t el caudal molar de salida (mol/s)

$$N_t = \frac{Q \cdot P}{R_g \cdot T} = \frac{\frac{l}{\text{min}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \cdot 1 \text{ atm}}{0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{l}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 273 \text{ K}} = 7.44 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \quad (\text{Ec. 3})$$

A partir del carbono depositado en el reactor (Ec.2) se calcula el carbono reaccionado en cada instante:

$$C_{reaccionado} = \left(\int_0^{\infty} (CO + CO_2) dt \cdot N_t \cdot 10^{-6} \right) \cdot N_t \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ec. 4})$$

Relacionando los moles de carbono depositado con los moles de carbono reaccionado (Ec.2 y Ec.3) se obtienen los moles de carbono en cada instante en el reactor:

$$C_t = C_{depositado} - C_{reaccionado} \quad (\text{Ec. 5})$$

La masa de carbono en cada momento (W_c) se obtiene pasando de moles (Ec.5) a miligramos mediante el peso atómico del carbono:

$$W_c(\text{mg}) = C_t \cdot 12000 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Resultados y Discusión

En la Tabla 3 se muestran las masas iniciales de hollín determinadas a partir de la ecuación Ec. 6. La masa así determinada, se considera masa inicial de hollín teórica, y la masa real la introducida al reactor en cada experimento.

Tabla 3. Masa de hollín inicial en cada experimento (según Ec.6), masa de hollín total y masa inicialmente pesada para su depósito en el sistema de reacción.

Combustible	Modo de operación	Masa de hollín (500°C) (mg)	Masa de hollín (600°C) (mg)	Masa total de hollín (mg)	Masa de hollín pesada (mg)
Biodiésel	Pin	0.97	2.13	3.1	4.6
	PO ₂	1.99	2.60	4.59	4.7
	U9	2.32	2.25	4.57	5.1
Diésel	Pin	4.9	1.88	6.78	6.5
	PO ₂	0.51	2.55	3.06	4.9
	U9	0.75	4.83	5.58	6.3
GTL	Pin	1.37	4.19	5.56	5.7
	PO ₂	2.01	5.04	7.05	7.7
	U9	3.40	0.93	4.33	5.2
HVO	Pin	3.38	1.23	4.61	5.4
	PO ₂	1.33	5.32	6.65	5.9
	U9	1.64	3.72	5.36	5.5

Como ya se ha comentado, uno de las causas que pueden explicar las diferencias entre la masa de hollín inicialmente cuantificada y la masa de hollín teórica (determinada a partir de la ecuación Ec.6) es la posible existencia de compuestos aromáticos policíclicos que quedan adsorbidos en el hollín durante su formación. Por ejemplo, en el caso del hollín de biodiesel con aumento de la presión de inyección se puede observar que la masa de hollín calculado es significativamente inferior a la inicialmente cuantificada. En un estudio de bibliografía [Martin, 2015] en el que se utilizó el mismo hollín que el de este estudio, se observó un comportamiento similar al hacerlo interaccionar con NO₂: la masa de hollín determinada teóricamente era inferior a la cantidad de hollín introducida en el reactor. En dicho estudio se realizaron experimentos de termogravimetría (TGA) para diagnosticar si el hollín sufría una pérdida de carbono durante el calentamiento. Se utilizó una muestra de hollín biodiésel con aumento de la presión de inyección sometida a un calentamiento hasta 500°C en una atmósfera inerte, de nitrógeno.

Los resultados conseguidos con dicho estudio indicaron que se produce una pérdida de masa de aproximadamente un 15%. Tal masa desaparecida se debe a una desorción de compuestos volátiles al aumentar la temperatura y no a la formación de

CO y CO₂, contribuyendo a explicar las diferencias entre la masa de hollín inicialmente cuantificada y la calculada al utilizar la ecuación Ec. 6..

4.2 Estudio cinético de la interacción hollín- O₂

El modelo cinético utilizado para analizar los datos obtenidos en el presente estudio es el Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química. Este modelo permite cuantificar la reactividad con un parámetro temporal. Dicho modelo ha sido utilizado en estudios previos de reactividad [Arnal, 2014, Martin, 2015] donde se han obtenido conclusiones satisfactorias. Por ello, en el actual estudio se utiliza este modelo obteniendo también resultados favorables.

4.2.1 Modelo del Núcleo Decreciente

Los primeros modelos de reacción sólido-gas se desarrollaron para sólidos no porosos, ya que en algunas reacciones gas-sólido no catalíticas, el sólido es, al menos inicialmente no poroso. Debido a su sencillez y ajuste al proceso real que describe, uno de los modelos más usados para las reacciones gas-sólido no catalíticas de sólidos no porosos es el modelo de núcleo sin reaccionar. Este modelo fue estudiado en profundidad por Levenspiel (1975). La reacción que tiene lugar suele representarse según la expresión:



El modelo se centra en las partículas sólidas individuales, proponiendo una reacción inicial en la superficie exterior de cada una de ellas y un desplazamiento de esta zona de reacción hacia el interior a medida que transcurre la reacción. Por ese motivo, la velocidad de consumo del sólido viene definida por unidad de superficie externa disponible en la partícula:

$$r_B = -\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} \quad (\text{Ec. 8})$$

donde r_B es la velocidad de consumo del sólido, S_{ext} es la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles del sólido reactante presente.

Las partículas se tratan como esferas equivalentes por simplicidad. Las partículas reactantes van disminuyendo de tamaño durante la reacción hasta su completa desaparición, como muestra la Figura 12.

Resultados y Discusión

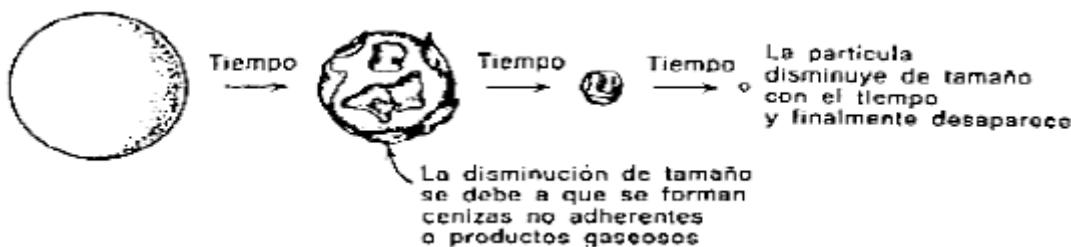


Figura 12. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente

En estas reacciones en las que se ven involucrados sólidos no porosos, los procesos de reacción química y transporte de masa pueden asimilarse a resistencias que actúan conectadas en serie. En este caso el proceso de reacción puede considerarse en tres etapas. La etapa más lenta se convertirá en la etapa controlante de la velocidad.

- Etapa 1: difusión del reactante gaseoso A a través de la película gaseosa desde el seno de la masa gaseosa hasta la superficie del sólido.
- Etapa 2: reacción en la superficie sólida entre el reactante A y el sólido.
- Etapa 3: difusión de los productos de reacción a través de la película gaseosa desde la superficie del sólido hasta el seno de la masa gaseosa.

A lo largo del desarrollo matemático se asumen una serie de hipótesis:

- 1) El reactante A reacciona en cuanto entra en contacto con la superficie de la partícula. Según esta consideración no existe reactante gaseoso en la superficie de la partícula, por lo tanto, C_{AS} es nula y el potencial de concentración $C_{Ag}-C_{AS}$ permanece constante e igual a C_{Ag} .
- 2) La superficie exterior de la partícula disminuye a medida que transcurre el tiempo y se representa por el área correspondiente a una esfera de radio R .
- 3) El coeficiente de transferencia de materia (kg) depende de la velocidad relativa entre la partícula y el fluido, del tamaño de partícula y de las propiedades del gas. Existen correlaciones para su cálculo según el tipo de contacto gas-sólido, aunque en general kg aumenta al aumentar la velocidad del gas, o al disminuir el diámetro de la partícula.
- 4) Se suponen:
 - Condiciones isotermas
 - Difusión equimolar de los reactantes y productos gaseosos
 - Aproximación al estado pseudo-estacionario

En nuestro caso, las condiciones experimentales se han definido para considerar como etapa controlante en la interacción del hollín con O_2 sea la reacción en la superficie sólida entre el reactante y el hollín. Cuando la reacción química es la etapa

Resultados y Discusión

controlante la velocidad de reacción se puede expresar a través de una ecuación cinética potencial:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -b \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = b k_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.9})$$

Donde k_s es la constante cinética y n es el orden de reacción.

Dado que las partículas se suponen esféricas por simplicidad:

$$-dN_B = dN_A = -\rho_B \cdot d \left(\frac{4}{3} \pi R^3 \right) = -\rho_B 4\pi R^2 dR \quad (\text{Ec.10})$$

Sustituyendo la expresión Ec.10 en Ec.9 y S_{ext} por $4\pi R^2$ se llega a:

$$-\rho_B \cdot \frac{dR}{dt} = b k_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.11})$$

Integrando la Ec.11:

$$-\rho_B \int_{R_O}^R dR = b k_s C_{Ag}^n \int_0^t dt \quad (\text{Ec.12})$$

Se obtiene:

$$-\rho_B (R - R_O) = b k_s C_{Ag}^n t \quad (\text{Ec.13})$$

Despejando t de la ecuación Ec.13 se obtiene:

$$t = \frac{\rho_B}{b k_s C_{Ag}^n} \cdot (R_O - R) \quad (\text{Ec.14})$$

Definiendo τ como el tiempo necesario para que una partícula reaccione completamente ($R=0$), se obtiene:

$$\tau = \frac{\rho_B}{b k_s C_{Ag}^n} \quad (\text{Ec.15})$$

Conociendo la relación de la conversión del sólido en función de R y R_O :

$$X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_O} \right)^3 \quad (\text{Ec.16})$$

Donde

$$X_B = \frac{(W_{CO} - W_C)}{W_{CO}} \quad (\text{Ec.17})$$

Dividiendo la ecuación Ec.14 entre la Ec.15 y considerando la Ec.16, se obtiene la relación entre el tiempo de reacción y conversión del sólido:

Resultados y Discusión

$$\frac{t}{\tau} = \frac{R_O - R}{R_O} = 1 - \frac{R}{R_O} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec.18})$$

Por ello, el tiempo necesario para la conversión total de carbono (τ) se puede calcular ajustando la ecuación (Ec.18) a los datos experimentales.

Para poder llevar a cabo este ajuste, se considera que la concentración del gas reactante en la superficie de las partículas de hollín es constante. La velocidad de reacción está referida a la superficie externa de la partícula S_{ext} y puede ser descrita como una función del peso de carbono que permanece en el reactor mientras se lleva a cabo la reacción, W_C :

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = b k_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.9}) \quad \rightarrow \quad \left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right) = C b k_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.19})$$

Por tanto, para conocer la zona en la que se puede aplicar las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química, se representa la derivada del peso de carbono con el tiempo $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ frente al peso de carbono que queda en el reactor (W_C). El intervalo de peso de carbono en el que se considera que dicho término permanece constante es cuando se puede aplicar la ecuación (Ec.18) para determinar el tiempo de conversión completa (τ).

A continuación se muestran las gráficas de $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función del W_C para los cuatro combustibles, los diferentes modos de operación y a las diferentes temperaturas de operación, Figuras 13 a 16.

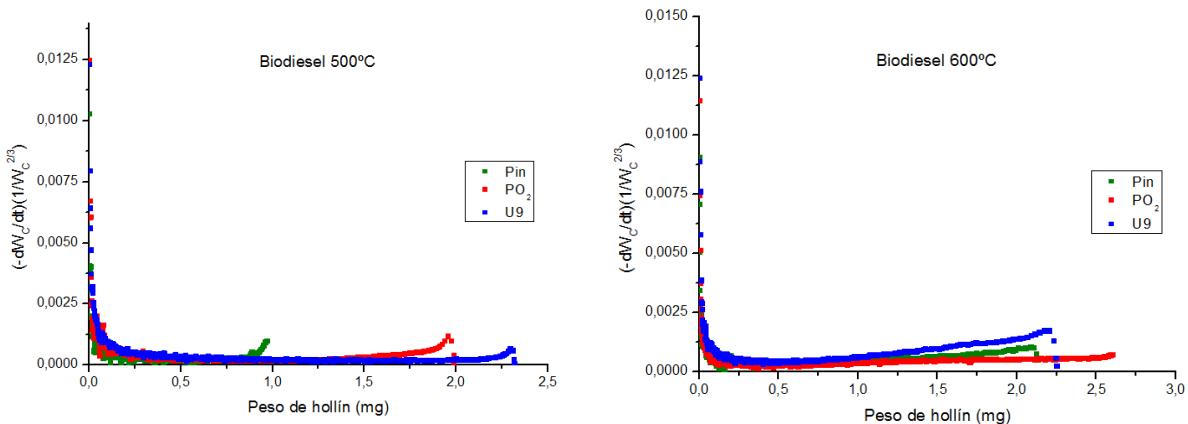


Figura 13. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W_C . Hollín biodiesel para los modos de operación Pin, PO_2 y $U9$ para $500^\circ C$ y $600^\circ C$

Resultados y Discusión

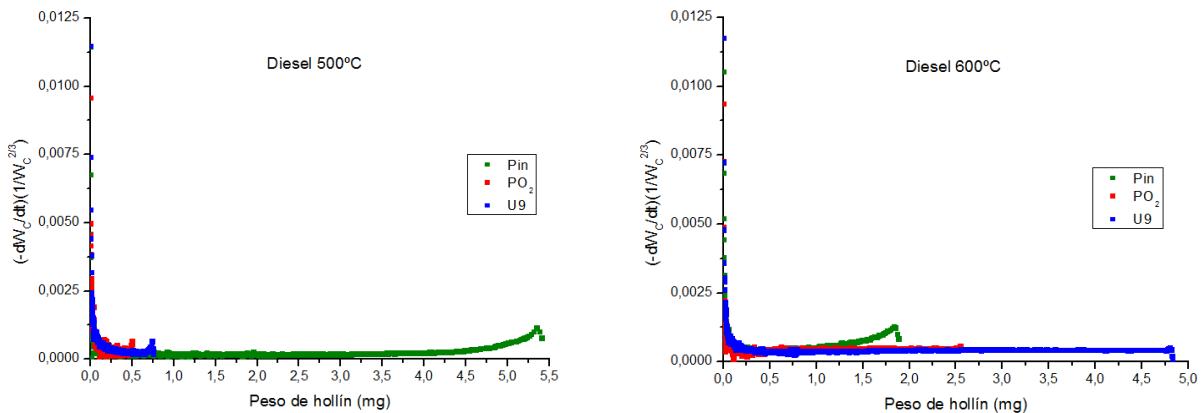


Figura 14. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W_C . Hollín diesel para los modos de operación Pin, PO_2 y U9 para $500^\circ C$ y $600^\circ C$

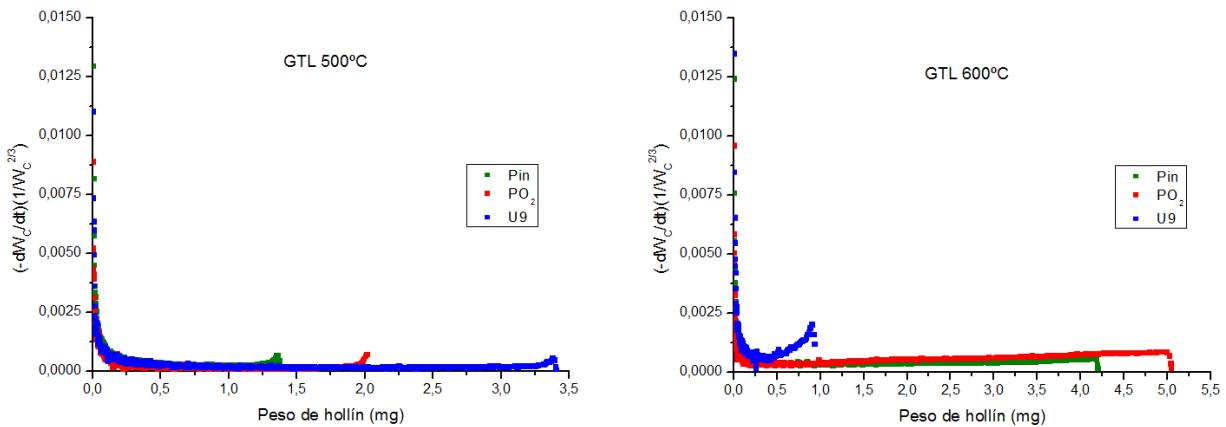


Figura 15. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W_C . Hollín GTL para los modos de operación Pin, PO_2 y U9 para $500^\circ C$ y $600^\circ C$

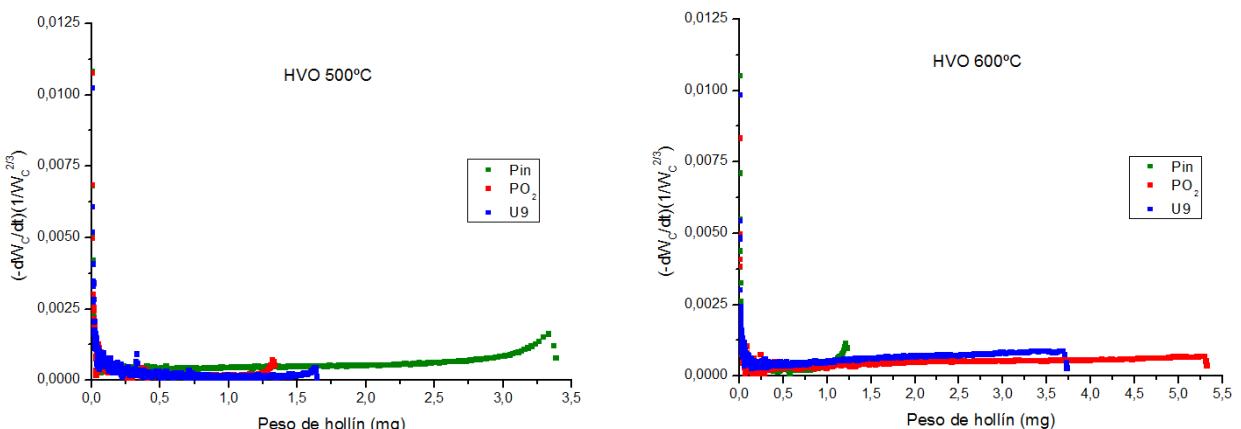


Figura 16. $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}} \right)$ en función de W_C . Hollín HVO para los modos de operación Pin, PO_2 y U9 para $500^\circ C$ y $600^\circ C$

Resultados y Discusión

Haciendo hincapié en los resultados gráficos de las Figuras 13 a 16, se determina un intervalo de conversión de carbono, X_C , en el cual se puede considerar que el término $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}}\right)$ es constante. Dependiendo del tipo de hollín y de las condiciones del experimento se ha elegido un intervalo específico para cada representación gráfica, el intervalo más restrictivo va desde un 5% hasta un 83% de conversión de carbono.

En el Apartado 4.3 se procede al cálculo del tiempo de conversión completa de cada muestra de hollín para analizarlos y compararlos.

4.3 Reactividad hollín-O₂

Al aplicar las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química a los resultados experimentales de conversión de hollín en función del tiempo, se obtiene el tiempo de conversión completa (τ), parámetro que indica la reactividad del material. Cada tiempo de conversión completa va relacionado con el intervalo en el que se considera constante la representación $\left(-\frac{dW_C}{dt} \frac{1}{W_C^{2/3}}\right)$ en función del W_C .

El tiempo de conversión completa se obtiene según una ecuación (Ec.15), anteriormente mencionada, la cual lo relaciona con el tiempo de reacción y la conversión del sólido según la ecuación:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_C)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec. 18})$$

Donde: t: tiempo de reacción

τ: tiempo de conversión completa

X_C : conversión del carbono

Para obtener el valor del tiempo de conversión completa de cada experimento se representa $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo (s). Posteriormente la representación se ajusta a una recta en la que su pendiente es la inversa del tiempo de conversión completa (τ). Se obtiene así el tiempo de conversión completa (τ) para cada tipo de hollín a las dos temperaturas de experimentación.

Resultados y Discusión

A continuación se representa $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiesel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C, Figura 17.

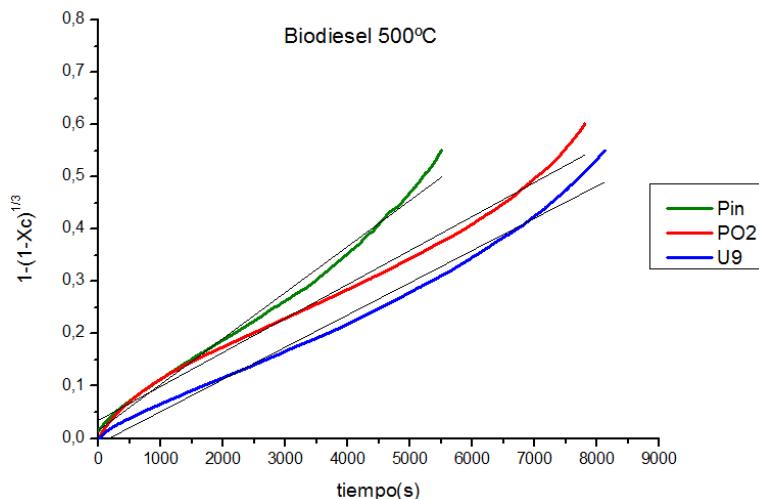


Figura 17. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiesel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C

En la Tabla 4 se muestra el tiempo de conversión completa (τ) en función del modo de operación del motor, obtenido a partir de la interacción de hollín de biodiesel con O₂, con su respectivo ajuste lineal y regresión.

Tabla 4. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín biodiesel a 500°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 8.79E-5 x + 0.01523$	$R^2=0.9891$	11373
PO ₂	$y = 6.5 \text{ E-}5 x + 0.03431$	$R^2=0.9894$	15385
U9	$y = 6.16E-5 x - 0.01047$	$R^2=0.9857$	16231

Se puede observar que en el caso del hollín de biodiesel reaccionando a 500°C el hollín más reactivo y, por lo tanto, el que menor tiempo de conversión total tiene es el generado con el modo de mayor presión de inyección (Pin). El modo menos reactivo es el urbano (U9) seguido de cerca del modo con post inyección de oxígeno (PO₂).

Resultados y Discusión

La Figura 18 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiesel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C. Mientras que en la Tabla 5 se indican los tiempos de conversión completa del hollín (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

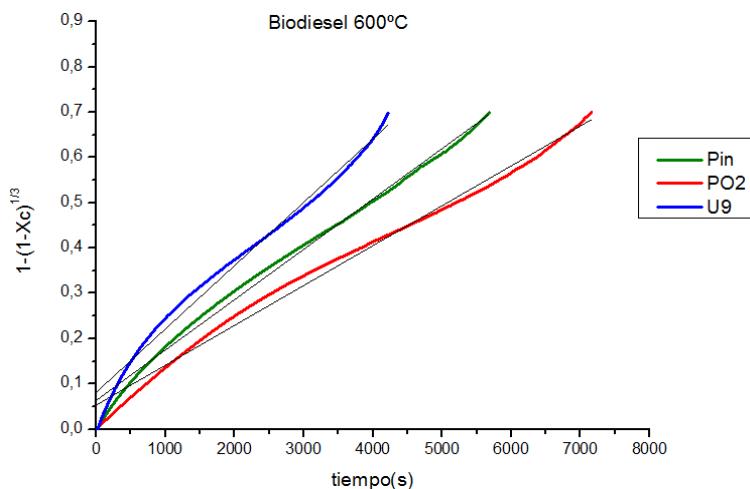


Figura 18. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con biodiésel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C

Tabla 5. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín biodiesel a 600°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 1.1119 \times 10^{-4} x + 0.06339$	$R^2 = 0.99241$	8994
PO ₂	$y = 8.8055 \times 10^{-5} x + 0.05287$	$R^2 = 0.99075$	11356
U9	$y = 1.3982 \times 10^{-4} x + 0.0813$	$R^2 = 0.98495$	7152

Se pueden observar cambios para las mismas muestras reaccionadas a 600°C. Para empezar, todos tiempos de conversión completa son menores que el obtenido en el experimento a 500°C, indicando la mayor de reactividad del hollín con O₂ al aumentar la temperatura. El modo urbano (U9) es el más reactivo a 600°C con una diferencia de casi 2000 segundos, siendo la siguiente muestra más reactiva la obtenida con: el modo de mayor presión de inyección (Pin). El hollín menos reactivo a 600°C es el generado en el modo post inyección de oxígeno (PO₂).

Resultados y Discusión

La Figura 19 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado a partir de combustible diésel y los tres modos de operación del motor (U9, PO₂ y Pin) y oxidado a 500°C. En la Tabla 6 se muestra el tiempo de conversión completa en función del modo de operación del motor, obtenido a partir del ajuste lineal de los datos de la Figura 19.

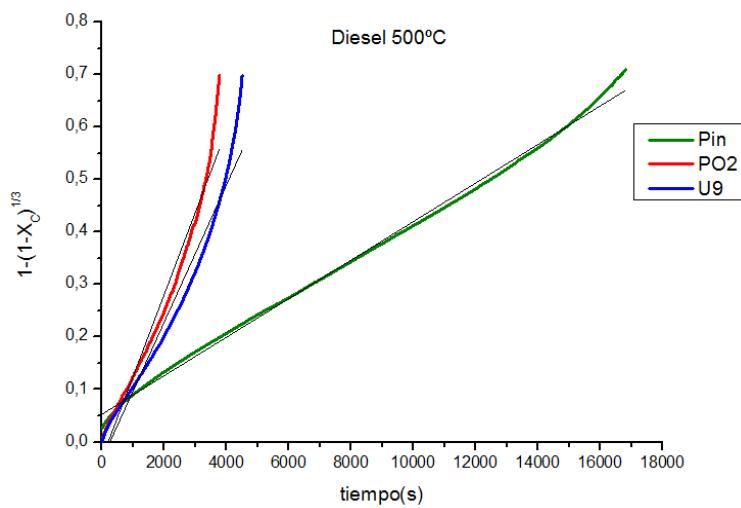


Figura 19. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con diésel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C.

Tabla 6. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín diésel a 500°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 3.67286E-5 x + 0.05247$	$R^2=0.99704$	27227
PO ₂	$y = 1.56341E-4 x - 0.03312$	$R^2=0.96334$	6396
U9	$y = 1.31028E-4x - 0.03502$	$R^2=0.95972$	7632

Observando la Tabla 6, el modo de operación menos reactivo es el de mayor presión de inyección (Pin) con una gran diferencia frente al resto, cuadriplicando incluso al modo más reactivo, la post inyección de oxígeno (PO₂). El modo urbano (U9) se mantiene en el medio de los mencionados pero mucho más próximo al más reactivo (PO₂).

Resultados y Discusión

La Figura 20 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con diesel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C. En la Tabla 7 se indican los tiempos de conversión total (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

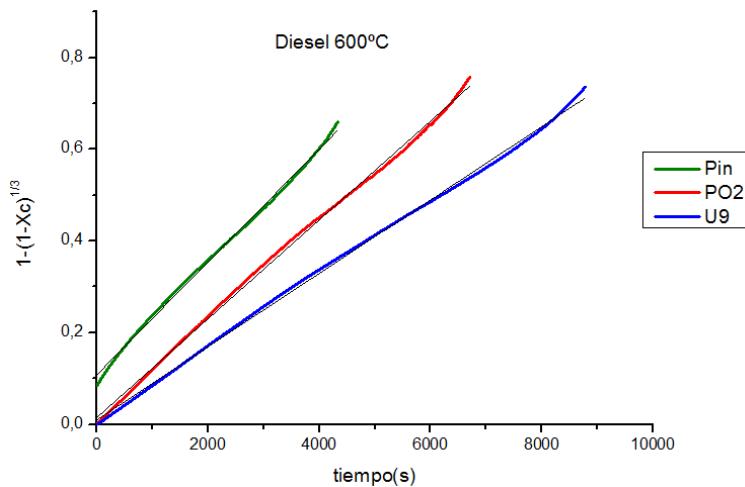


Figura 20. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con diésel en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C.

Tabla 7. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín diésel a 600°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 1.23129E-4x + 0.10759$	$R^2=0.99791$	8122
PO ₂	$y = 1.07807E-4x + 0.01449$	$R^2=0.99849$	9276
U9	$y = 8.00267E-5x + 0.00906$	$R^2=0.9988$	12496

Se vuelven a producir cambios con respecto al experimento a 500°C. El hollín obtenido con el modo de mayor presión de inyección (Pin) pasa a ser la muestra más reactiva, siendo en el anterior experimento la menos reactiva con una gran diferencia sobre el resto. El hollín originado con el modo urbano (U9) pasa a ser el menos reactivo con 12496 segundos. Por último, el modo post inyección de oxígeno (PO₂) disminuye su reactividad a 600°C (9276 s frente a 6396 s).

Resultados y Discusión

La Figura 21 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín obtenido a partir de GTL en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C. Mientras que en la Tabla 8 se indican los tiempos de conversión completa (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

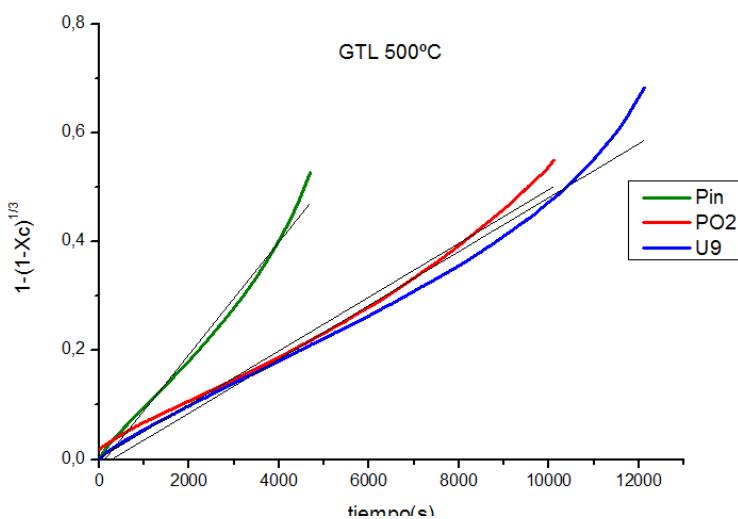


Figura 21. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con GTL en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C.

Tabla 8. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín GTL a 500°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 1.03225E-4x - 0.01278$	R ² =0.98625	9688
PO ₂	$y = 4.95181E-5x - 0.01357$	R ² =0.98145	20195
U9	$y = 4.94172E-5x + 0.00223$	R ² =0.98794	20236

Se puede ver claramente cómo los tiempos de conversión completa son mayores que el resto de hollines obtenidos a partir de biodiésel y diésel, con la excepción del modo de operación de mayor presión de inyección (Pin). El más reactivo es el que proviene del modo de mayor presión de inyección (Pin), mientras que los demás son prácticamente iguales, siendo un poco más reactivo el modo post inyección de oxígeno (PO₂) frente al modo urbano (U9).

Resultados y Discusión

La Figura 22 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín obtenido a partir de GTL en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C. Mientras que en la Tabla 9 se indican los tiempos de conversión completa (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

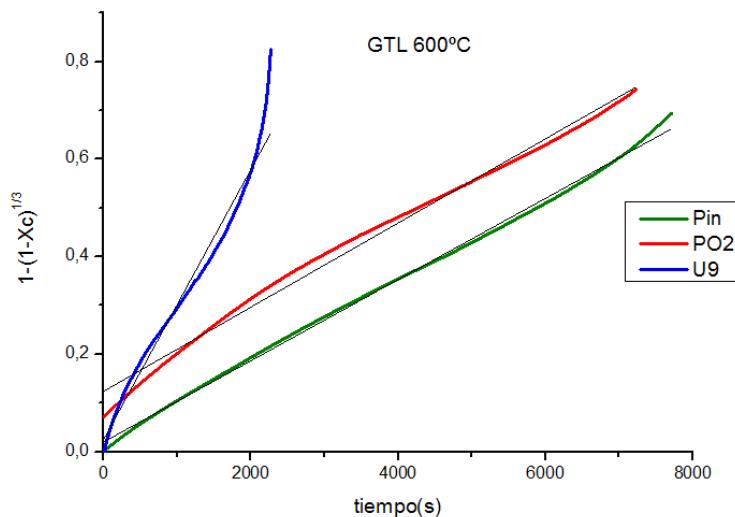


Figura 22. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con GTL en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C.

Tabla 9. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín GTL a 600°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 8.33123E-5x + 0.01963$	$R^2=0.99802$	12003
PO ₂	$y = 8.63307E-5x + 0.12355$	$R^2=0.99093$	11583
U9	$y = 2.76978E-4x + 0.02425$	$R^2=0.97178$	3610

El hollín resultante de la operación en modo urbano (U9) es el más reactivo con un tiempo de conversión completa muy bajo, al contrario que a 500°C donde era el menos reactivo. En este caso, el modo de mayor presión de inyección (Pin) y el modo post inyección de oxígeno (PO₂) son similares en cuanto a tiempo de conversión total aunque es menos reactivo el modo de mayor presión de inyección (Pin).

Resultados y Discusión

La Figura 23 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín obtenido a partir de HVO en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C. Mientras que en la Tabla 10 se indican los tiempos de conversión completa (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

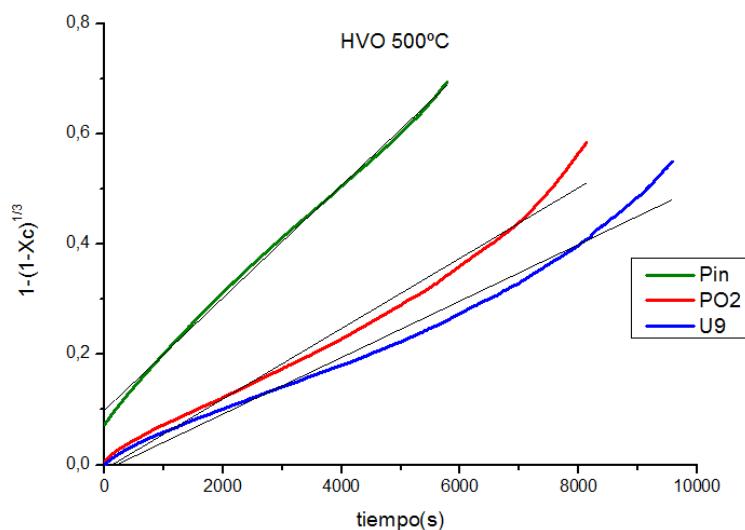


Figura 23. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con HVO en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 500°C.

Tabla 10. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín HVO a 500°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 1.02117E-4x + 0.09874$	$R^2=0.99793$	9793
PO ₂	$y = 6.39127E-5x - 0.00826$	$R^2=0.98208$	15646
U9	$y = 5.13092E-5x - 0.01045$	$R^2=0.97928$	19490

Como se observa en la Tabla 10 el modo con menor tiempo de conversión total (9793 s) y por lo tanto el más reactivo es el de mayor presión de inyección (Pin). El siguiente modo más reactivo es el de post inyección de oxígeno (PO₂) (15646 s). Por último el menos reactivo es el modo urbano (U9) con 19490 s. Cabe destacar que la diferencia de tiempos entre los distintos modos, ordenados de mayor a menor reactividad o viceversa, es parecida y en torno a 5000 s.

Resultados y Discusión

La Figura 24 muestra $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín obtenido a partir de HVO en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C. Mientras que en la Tabla 11 se indican los tiempos de conversión completa (τ) obtenidos a partir del ajuste lineal.

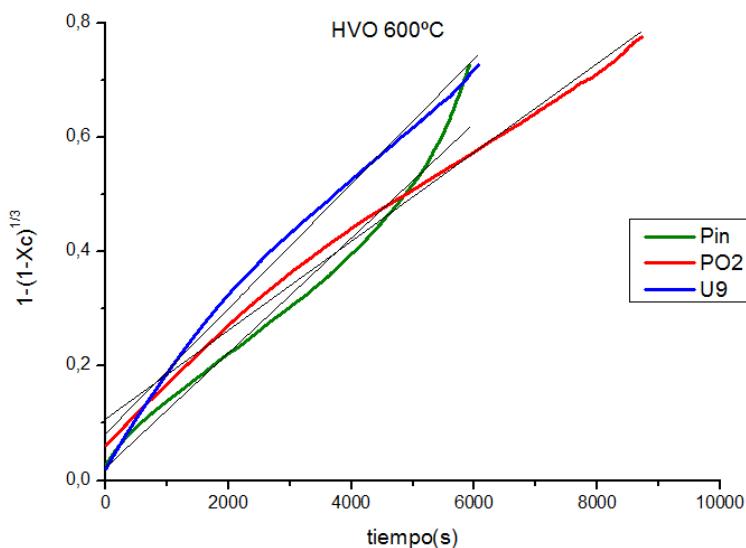


Figura 24. $1 - (1 - X_C)^{1/3}$ frente al tiempo para el hollín generado con HVO en los tres modos de operación (Pin, PO₂, U9) y oxidado a 600°C.

Tabla 11. Tiempo de reacción completa (τ). Hollín HVO a 600°C.

Modo de operación	Ajuste	Regresión	τ (s)
Pin	$y = 1.00516E-4x + 0.02216$	R ² =0.97697	9949
PO ₂	$y = 7.78065E-5x + 0.10736$	R ² =0.99221	12852
U9	$y = 1.09393E-4x + 0.0819$	R ² =0.988	9141

En este caso, el hollín más reactivo es el obtenido a partir del modo urbano (U9). El modo de operación de post inyección de oxígeno (PO₂) se encuentra próximo al modo urbano en cuanto a tiempo de conversión completa se refiere. Mientras que el modo de mayor presión de inyección es el hollín menos reactivo frente al oxígeno por un amplio margen de diferencia.

Considerando de manera global todos estos resultados, se puede observar una tendencia, y es que independientemente del tipo de combustible utilizado para la formación del hollín, el modo de operación que da lugar a un hollín menos reactivo a 500°C es el que posteriormente deriva en el más reactivo a 600°C. Esta tendencia se observa para los cuatro combustibles estudiados.

4.3.1. Comparación de la reactividad de los distintos tipos de hollín

El estudio de la reactividad de las diferentes muestras de hollín refleja que la reactividad depende del combustible a partir del cual se ha formado el hollín y de las condiciones en las que se ha generado.

A continuación en la Tabla 12, se recopilan los tiempos de conversión completa (τ) de todos los tipos de hollín a las dos temperaturas de operación, junto con el tanto por ciento de conversión de hollín inicial a cada una de las temperaturas. Es importante recordar en este punto que para llevar a cabo los experimentos de reactividad de hollín con O_2 se ha partido de una cantidad inicial de muestra, la cual primero se ha hecho reaccionar a 500°C, consumiéndose parte de la misma, y el hollín que no ha reaccionado ha sido posteriormente sometido a su interacción con O_2 a 600°C. En este sentido, para calcular el tanto por ciento de conversión de hollín a cada temperatura se han utilizado los datos mostrados en la Tabla 3.

Tabla 12. Tiempos de conversión completa y masa consumida de los diversos hollines

Combustible	Modo de operación	τ (s) 500°C / Porcentaje de masa de hollín consumida	τ (s) 600°C / Porcentaje de masa de hollín consumida
Biodiesel	Pin	11373 / 31%	8994 / 69%
	PO ₂	15385 / 43%	11356 / 57%
	U9	16231 / 51%	7152 / 49%
Diésel	Pin	27227 / 72%	8122 / 28 %
	PO ₂	6396 / 17%	9276 / 83%
	U9	7632 / 13%	12496 / 87%
GTL	Pin	9688 / 25%	12003 / 75%
	PO ₂	20195 / 28%	11583 / 72%
	U9	20236 / 78%	3610 / 22%
HVO	Pin	9793 / 73%	9949 / 27%
	PO ₂	15646 / 20%	12852 / 80%
	U9	19490 / 31%	9141 / 69%

Para comparar las diversas muestras de hollín se toma como referencia la muestra que proviene del Diesel bajo el modo de operación urbano (U9), es decir, el hollín que se generaría en un vehículo diésel actual. A partir de aquí se busca que mejoras y cambios se pueden aplicar tanto en el combustible como en el modo de operación del motor para obtener un hollín más reactivo en condiciones típicas del DPF.

Resultados y Discusión

En primer lugar se analizan las muestras sometidas a una temperatura de 500°C. Para un mismo combustible, diésel, el modo de operación con el que se obtiene un menor tiempo de conversión completa y por lo tanto una mayor reactividad es el modo de post inyección de O₂. Sin embargo, la cantidad de hollín oxidada a esta temperatura es un 17% de la masa total introducida, por lo tanto no es tan favorable dicho modo de operación como parece dado que apenas se ha cumplido nuestro objetivo: minimizar la cantidad de hollín. Algo similar ocurriría con el modo urbano, se obtiene un tiempo de conversión completa bajo a la vez que se consume muy poca cantidad de la muestra (13%).

Si se observa la reactividad del hollín en el modo urbano para el resto de los combustibles los tiempos de conversión completa son mayores. La diferencia es que se consume una mayor proporción de hollín: el 51% de la cantidad introducida para el biodiésel, el 78% para el GTL y el 31% para el HVO, frente al 13% que se estaba consumiendo para el diésel.

Para el hollín procedente de un combustible diferente al diésel, los modos de operación alternativos al modo urbano(U9), modo de mayor presión de inyección (Pin) y modo de post-inyección de oxígeno (PO₂), generan muestras de hollín con tiempos de conversión completa (τ) menores al modo urbano y con un consumo de masa significativo (mayor al 20% en todos casos). Lo que indica que éstos modos de operación son favorables a la reducción de hollín en el filtro antipartículas (DPF).

A continuación, se evalúan los experimentos realizados a 600°C.

La muestra de referencia (diésel U9) es, en este caso, el modo de operación que da un hollín menos reactivo frente a los otros modos de operación del motor. Además, durante ese periodo se oxida un 87% de la cantidad introducida al reactor. Dado que la diferencia con los tiempos del resto de modos de operación del diésel es en torno a 3000 s, y que para estos modos de operación del motor la mayor parte del hollín introducido ya se había consumido a 500°C (condiciones menos favorables para la interacción hollín-O₂) como es el caso del Pin, o que en su mayoría se ha consumido a 600°C pero con un menor τ , como es el caso del PO₂, se podría concluir que en general los modos de operación que presentan modificaciones para conseguir una combustión más completa (Pin y PO₂), también muestran mejores características en cuanto a la posterior reducción en el DPF del hollín generado.

En el caso de los combustibles alternativos sometidos al modo urbano del motor, se observa que es el combustible que da muestras de hollín con menores tiempos de conversión completa (τ) son el biodiésel con un consumo de masa del 49%, y el hollín generado a partir de HVO con un consumo de masa del 69%. En la muestra que procede de GTL se obtiene un 22% de cantidad de hollín consumida ya que se ha oxidado la mayor parte a 500°C.

Resultados y Discusión

De manera general, teniendo en cuenta tanto la utilización de combustibles alternativos como las modificaciones propuestas respecto al modo de operación del motor, se podría destacar el caso del hollín de HVO con el modo de operación Pin, que presenta un tiempo de conversión completa relativamente bajo, tomando como referencia el resto de valores obtenidos, además de una conversión de hollín relativamente alta a 500°C (78%), indicando su potencial para oxidarse en el DPF, y por tanto prevenir su emisión a la atmósfera. También se puede destacar de entre los combustibles alternativos al biodiesel, que en general, para los 3 modos de operación da muy buenos tiempos de conversión completa (τ), es decir, muestras más reactivas, con un porcentaje de reducción de masa significativo: 31% en el caso más desfavorable.

4.3.2 Comparación con la reactividad de hollín-NO₂

En el departamento de Reacciones en Combustión ubicado en el Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza, departamento del que forma parte este estudio, se llevó a cabo un estudio de reactividad de las mismas muestras de hollín con NO₂ [Martin, 2015]. En dicho estudio los experimentos de reactividad para calcular el tiempo de conversión completa (τ) se realizaron a 500°C, consumiéndose prácticamente todo el hollín introducido a esta temperatura debido a que el dióxido de nitrógeno reacciona con el hollín a temperaturas inferiores al oxígeno.

A continuación, en la Tabla 13 se procede a comparar los resultados obtenidos en ambos estudios para observar si existe alguna relación entre la reactividad con oxígeno y la reactividad con dióxido de nitrógeno.

Tabla 13. Tiempos de conversión completa de los estudios de reactividad de oxígeno y dióxido de nitrógeno para los diversos hollines.

Combustible	Modo de operación	τ (s) O ₂ 500°C	τ (s) NO ₂ 500°C
Biodiesel	Pin	11373	15621
	PO ₂	15385	13328
	U9	16231	21579
Diésel	Pin	27227	20522
	PO ₂	6396	27642
	U9	7632	41322
GTL	Pin	9688	24450
	PO ₂	20195	29674
	U9	20236	32787
HVO	Pin	9793	24450
	PO ₂	15646	28902
	U9	19490	30030

Resultados y Discusión

En primer lugar se pasan a comparar los tiempos de conversión completa (τ) de cada tipo de hollín en función de los modos de operación.

Se aprecia una misma tendencia en el tiempo de conversión completa (τ) de la reacción hollín- NO_2 y de la reacción hollín- O_2 a 500°C: En ambos casos el modo urbano (U9) es, en general, el modo de operación con tiempos de conversión completa mayores y por lo tanto menos reactivo. El modo de operación más reactivo es, en general, el de mayor presión de inyección (P_{in}). En el caso de la prueba de reactividad con NO_2 la excepción es el hollín generado a partir de biodiesel mientras que para el estudio de reactividad con O_2 a 500°C la excepción es el hollín obtenido del diésel (véase Apartado 4.3.1 para su relación con la cantidad de hollín consumida).

En general, estos resultados indican que los avances tecnológicos implementados al motor (mayor presión de inyección y post inyección de oxígeno), además de ser muy prometedores a la hora de llevar a cabo una combustión más completa, minimizando la formación de compuestos in quemados, el hollín que de ellos se derive va a presentar una mayor capacidad de ser posteriormente oxidado en condiciones típicas del DPF (hasta 500°C), respaldando el uso de estos modos de operación del motor para minimizar las emisiones de hollín en coches diésel, y en este caso, ayudar al buen funcionamiento del DPF. También indican que la combustión de combustibles alternativos puede dar lugar a hollines con mayor capacidad de conversión (% de conversión de hollín) cuando reaccionan con O_2 y menores tiempos de reacción completa cuando interaccionan con NO_2 en condiciones típicas del DPF, en comparación con el hollín de diésel

5. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio experimental de la interacción entre hollín y O₂ utilizando diferentes tipos de hollín, en condiciones de operación similares a las que se darían en un filtro anti-partículas diésel. Los diferentes hollines se han obtenido a partir de diversos combustibles y utilizando diferentes modos de operación del motor. Se concluye que tanto el tipo de combustible del que se alimenta el motor (diésel, biodiésel, HVO o GTL) como el modo de operación del motor (modo urbano, modo de alta presión de inyección y modo de post inyección de O₂) utilizado para generar el hollín, así como la temperatura a la que se produce la interacción guardan una estrecha relación con su reactividad.

Especificamente, las conclusiones más relevantes del estudio realizado se detallan a continuación:

Los productos principales de la interacción entre hollín y oxígeno son CO y CO₂. La proporción CO₂/CO está relacionada con las condiciones específicas del proceso de combustión.

Para todas las muestras de hollín sometidas a interacción con O₂ se observa cómo a 600°C el hollín reacciona en su totalidad mientras que a 500°C siempre hay un tanto por ciento del mismo que queda sin reaccionar, y en general los tiempos de conversión completa son menores en los experimentos realizados a 600°C frente a los realizados a 500°C. Es decir, las muestras son más reactivas con O₂ a mayores temperaturas.

En las pruebas experimentales realizadas a 500°C el combustible que genera un hollín mas reactivo con el modo de operación de referencia, modo urbano (U9), es el biodiésel (con un 51% de conversión de hollín). El hollín obtenido a partir de diésel presenta un tiempo de conversión completa inferior al del biodiesel, si bien hay que mencionar que su conversión a la temperatura considerada de 500°C es únicamente del 13. Esto indica que la mayor parte del mismo no reacciona a ésta temperatura, y por tanto permanecería en el filtro antipartículas sin oxidarse.

Teniendo en cuenta el modo de operación del motor empleado, en los experimentos a 500°C todas las muestras de hollín generadas a partir de los combustibles alternativos (biodiesel, HVO o GTL) alcanzan los menores tiempos de conversión completa con una mayor presión de inyección (P_{in}) en el motor. El modo urbano (U9) es el funcionamiento del motor que da el hollín menos reactivo. En el caso del hollín de diésel, el modo de funcionamiento del motor que genera un hollín menos reactivo es el de mayor presión de inyección, pero a su vez este es el hollín que presenta

Conclusiones

la mayor tasa de consumo de hollín a 500°C (72% para Pin frente al 17% del PO₂ y el 13% del U9), indicando su capacidad para oxidarse si el tiempo de reacción es suficiente.

Los estudios realizados a 600°C muestran que los combustibles a partir de los cuales se genera un hollín más reactivo al O₂ son el biodiésel y el GTL.

Para la temperatura de 600°C el modo urbano (U9) es el más reactivo a excepción del diésel donde es el menos reactivo. Se observa un comportamiento similar en los hollines generados a partir de los combustibles alternativos (bodiésel, GTL y HVO) en cuanto a los modos de operación del motor.

En general, tanto los combustibles alternativos al diésel como los modos de operación modificados del motor generan muestras de hollín con capacidad para oxidarse a 500°C, y por lo tanto, minimizar la cantidad de hollín en el DPF. Sin embargo, de entre los combustibles alternativos analizados, merecen una mención especial el biodiésel si tenemos en cuenta el modo de operación urbano del motor y el HVO en el caso del modo de mayor presión de inyección: a la temperatura de 500°C dan los mejores tiempos de conversión completa (τ), respectivamente, además de consumos de cantidad de hollín considerablemente altos (superiores al 50%), evitando de esta forma una posible subida de la temperatura de los gases hasta 600°C para realizar la regeneración, como ocurre actualmente. El biodiésel también es el combustible que genera un hollín más reactivo en el estudio de la interacción hollín-NO₂ [Martín, 2015], dato a tener en cuenta para una mayor reducción de la cantidad de hollín a la salida del motor junto a los gases de escape.

Conclusiones

6. BIBLIOGRAFÍA

Antuscha S., Dienwiebel M., Noldc E., Albersd P., Spichera U., Schergeb M. On the tribochemical action of engine soot, Wear, 269, 1-12, 2010.

Arnal C. Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2014.

Chen K., Martirosyan K.S., Luss D. Soot combustion dynamics in a planar diesel particulate filter, Ind. Eng. Chem. Res., 48, 3323–3330, 2009.

Choi C.Y., Reitz R.D. An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions, Fuel 78,1303–1317, 1999.

Esarte C. Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza, 2011.

Fenimore C.P., Jones G.W. Coagulation of soot to smoke in hydrocarbon flames, Combust Flame, 13, 303-310 1969.

Flynn P.F., Durrett R.P., Hunter G.L., Loya A.O., Akinyemi O.C., Dec J.E. Westbrook C.K. Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation, SAE Paper 1999-01-0509, 1999.

Frenklach M., Wang H. Soot Formation in Combustion: Mechanisms and Models, Chemical Physics, Bockhorn, H. editor, 162–190, 1994.

García A. Estudio de los efectos de la post inyección sobre el proceso de combustión y la formación de hollín en motores diésel. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2009.

Gilot P., Bonnefoy F., Prado G. Determination of kinetic data for soot oxidation. Modelling of competition between oxygen diffusion and reaction during thermogravimetric analysis, Combust Flame, 95, 87-100, 1993.

Giraldo S., Rios L., Franco A., Cardeño F. Síntesis de aditivos para biodiésel a partir de modificaciones químicas de la glicerina, Información Tecnológica, 20, 75–84, 2009.

Glassman I. Soot formation in combustion processes, Proc. Combust. Inst. 22, 295-311, 1989.

Hotta Y., Inayoshi M., Nakakita K., Fujiwara K., Sakata I. Achieving lower exhaust emissions and better performance in an HSDI diesel engine with multiple injection, SAE Paper 01-0928, 2005.

Kato T., Tsujimura K., Shintani M., Minami T. Spray characteristics and combustion improvement of DI diesel engine with high pressure fuel injection, SAE Paper 890265, 1989.

Lapuerta M., Rodríguez-Fernández J., Sánchez-Valdepeñas J., Salgado M.S. Multi- technique analysis of soot reactivity from conventional and paraffinic diesel fuels, SPEIC14 – Towards Sustainable Combustion November 19-21, Lisboa, Portugal, 2014.

Levenspiel O., Ingeniería de las reacciones químicas, Ed. Reverté S.A. 2^a ed., 2002

Marsh H., Kuo K. Kinetics and catalysis of carbon gasification. In: Marsh H, editor, Introduction to carbon science, London: Butterworths, p. 107, 1989.

Martin C., Reducción conjunta de NO_x y hollín en el escape de automóviles diésel. Trabajo fin de grado, Universidad de Zaragoza, 2015.

Matschulat D., Prestel H., Haider F., Niessner R., Knopp D., Immunization with soot from a non-combustion process provokes formation of antibodies against polycyclic aromatic hydrocarbons, J Immunol Methods, 310, 159–170, 2006.

Mokhri M.A., Abdulla N.R., Abdulla S.A., Kasalonga S., Mamath R., Soot Filtration Recent Simulation Analysis in Diesel Particulate Filter (DPF), Procedia Engineering, 41, 1750-1755, 2012.

Nagle J. and Strickland-Constable R.F., Oxidation of carbon between 1000 and 2000 °C, Fifth Carbon Conference, 1, 265-325, 1962.

Neeft J., T. Xander Nijhuis, Erik Smakman, Makkee M., Moulijn J.A., Kinetics of the oxidation of diesel soot, Fuel 76, 1129-1136 1997.

Omidvarborna H., Kumar A., Kim D., Recent studies on soot modeling for diesel combustion, Renew Sust Energ Rev, 48, 635-647, 2015.

Richter H., Howard J. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot, a review of chemical reaction pathways, Prog Energy Combust Sci, 28, 2609-2618, 2000.

Stanmore B.R., Brilhac J.F., Gilot P., The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, Carbon, 39, 2247–2268, 2001.

Tree D.R., Svensson K.I., Soot processes in compression ignition engines, Prog Energy Combust Sci, 33:272–309, 2007.

Bibliografía

Walker P.L., Taylor R.L., Ranish J.M., An update on the carbon-oxygen reaction, Carbon, 29, 411-421, 1991.

Weia C., Larsonb S.M., Pattena K.O., Wuebbles D.J., Modeling of ozone reactions on aircraft-related soot in the upper troposphere and lower stratosphere, Atmos. Environ, 35, 6167–6180, 2001.

Yehliu K., Armas O., Vander Wal R.L., Boehman A.L., Impact of engine operating modes and combustion phasing on the reactivity of diesel soot, Combust Flame, 160, 682–691, 2013.

Otras fuentes consultadas:

<http://www.aficionadosalamecanica.com>, Sistemas anticontaminación (2014).

<http://www.motorpasion.com>, El ocaso de los diésel: los inconvenientes del filtro de partículas (2014).

DOUE. Diario oficial de la Unión Europea, núm. 185, 30 a 56, 2011.

ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE HOLLÍN

En este Anexo se describen los hollines considerados en este trabajo. Este anexo es una adaptación del Anexo I del trabajo realizado por Martín (2015) puesto que se ha trabajado con las mismas muestras de hollín, procedentes de la Universidad de Castilla La-Mancha.

A1.1 Clasificación tipos de muestras de hollín

En el presente trabajo, en concreto, se analizan cuatro tipos de hollín distintos, generados a partir de la combustión de diésel, de un combustible hidrogenado (HVO), de GTL (*Gas-to-Liquid*) y de biodiésel.

Se estudian estos combustibles debido a que en la actualidad el biocombustible más extendido es el biodiésel, que se utiliza en Europa en mezclas con combustible diésel convencional en una proporción inferior o igual al 7%. Y otros combustibles alternativos, como GTL y HVO, aparecen como combustibles futuros para los próximos años.

- **Diésel** o gasóleo es un hidrocarburo líquido compuesto fundamentalmente por parafinas y utilizado como combustible en calefacción y en motores diésel. Cumple con la Norma EN-590 sin contenido en biodiésel y fue cedido por *Repsol Corporation* (España). Este combustible se utiliza como combustible de referencia para la comparación con los combustibles alternativos.
- **GTL** (*Gas to liquids*) se genera en un proceso de refino para convertir el gas natural u otros hidrocarburos gaseosos en hidrocarburos de cadena larga como la gasolina o diésel. En concreto mediante el proceso de *Fischer-Tropsch* a baja temperatura a partir de gas natural se producen hidrocarburos líquidos, en este caso gasoil. Este tipo de combustible es casi completamente parafínico. Entre sus características destacan el alto número de cetano y la ausencia de compuestos aromáticos. El combustible fue donado por *Sasol*.
- El **HVO** (hidrobiodiésel) es un biocarburante que contiene parafinas, se obtiene mediante hidrogenación catalítica de aceites vegetales (incluyendo la palma, la camelina y otros aceites residuales) y presenta características excepcionales para ser utilizado como carburante en los motores de ciclo diésel, siendo totalmente compatible con el gasóleo convencional. Este combustible fue donado por *Neste Oil Corporation* (Finlandia). Contiene aditivos lubricantes, y además posee características físicas muy similares al combustible GTL y se puede obtener en las refinerías. El hidrotratamiento es una de las tecnologías más prometedoras de la producción de biocombustibles debido a su potencial para reducir los costes y lograr combustibles de alta calidad [Lapuerta y cols., 2014].

Anexo 1: Caracterización de las muestras de hollín

Los HVOs son hidrocarburos parafínicos de cadena lineal que están libres de compuestos aromáticos, oxígeno y azufre, y tienen un elevado número de cetano.

- **Biodiésel** es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de aceites vegetales mediante el proceso industrial de transesterificación, Figura A1, y que se aplica en la preparación de sustitutos del gasóleo. Tiene mejores propiedades lubricantes y mucho mayor índice de cetano que el diésel.

Al contrario que el combustible diésel, el aceite vegetal consiste sobre todo en hidrocarburos saturados, triglicéridos, es decir, en ésteres formados por glicerina y ácidos grasos. El biodiésel no contiene azufre, es biodegradable y reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono y compuestos aromáticos policíclicos [Lapuerta y cols., 2014].

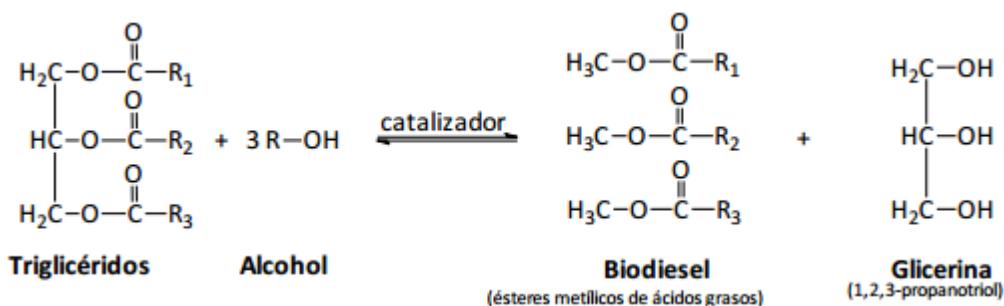


Figura A1. Proceso de transesterificación

Las propiedades de estos combustibles se pueden observar en la Tabla A1.

Tabla A1. Propiedades de los combustibles diésel, HVO, GTL y biodiésel [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014].

Propiedad	Biodiesel	Diesel	GTL	HVO
Densidad a 15oC (kg/m3)	900-860	811	774	779.6
Viscosidad a 40oC (cSt)	5-3.5	2.015	2.34	2.99
Lubricidad (WS1.4, µm)		226	211	334
Poder calorífico inferior (MJ/kg)	40	43.044	44.03	43.955
CFPP (°C)		-30	-7	-21
Contenido éster (%w/w)	96.5	0	0	0
Contenido aromático (%w/w)		17.2	0	0
Número de cetano	>51	67	89.2	94.8
índice de acidez	0.5	0.16	0.20	0.06
Azufre (ppm w/w)	<10	<10	<10	<10
Agua (ppm w/w)	500	60	20	19.2
C (% w/w)		85.74	84.82	84.68
H (% w/w)		14.26	15.18	14.525
O (% w/w)		0	0	0
Formula molecular		C _{13.39} H _{26.72}	C _{13.95} H _{28.7}	C _{16.89} H _{36.26}
Peso molecular		187.4	238.9	196.1

A1.2 Modos de operación del motor

Además de analizar la influencia del tipo de combustible en la interacción hollín-O₂, con cada combustible se han analizado tres modos distintos de operación del motor, ya que la calidad y cantidad de hollín generado varía con las condiciones de combustión del motor.

Choi y Reitz (1999) mostraron que las emisiones de hollín se ven afectadas por las condiciones de funcionamiento del motor y la inyección de combustible. También, se encontró que el grado de orden de la nanoestructura de hollín aumenta con el aumento de carga del motor y temperatura de escape. Además, debido a la oxidación de las partículas a altas temperaturas, se observa una disminución en el tamaño de partículas de hollín con un aumento de la temperatura de escape [Yehliu y cols., 2013].

A continuación se describen los modos de operación del motor utilizados, con cada uno de los combustibles, para la generación de las muestras de hollín utilizadas en este trabajo.

Modo urbano (U9)

El modo de funcionamiento urbano ha sido denominado como modo U9. Las muestras de hollín fueron tomadas de una secuencia de aceleración del primer sub-ciclo del Nuevo Ciclo de Conducción Europeo (NEDC) que los vehículos ligeros deben seguir para la certificación, por lo que es un modelo representativo de los vehículos ligeros en condiciones urbanas de conducción. Este modo de operación se caracteriza por una baja temperatura de gases de escape, una carga baja y una alta relación de EGR, como se puede observar en la Tabla A2.

Tabla A2. Caracterización del modo urbano U9 [Lapuerta y cols., 2014].

Variables medidas	Modo U9
Velocidad del motor (rpm)	1667
Par efectivo (Nm)	78
Ratio EGR (%)	22-23
Flujo de aire (kg/h)	78
Inicio inyección principal (CA (aTDC))	5
Inicio inyección piloto (CA (bTDC))	12.7
Combustible inyectado durante la inyección piloto ($\mu\text{L}/\text{inj}$)	1.86
Presión de inyección (bar)	660

A este modo urbano de operación, U9, que es un modo representativo de la conducción urbana, se le han aplicado algunas modificaciones para evaluar su influencia sobre la reactividad del hollín generado hacia O₂, como función de las condiciones de operación del motor. Estas modificaciones se esquematizan en la Figura A2.

Anexo 1: Caracterización de las muestras de hollín

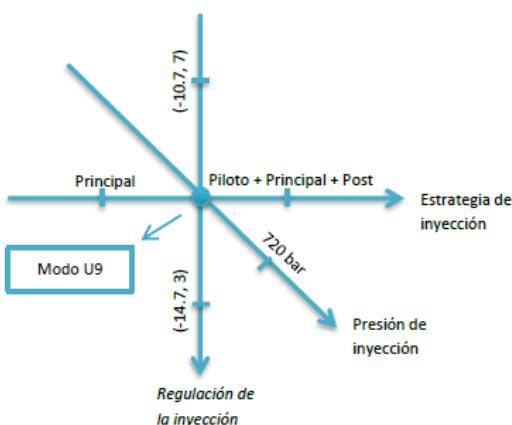


Figura A2. Parámetros cambiados en el modo de operación [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014].

A continuación se describen las variables modificadas.

Post inyección O₂ (PO₂)

Las estrategias de post inyección de O₂ han sido una parte activa de las soluciones utilizadas en la reducción de las emisiones contaminantes de los motores Diésel en la última década.

El modo U9 tiene una inyección piloto de O₂, seguido de la inyección principal de O₂. La variación propuesta consiste en una adición posterior a la inyección (trabajando así con piloto, inyección principal y post), con la finalidad de reducir las emisiones de materia particulada y mejorar el rendimiento de las técnicas de tratamiento posterior.

El sistema de inyección adicional de aire en el escape es un dispositivo de postcombustión, cuyo objetivo es introducir un cierto volumen de aire en el colector de escape, con el fin de completar la combustión de los gases expulsados del cilindro, antes de su salida al exterior. El oxígeno aportado de esta manera se combina fácilmente con los hidrocarburos sin quemar que salen del cilindro a alta temperatura, completando su combustión, y con el monóxido de carbono, transformándolo en dióxido de carbono.

Así pues, este sistema reduce el contenido de HC y CO de los gases de escape. Los motores que trabajan con mezcla rica son los que necesitan del sistema de inyección de aire, ya que no se quema todo el combustible en los cilindros, sobre todo cuando el motor arranca en frío, durante los primeros kilómetros. Por lo tanto, el sistema de inyección de aire en el escape se utiliza, tradicionalmente, en los motores Otto (gasolina) y no en los motores Diésel, que trabajan con mezclas pobres con exceso de aire.

Se puede destacar que la post inyección de O₂ tiene una influencia significativa sobre la reducción de las emisiones finales de hollín. La mayoría de autores asocian esta reducción a una mejora en el proceso de oxidación de hollín [García, 2009].

La explicación para dicha mejora en el proceso de oxidación de hollín parece tener dos vertientes: por un lado hay autores que relacionan la mejora con un incremento en la energía turbulenta en la última parte de la combustión, lo cual agiliza el proceso de mezcla [García, 2009]. Por el contrario, hay otros autores como Chen y cols., (2000) quienes piensan que el mecanismo de reducción se vincula con un aumento en la temperatura del final del proceso de combustión. Hotta y cols., (2005) realizaron un estudio sobre el efecto de la post inyección en las emisiones y prestaciones para concluir que, de forma general, los efectos importantes de la post inyección sobre el proceso de combustión y las emisiones se traducen en una reducción en los niveles de hollín, HC y consumo de combustible.

Aumento de la Presión de inyección (Pin)

El aumento de la presión de inyección se utiliza en la actualidad en la reducción de las emisiones de escape. Presiones de inyección más altas crean tasas de combustión más rápidas que resultan en temperaturas más altas de los gases en los cilindros en comparación con los sistemas de inyección de combustible de baja presión convencionales.

Cuando se cambia de una baja presión a un sistema de inyección de alta presión, se observaron reducciones de las emisiones de partículas de hasta el 80%, sin cambios en las emisiones de hidrocarburos [Kato y cols., 1989].

Las últimas versiones de motores turbodiésel se caracterizan por equipar sistemas de alimentación de inyección directa de combustible a alta presión, que bajo las denominaciones de "*Unijet*", "*Common Rail*", "*HDI*" y otras dependiendo del productor del vehículo remiten a una nueva tecnología que se caracteriza por un aumento de la potencia específica y el ahorro de combustible, en particular en regímenes de rotación altos.

En los sistemas usados hasta ahora, con cámara de precombustión, la alimentación de los inyectores del gasoil es accionada por una bomba mecánica y la presión de inyección crece proporcionalmente al aumento del régimen de rotación del motor, lo cual presupone un límite físico para optimizar la combustión, y por tanto las prestaciones, el ruido y las emisiones contaminantes.

En cambio, en el sistema *Unijet* la presión de inyección es independiente de la velocidad de rotación del motor, porque la bomba de inyección genera presión por acumulación. De allí deriva la posibilidad de utilizar presiones muy altas y suministrar cantidades mínimas de combustible, e incluso de realizar una preinyección, o inyección piloto. Obteniéndose una combustión más eficiente.

Cuanto más alta es la presión con la que llega el combustible al inyector, mejor se pulverizan las gotas de combustible, mezclándose bien con el aire y quemándose completamente. En este contexto, los sistemas modernos de inyección permiten una amplia gama de presiones de inyección, y la tendencia va hacia presiones mayores para mejorar la combustión.

Anexo 1: Caracterización de las muestras de hollín

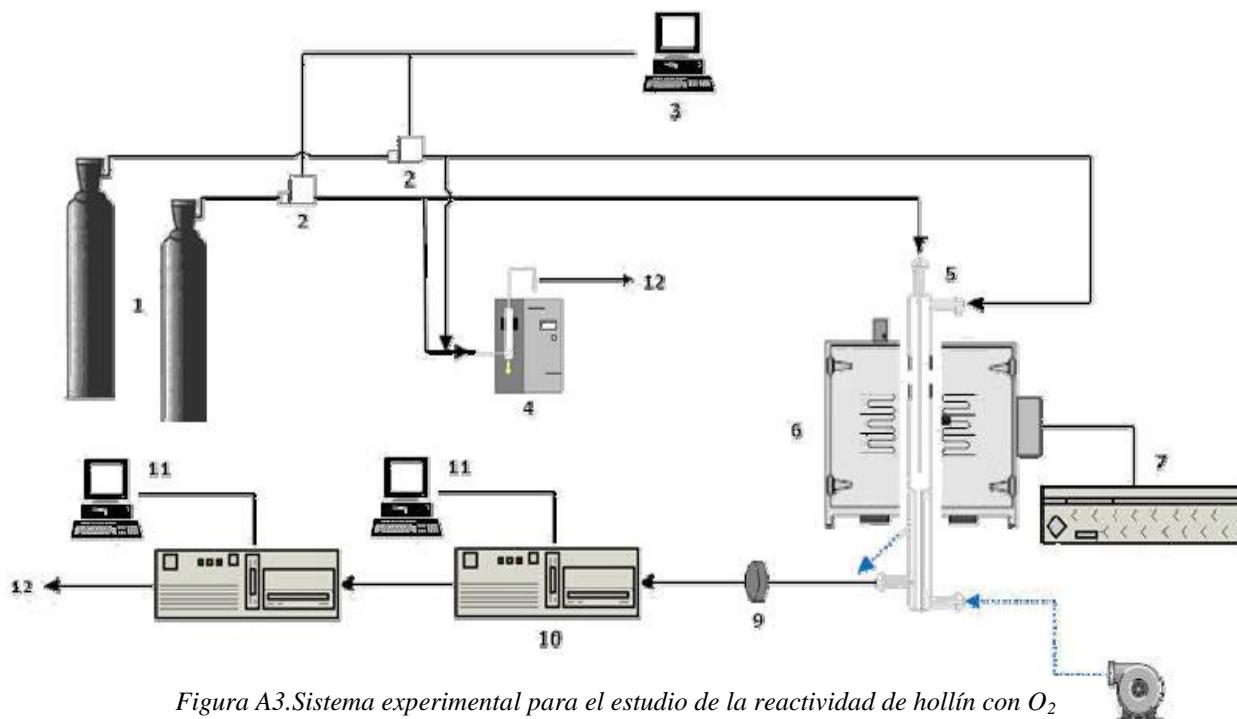
Para la generación de las muestras utilizadas en el presente trabajo con el modo de operación correspondiente a alta presión de inyección, la atomización se ha aumentado al aumentar la presión de inyección un 10% desde el punto de modo U9.

ANEXO II: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El análisis de reactividad del hollín con oxígeno se realiza en una instalación experimental ubicada en el laboratorio de Reacciones en Combustión, perteneciente al Instituto de Investigación de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

A2.1 Descripción de la instalación

La Figura A3 representa la instalación experimental presente en el Laboratorio. Se distinguen los sistemas de alimentación, reacción y análisis de gases, detalladas a continuación.



➤ Sistema de alimentación

El primer paso para alimentar los gases al sistema de reacción es sacar los gases de las correspondientes botellas a presión (1). Para ello utilizamos un manorreductor con una presión de 4 bar. El gas reactante está contenido en una bombona de 8.01% de oxígeno diluido en nitrógeno. Para obtener las condiciones que necesitamos de 5% de O_2 en N_2 en el reactor operamos según la siguiente ecuación, Ec. A1:

$$C_g \times Q_{O_2} = C_T * Q_T \quad (\text{Ec. A1})$$

Donde:

C_g : concentración del gas reactante en la bombona (%)

Q_{O_2} : caudal del gas reactante (ml(N)/min)

C_T : concentración inicial del gas reactante (%)

Q_T : caudal total de trabajo (ml(N)/min)

Todos los experimentos se realizan a presión atmosférica y con un caudal total de 1000 ml(N)/min, siendo el caudal suministrado de oxígeno en nuestro caso:

$$Q_{O_2} = \frac{C_T * Q_T}{C_g} = \frac{0.05 * 1000}{0.0801} = 624 \text{ ml (N)/min}$$

La corriente pura de nitrógeno es la complementaria a Q_{O_2} :

$$Q_{N_2} = 1000 - Q_{O_2} = 1000 - 624 = 376 \text{ ml (N)/min} \quad (\text{Ec. A2})$$

A continuación pasamos a describir los controladores de flujo mísico. Son los responsables de suministrar el caudal necesario y constante en cada experimento. Estos medidores constan de un sensor de caudal y de una válvula de control. Durante el experimento se utilizan cuatro controladores, Figura A4 cada uno de ellos con distintos rangos de caudal.



Figura A4. Controlador de flujo mísico

La apertura de los controladores de flujo mísico se realiza mediante un programa de control de caudales, al cual se le introduce el porcentaje deseado de apertura de la válvula.(Figura A5)

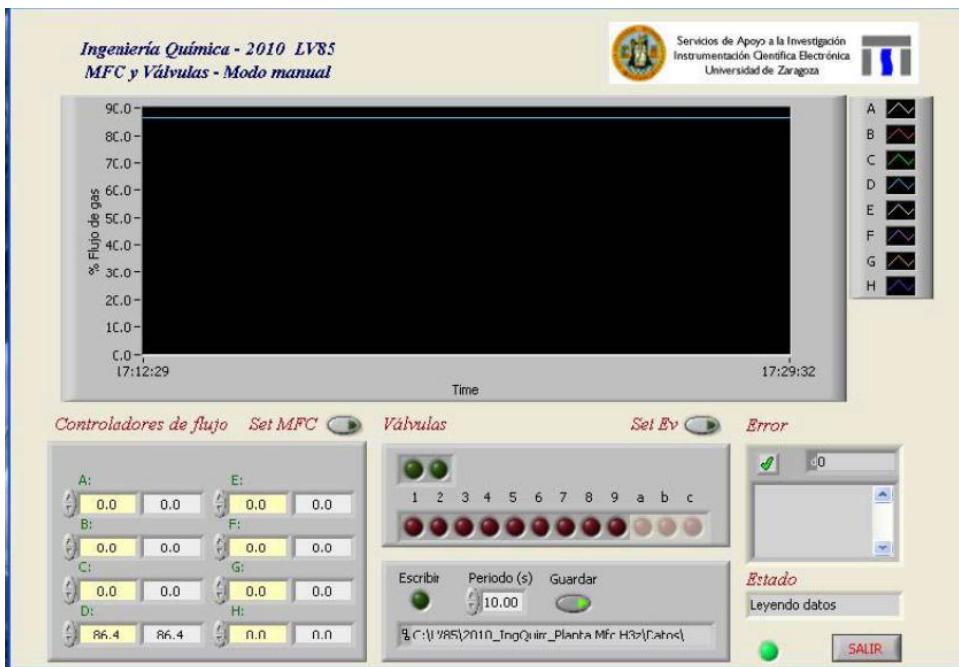


Figura A5. Software de control de caudales

Dado que con el controlador de flujo másico no se obtiene el valor exacto del caudal, solo una estimación en función del tipo de controlador y su apertura, debido a que están calibrados en unas condiciones determinadas de presión y temperatura, necesitamos un instrumento con el que consigamos el valor exacto del caudal. Este instrumento es el flujómetro, Figura A6, con él se mide el caudal real exacto a introducir en el reactor.



Figura A6. Flujómetro

➤ Sistema de reacción

El sistema de reacción se compone de un horno (6) con un controlador de temperatura (7) y un reactor de cuarzo (5) refrigerado por aire (8). En la salida de gases del reactor se encuentra un filtro de partículas (9).

Horno eléctrico

Se utiliza un horno eléctrico de tubo vertical, Figura A7, con el cual se puede obtener una temperatura máxima de 1500°C. Esta temperatura se regula a través de un controlador, Figura A8. El calentamiento se realiza a través de cuatro resistencias y la temperatura se controla mediante un termopar que se introduce por la parte inferior del reactor, y se sitúa justo debajo del lecho donde se lleva a cabo la reacción. Con el fin de evitar pérdidas de calor, el interior del horno está reforzado con un aislante que recubre la parte inferior. Además, una vez introducido el reactor, se coloca lana de cuarzo en ambos orificios, superior e inferior, del horno al comienzo de cada experimento.

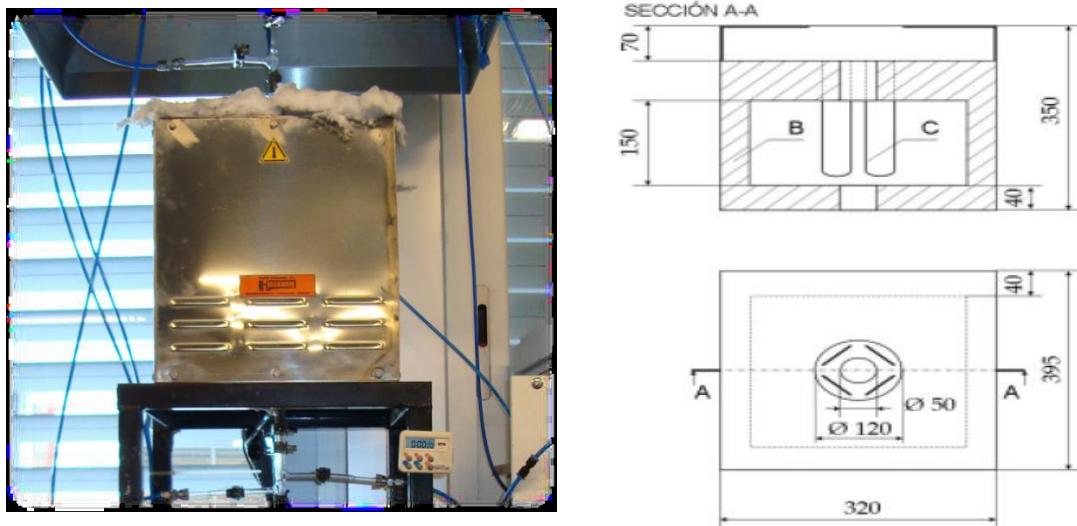


Figura A7. Horno eléctrico



Figura A8. Controlador de temperatura

Reactor de cuarzo

Para todos los experimentos se ha utilizado un reactor tubular de cuarzo. Es un reactor de lecho fijo dividido en dos partes: la cabeza y el cuerpo. La cabeza se introduce en la parte superior del cuerpo siendo la superficie de contacto entre ambas partes un esmerilado.

En la Figura A9 se puede ver el reactor y sus dimensiones en comparación con una regla de 40 cm. La parte superior del reactor o cabeza tiene dos entradas de gases por las cuales se introducen el O₂ y el N₂.



Figura A9. Reactor de cuarzo. Cabeza y cuerpo.

En la mitad del cuerpo es donde se encuentra el lecho. Se puede observar fácilmente debido al estrechamiento de las paredes del cuerpo. Esto se debe a que en esta zona es donde se colocará la mezcla de hollín y arena de sílice encima de la lana de cuarzo. El termopar se introduce desde la parte inferior del cuerpo por un estrecho orificio hasta el lecho donde se produce la reacción, de esta forma se conoce la temperatura de reacción.

Además la zona inferior del cuerpo consta de la salida de los gases de la reacción y la entrada y salida del aire de refrigeración.

Una vez que los gases de escape han salido del reactor pasan por un filtro de partículas donde se retienen posibles partículas sólidas que hayan podido ser arrastradas. Se evita así que estas partículas entren y dañen al analizador de gases.

En la Figura A10 se muestra un esquema detallado del reactor descrito.

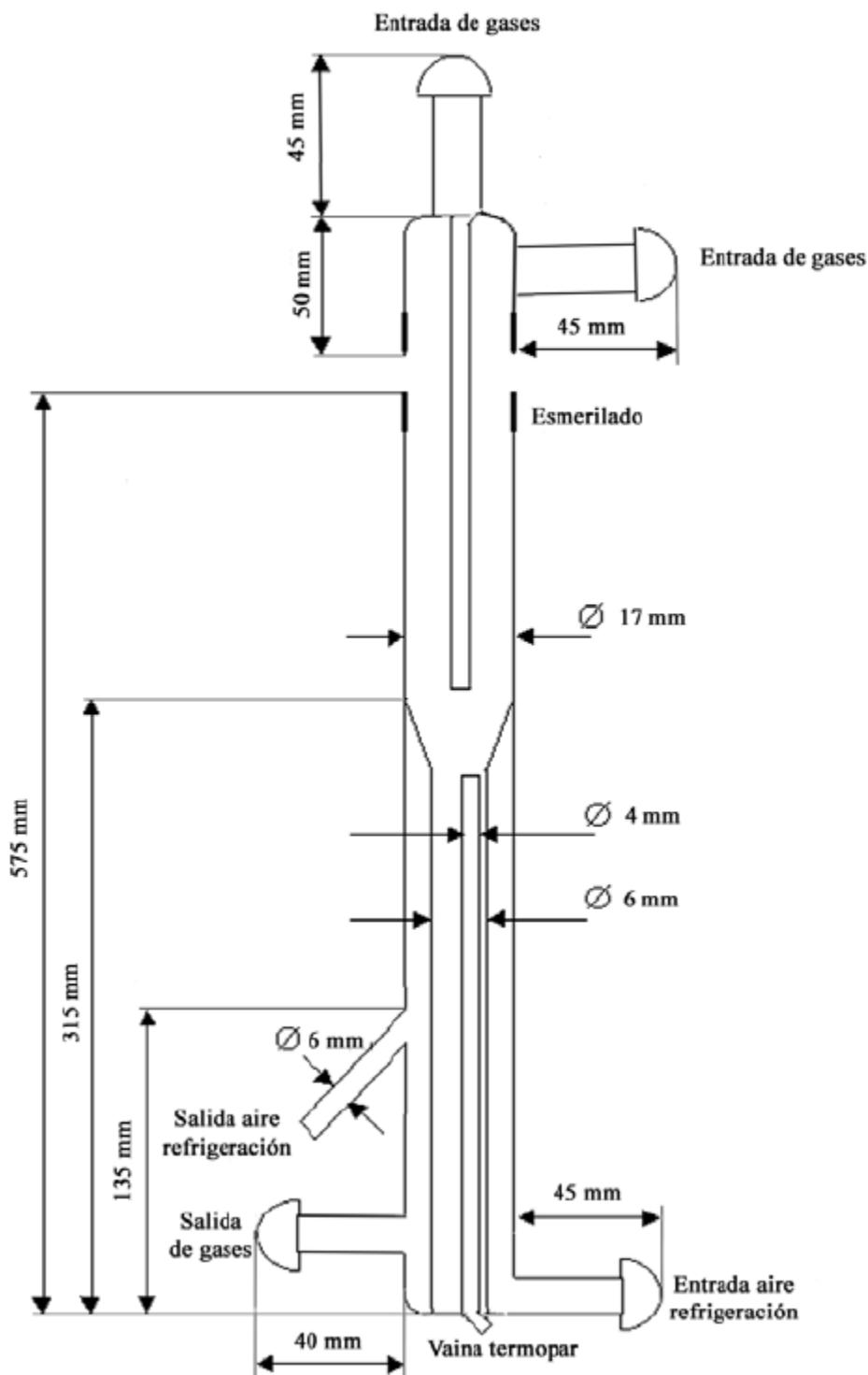


Figura A10. Esquema del reactor de interacción de hollín con O_2

➤ Sistema de análisis de gases

Después de pasar por el filtro de partículas los gases de escape se dirigen hacia el analizador de gases. En este trabajo se ha utilizado un analizador IR en continuo de CO/CO₂ (10), mostrado en la Figura A11.



Figura A11. Analizador IR continuo de CO/CO₂

Se trata de un analizador de la marca ABB Advance Optima que posee un analizador de infrarrojos identificado como Uras 14, que utiliza como principio de análisis un proceso de absorción no dispersiva. El proceso se basa en la absorción de resonancia en las bandas de los espectros de rotación-vibración característica de gases no elementales, en el rango medio de infrarrojo (2,5-8 μm). La Tabla A3 muestra las características técnicas del analizador de CO/CO₂.

Tabla A3. Características técnicas del analizador de CO/CO₂

Intervalos de medida	
Condiciones del gas	Caudal: 20-100 L/h P _{salida} : atmosférica T _{gas} -T _{rocio} ≥ 5°C
Estabilidad	Desviación de linealidad Repetibilidad ≤ 0.5% span/semana Deriva de cero ≤ 1% span/semana Deriva de la sensibilidad ≤ 1%/semana Límite de detección ≤ 0.5% span

Anexo 2: Metodología experimental

Los valores de concentración reflejados en el analizador son procesados y guardados mediante un software en un ordenador. El programa informático es Optima M-DDE LABVIEW-Demo capaz de guardar 500 datos de cada uno de los gases medidos. Se debe, por lo tanto, guardar y resetear el programa cuando se está próximo a este número de datos. El tiempo de ciclo utilizado para guardar un valor del analizador es 10 segundos.

Tanto en el analizador como en el programa informático, los valores de las concentraciones de CO y CO₂ son dados en ppm.

A continuación se muestra en la Figura A12 la interfaz de control del software.

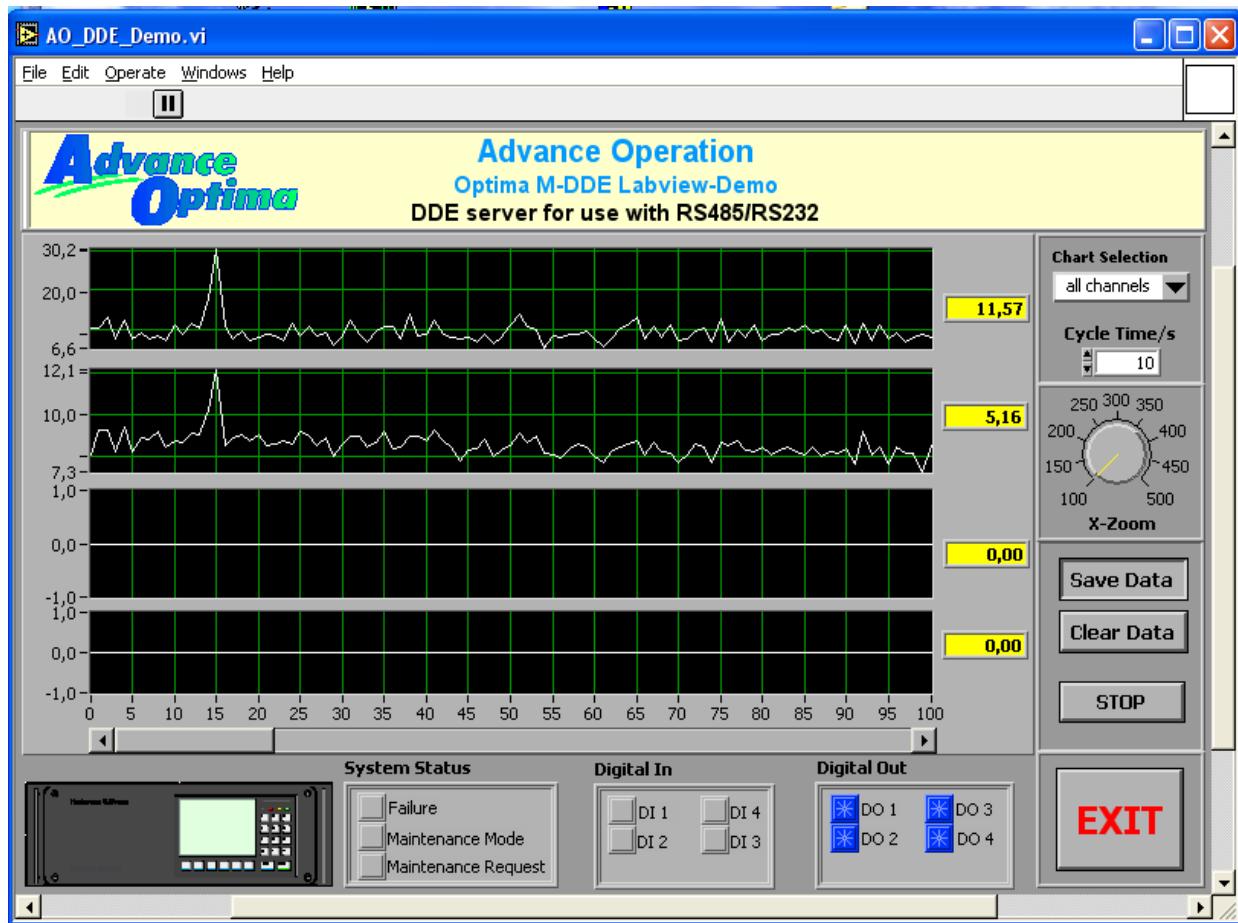


Figura A12. Programa de registro de datos de concentración (ppm) en continuo de CO/CO₂.