



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Reducción conjunta de NO_x y hollín en el escape
de automóviles diésel

Autor

Cristina Martín Sangüesa

Directora

Dra. María Abián Vicén

Ponente

Dra. M^a Ujué Alzueta Anía

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

2015

Agradecimientos:

En primer lugar me gustaría agradecer a M^a Ujué Alzueta la oportunidad de realizar este trabajo y el interés mostrado en todo momento.

A María Abián por el tiempo que me ha dedicado, su apoyo permanente y ayuda. Al resto de personal del Grupo de Procesos Termoquímicos y personal de laboratorio. Y a los compañeros del laboratorio que han hecho más agradable el tiempo que he pasado en el laboratorio.

Por último, también agradecer a mi familia y amigos por su apoyo y confianza.

Reducción conjunta de NO_x y hollín en el escape de automóviles diésel

RESUMEN

La contaminación atmosférica es uno de los grandes problemas a combatir en la actualidad. Los principales contaminantes emitidos por los vehículos diésel son la materia particulada tipo hollín y los óxidos de nitrógeno (NO_x). En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la reactividad de distintos tipos de hollín con NO₂, en condiciones presentes en los filtros antipartículas diésel (DPF), para analizar la posibilidad de eliminación conjunta de ambos contaminantes de la atmósfera.

La composición exacta de las partículas de hollín depende de la tecnología aplicada en el motor, las condiciones de operación y el combustible empleado. El origen de la muestra afecta a las propiedades físicas y químicas del hollín, cambiando la nanoestructura del hollín, y por tanto, la reactividad de la muestra. Por ello, para la realización de este trabajo se utilizan muestras de diferentes tipos de hollín, en concreto se han utilizado hollines formados a partir de distintos combustibles (diésel, biodiésel, GTL y HVO) además de varios modos de operación del motor (modo urbano, modo de mayor presión de inyección y modo de post inyección de O₂).

Para ello, se ha llevado a cabo un estudio de la interacción de los distintos tipos de hollín (aproximadamente 5 mg/experimento) con 200 ppm de NO₂ a 500°C en un reactor de cuarzo, bajo condiciones bien controladas. Posteriormente, con los resultados experimentales obtenidos se ha llevado a cabo el análisis cinético de la interacción de hollín con NO₂, utilizando el Modelo de Núcleo Decreciente con control de la reacción química para reacciones sólido-gas, así como un análisis comparativo de la reactividad del hollín en función de las condiciones de formación del mismo.

Los resultados de este estudio muestran que en las condiciones del filtro de partículas diésel (DPF) cabe la posibilidad de la reducción de hollín por interacción con NO₂ a 500°C.

A partir del análisis de los resultados, se ha observado que el hollín menos reactivo es el de combustible diésel, generando los biocombustibles y combustibles alternativos un hollín más reactivo. Además, las nuevas estrategias en el modo de operación del motor (post inyección de oxígeno y aumento de la presión de inyección), son una gran opción para mejorar las emisiones de hollín, ya que generan un hollín más reactivo que el tradicional modo urbano y, por tanto, susceptible de ser minimizado en el sistema de escape del automóvil, en concreto en el filtro de partículas.

INDICE

RESUMEN	5
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	13
1.1 INTRODUCCIÓN	13
1.1.1 Descripción de la memoria.....	17
1.2 OBJETIVOS	17
2. ANTECEDENTES	21
2.1 Interacción de hollín con dióxido de nitrógeno (NO ₂)	21
2.2 Determinación del mecanismo de reacción para la interacción hollín-NO ₂	22
3. METODOLOGÍA.....	28
3.1 Caracterización de las muestras de hollín.....	28
3.1.1 Clasificación tipos de muestras de hollín	28
3.2 Instalación experimental.....	29
3.2.1 Descripción de un experimento	31
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	35
4.1 Interacción hollín-NO ₂	35
4.1.1 Reacción entre CO y NO ₂	42
4.2 Estudio cinético de la interacción hollín-NO ₂	42
4.2.1 Modelo de reacción para la interacción hollín-NO ₂	43
4.3 Reactividad hollín-NO ₂	47
4.3.1 Comparación de la reactividad de los distintos tipos de hollín.....	51
4.3.2 Estudio de la interacción hollín-NO ₂ a 600°C	52
5. CONCLUSIONES	56
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
A1. ANEXO I: CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS DE HOLLÍN	64
A1.1 Clasificación tipos de muestras de hollín.....	65
A1.2 Modos de operación del motor	67
A2. ANEXO II: Metodología experimental.....	71
A2.1 Descripción de la instalación.....	71

Índice de Figuras

Figura 1. Evolución del mercado de turismos con motor diésel [1].	13
Figura 2. Normativas Euro [Norbert Dentressangle] [2].	15
Figura 3. Filtro antipartículas diésel [3].	16
Figura 4. Mecanismo de oxidación de hollín por NO ₂ propuesto por Muckenhuber y Grothe (2006).	23
Figura 5. Mecanismo de oxidación de hollín por NO ₂ propuesto por Leistner y cols., (2012)...	24
Figura 6. Compuestos intermedios detectados en la interacción hollín-NO ₂ [Leistner y cols., 2012].	25
Figura 7. Esquema de la instalación de interacción de hollín con NO ₂ .	30
Figura 8. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm); y NO, NO ₂ y NO _x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible biodiésel en los tres modos de operación estudiados (U9, PO ₂ , Pin), Experimentos 1-3 en Tabla 2.	36
Figura 9. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm); y NO, NO ₂ y NO _x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible diésel en los tres modos de operación estudiados (U9, PO ₂ , Pin), Experimentos 4-6 en Tabla 2.	37
Figura 10. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm); y NO, NO ₂ y NO _x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible HVO en los tres modos de operación estudiados (U9, PO ₂ , Pin), Experimentos 7-9 en Tabla 2.	37
Figura 11. Concentración de CO, CO ₂ y CO+CO ₂ (ppm); y NO, NO ₂ y NO _x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible GTL en los tres modos de operación estudiados (U9, PO ₂ , Pin), Experimentos 10-12 en Tabla 2.	38
Figura 12. Variación del peso de la muestra de hollín biodiésel con aumento de la presión de inyección (Pin) en función de la temperatura hasta 500°C en atmósfera de N ₂ . Experimento realizado en TGA.	41
Figura 13. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente [Levenspiel, 1975].	43
Figura 14. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ en función de W_c Hollín biodiésel para los modos de operación U9, PO ₂ y Pin.	46
Figura 15. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ en función de W_c Hollín diésel para los modos de operación U9, PO ₂ y Pin.	46
Figura 16. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ en función de W_c Hollín HVO para los modos de operación U9, PO ₂ y Pin.	46
Figura 17. $(-dW_c/dt) \cdot (1/W_c^{2/3})$ en función de W_c Hollín GTL para los modos de operación U9, PO ₂ y Pin.	46

Figura 18. $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín biodiésel. Experimentos 1-3 en Tabla 2.....	47
Figura 19. $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín diésel. Experimentos 4-6 en Tabla 2.....	48
Figura 20. $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín HVO. Experimentos 7-9 en Tabla 2.....	49
Figura 21. $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín GTL. Experimentos 10-12 en Tabla 2.....	50
Figura 22. Concentración NO _x , NO ₂ y NO frente al tiempo a 600°C para biodiésel con post inyección de oxígeno y diésel con un aumento de la presión de inyección	53
Figura A1. Proceso de transesterificación.....	66
Figura A2. Parámetros cambiados en el modo de operación [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014]	68
Figura B1. Esquema de la instalación experimental para el estudio de interacción de hollín con NO ₂	71
Figura B2. Controlador de flujo másico.....	72
Figura B3. Programa de control de caudales	73
Figura B4. Flujómetro.....	73
Figura B5. Horno eléctrico.....	74
Figura B6. Controlador de temperatura.....	74
Figura B7. Reactor de cuarzo (cabeza y cuerpo).....	75
Figura B8. Esquema del reactor de interacción de hollín con NO ₂	76
Figura B9. Analizador IR en continuo de CO/CO ₂	77
Figura B10. Programa de registro de datos de concentración (ppm) en continuo de CO/CO ₂ ..	78
Figura B11. Analizador CLD 62 en continuo de NO/NO _x	79
Figura B12. Analizador termogravimétrico NETZSCH STA 449 F3.....	80

Índice de Tablas

Tabla 1. Límites de emisión máximos de la normativa europea (en mg/ km recorrido).....	15
Tabla 2. Condiciones experimentales para la interacción hollín-NO ₂	35
Tabla 3. Relación inicial CO/CO ₂ obtenida en los experimentos de interacción hollín/NO ₂ y peso de hollín inicial (W _{c0}). Experimentos 1-12 en Tabla 2.....	40
Tabla 4. Resultado de la interacción CO-NO ₂ en fase gas. Concentraciones en ppm.....	42
Tabla 5. Tiempo para la reacción completa, τ. Hollín biodiésel.....	48
Tabla 6. Tiempo para la reacción completa, τ. Hollín diésel.....	48
Tabla 7. Tiempo para la reacción completa, τ. Hollín HVO.....	49
Tabla 8. Tiempo para la reacción completa, τ. Hollín GTL.....	50
Tabla 9. Tiempos de reacción para distintos combustibles y modos de operación.	51
Tabla A1. Propiedades de los combustibles diésel, HVO, GTL y biodiésel [Adaptada de Lapuerta y cols., 2014].....	66
Tabla A2. Caracterización del modo urbano U9 [Lapueta y cols., 2014].....	68
Tabla B1. Características técnicas del analizador de CO/CO ₂	77
Tabla B2. Características técnicas del analizador en continuo de NO/NO _x	79

Apartado 1

Introducción y Objetivos

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 INTRODUCCIÓN

La conservación del medio ambiente es hoy en día una de las principales preocupaciones en la sociedad. El aumento de la actividad humana y como consecuencia el aumento de la contaminación atmosférica es uno de los grandes problemas a combatir en la actualidad. Una de las causas más importante de esta contaminación atmosférica se debe a los motores de combustión, ya que, por ejemplo, el número de vehículos con motor diésel se ha incrementado en gran medida en las últimas décadas, como se puede observar en la Figura 1.

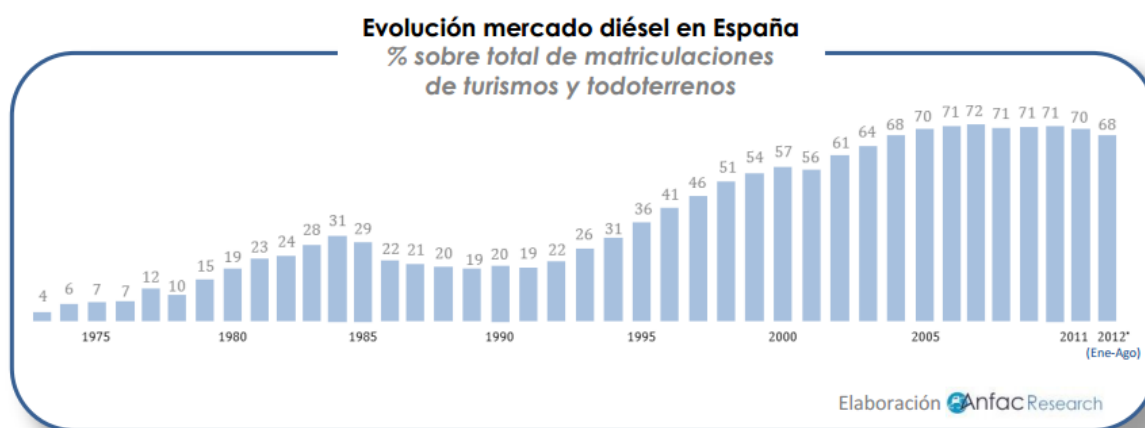


Figura 1. Evolución del mercado de turismos con motor diésel [1].

Según datos de ANFAC, Asociación Nacional de Fabricantes de Automóviles y Camiones, el porcentaje de motores diésel sobre el conjunto del mercado de turismos se sitúa en el 70%, con lo que dos de cada tres coches nuevos vendidos son de motor diésel.

Un motor diésel se puede considerar una alternativa para disminuir la contribución de los motores de combustión interna alternativos al bien conocido “efecto invernadero”. Al ser el motor diésel más eficiente que el motor Otto (de gasolina), tiene un menor consumo de combustible, y por lo tanto una menor cantidad de emisiones de dióxido de carbono que es el principal gas de efecto invernadero.

En un motor diésel, los principales contaminantes emitidos a la atmósfera durante su funcionamiento son el monóxido de carbono, los hidrocarburos inquemados y principalmente, los óxidos de nitrógeno y la materia particulada tipo hollín.

El hollín es materia particulada de pequeño tamaño, respirable, compuesta fundamentalmente por carbono, y se genera en procesos de combustión en zonas con déficit de oxígeno. La presencia de este contaminante en las emisiones de los sistemas de combustión es un indicativo de la ineficiencia del proceso, ya que aparece debido a una combustión incompleta, pudiendo causar problemas de ensuciamiento y de corrosión en las cámaras de combustión.

Introducción y Objetivos

Las emisiones de hollín suponen un problema para la salud humana debido a su carácter carcinogénico, ya que durante su formación quedan adsorbidos hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) que tienen carácter cancerígeno [Stanmore y cols., 2001]. Además, el hollín se considera un contaminante ambiental y puede afectar a las características de la atmósfera, contribuyendo a la disminución de la visibilidad y al calentamiento global.

Los principales óxidos de nitrógeno que se emiten como resultado del proceso de combustión en un motor diésel son: monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), a cuya suma conjunta se denomina normalmente NO_x. Durante el proceso de combustión, a alta temperatura, la forma termodinámicamente estable de NO_x es el NO y por eso es común hacer referencia de forma exclusiva al NO cuando se habla de mecanismos de formación de óxidos de nitrógeno en procesos de combustión. La formación de dióxido de nitrógeno (NO₂) se suele producir mediante reacciones lentas con oxígeno que tienen lugar incluso a temperatura ambiente.

La formación de NO en procesos de combustión es compleja y se puede generar principalmente a través de tres mecanismos distintos, denominados comúnmente: formación de NO_x combustible, NO_x térmico y NO_x inmediato. El NO_x combustible se produce por la oxidación del nitrógeno contenido en el combustible. La formación de NO térmico (mecanismo de Zeldovich (1946)) se produce a partir de la interacción entre el nitrógeno y oxígeno molecular presentes en el aire de combustión a altas temperaturas (superiores a 1300°C). En la cámara de combustión de un motor diésel para que al inyectar el combustible se produzca la combustión, tiene que haber aire. Las altas temperaturas alcanzadas durante la combustión provocan la combinación directa del oxígeno y el nitrógeno del aire para dar óxido nítrico (NO), éste NO luego se oxida parcialmente a NO₂ en el interior del propio sistema de combustión o ya en la atmósfera. La formación de NO térmico tiene una influencia relevante en este proceso. Finalmente, la formación de NO inmediato (mecanismo de Fenimore (1972)) ocurre en llamas de hidrocarburo, por reacción de nitrógeno molecular con radicales hidrocarburo. No obstante, este mecanismo generalmente sólo contribuye en un bajo porcentaje a la cantidad total de NO producido durante la combustión [Nelson y cols., 1992], por lo que en la mayoría de los casos se podría despreciar.

Por tanto, las instalaciones fijas de combustión (como las calefacciones), y los vehículos especialmente de motor diésel, emiten óxidos de nitrógeno con proporciones variables de NO₂ y NO. Posteriormente, el NO introducido en la atmósfera por las fuentes emisoras se oxida a NO₂, principalmente por reacciones fotoquímicas. Además, los óxidos de nitrógeno intervienen en diversas reacciones químicas que tienen lugar en la atmósfera, contribuyendo a problemas ambientales como la lluvia ácida, el *smog* fotoquímico o el calentamiento global.

En este contexto, la actividad humana es una gran amenaza para la calidad del aire debido a la contaminación atmosférica que provoca, haciendo necesaria la reducción de las emisiones de estos contaminantes, hollín y NO_x. Los límites de emisión de hollín y NO_x en motores diésel están regulados por la legislación europea a través de la Normativa Euro. Esta normativa entró en vigor en 1992 con la denominada Euro 1. A partir de entonces ha ido evolucionando y fijando límites de emisión cada vez más restrictivos, Figura 2.

Introducción y Objetivos

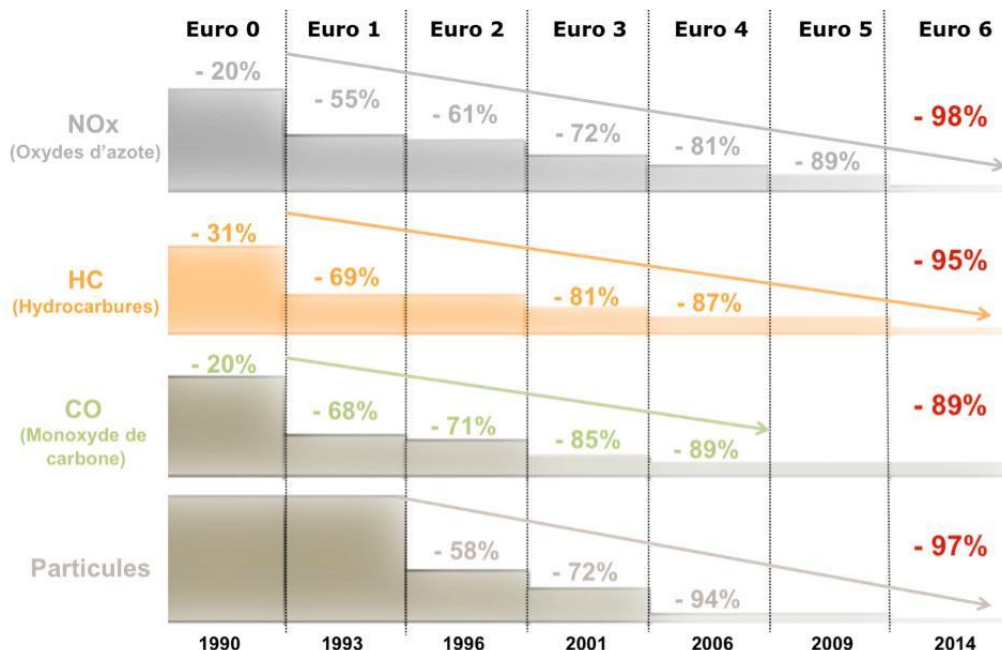


Figura 2. Normativas Euro [Norbert Dentressangle] [2].

La normativa Euro 6, que acaba de entrar en vigor el 1 de septiembre de 2014 en lo que se refiere a homologación y el 1 de septiembre de 2015 en cuanto a matriculación y venta de vehículos nuevos, impone medidas más restrictivas a las ya impuestas por la Euro 5. La evolución de la normativa Euro en cuanto a emisiones de NO_x y materia particulada se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Límites de emisión máximos de la normativa europea (en mg/ km recorrido).

Año	Normativa	NO _x	PM
1992	Euro 1	-	180
1996	Euro2	-	80
2000	Euro3	500	50
2005	Euro4	250	25
2009	Euro 5	180	5
2014	Euro 6	80	5

Para conseguir la disminución de estas emisiones contaminantes se plantean distintas estrategias, las cuales se pueden clasificar en tratamiento de los gases de escape, cambios de combustible a utilizar y modificaciones en el diseño del motor.

Dentro de las modificaciones en el motor, una de las técnicas utilizadas para reducir los NO_x en los motores diésel es la recirculación de los gases de escape. Al aplicar esta técnica se disminuye la fracción másica de oxígeno a la entrada al diluir el aire con los gases de combustión recirculados, por lo que se reduce la temperatura máxima conseguida durante el proceso de combustión y, por consiguiente, la formación de NO térmico.

En lo que se refiere a cambios en el combustible, se está estudiando el uso de biocombustibles y combustibles alternativos. Hoy en día, los gobiernos promueven el uso de combustibles alternativos para reemplazar, al menos parcialmente, los combustibles fósiles. Por esta razón para el año 2020 la energía renovable debe convertirse en el 10% de la energía total del consumo en el sector del transporte en la Unión Europea.

En cuanto al tratamiento de los gases de escape, los filtros de partículas y los convertidores catalíticos de NO_x son las líneas de investigación más seguidas. Los gases de escape se depuran al atravesar la cerámica porosa de la que están contruidos los filtros antipartículas (DPF), Figura 3. Los filtros están contruidos de forma que sus canales están cerrados alternativamente, obligando a los gases a atravesar la cerámica porosa y consiguiendo así atrapar las partículas de hollín antes de su emisión a la atmosfera. Como cualquier tipo de filtro, éste se satura por la acumulación de partículas, siendo necesario un proceso de regeneración, que puede conseguirse quemando las partículas a temperaturas por encima de los 600°C o instalando un catalizador [Arnal, 2014]. El uso de este tipo de dispositivo comenzó a extenderse en 2005-2006, coincidiendo con el inicio de la aplicación de la norma Euro 4.

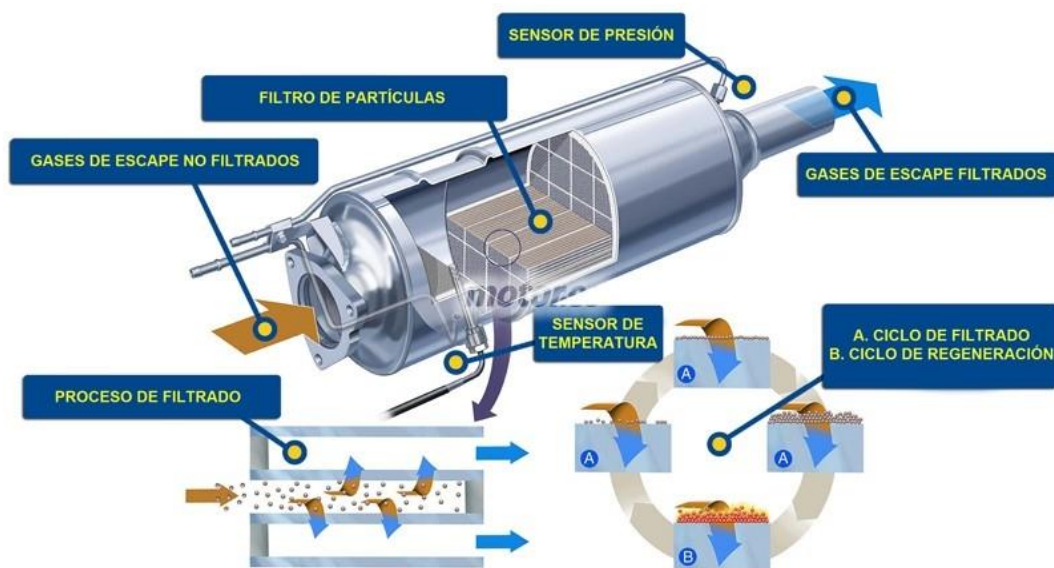


Figura 3. Filtro antipartículas diésel (DPF) [3].

En este contexto, el presente trabajo se centra en el estudio de la posible reducción de hollín por la interacción con el NO₂ (contaminante y agente oxidante presente en los gases de escape) en condiciones características de la trampa de hollín. A través de esta interacción se plantea la posibilidad de reducción conjunta de ambos contaminantes.

1.1.1 Descripción de la memoria

La memoria del presente trabajo queda estructurada en los siguientes apartados:

En el presente apartado se realiza una breve introducción sobre el alcance y objetivos de dicho trabajo, así como la justificación de la necesidad de su realización.

En el segundo apartado se exponen los antecedentes, a partir de los cuales se ha obtenido la información necesaria para el desarrollo del trabajo. Describe el mecanismo de interacción entre el hollín y el NO₂.

El apartado 3 es la metodología, contiene la caracterización del hollín en el que se describen las distintas muestras de hollín a utilizar en los experimentos (este apartado se desarrolla con detalle en el Anexo I). Además, se describe la instalación experimental en la que se han realizado los experimentos (este apartado se detalla en el Anexo II) y el procedimiento experimental seguido con las condiciones utilizadas.

En el apartado 4 se muestran detalladamente los principales resultados de los experimentos realizados de interacción hollín-NO₂, así como el análisis de los mismos a través del modelo de núcleo decreciente (MND) con control de la reacción química.

El apartado 5 muestra las conclusiones obtenidas a partir del trabajo realizado.

Finalmente, el apartado 6 muestra la bibliografía consultada durante la realización del trabajo.

1.2 OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es realizar un estudio de la interacción de hollín con NO₂ en condiciones de laboratorio bien controladas, para analizar las posibles sinergias de reducción del hollín generado en la cámara de combustión de un coche diésel y recogido en el filtro antipartículas, con los óxidos de nitrógeno formados, en concreto con NO₂.

Para la realización de este estudio se dispone de diferentes muestras de hollín recogidas en un banco de motores de la Universidad de Castilla La Mancha. Estos hollines fueron generados a partir de distintos combustibles (diésel, biodiésel, GTL y HVO) y además de varios modos de operación del motor (modo urbano, modo de mayor presión de inyección y modo de post inyección de O₂). De esta forma se analiza la interacción hollín-NO₂ y la influencia o no de los tipos de combustible a utilizar y el modo de operación del motor. El análisis de la interacción entre estos dos componentes en las condiciones presentes en los filtros antipartículas diésel (DPF) nos dará información de la reactividad del hollín y por tanto la posible reducción de emisiones a la atmósfera de estos dos contaminantes.

Introducción y Objetivos

Para alcanzar este objetivo global, en primer lugar se ha llevado a cabo el estudio experimental de la reactividad de hollín con 200 ppm de NO₂ a 500°C (condiciones típicas del filtro antipartículas diésel (DPF)). Posteriormente, con los resultados experimentales obtenidos se ha llevado a cabo el análisis cinético de la interacción de hollín con NO₂ mediante la utilización de las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente (MND) con control de la reacción química.

Los resultados de este estudio, además de contribuir a ampliar el conocimiento sobre el proceso de interacción de hollín con NO₂, han permitido comparar las diferentes muestras de hollín, analizando cómo influye el tipo de combustible y modo de operación del motor a la posterior reactividad de hollín generado con NO₂, y por tanto identificar las condiciones que dan lugar a un hollín más reactivo. De este modo, dicho hollín tendría una mayor capacidad para reducirse por interacción con NO₂ antes de ser emitido, consiguiendo una reducción de emisiones a la atmósfera, que es uno de los principales retos a conseguir por este tipo de vehículos diésel para adaptarse a la legislación cada vez más restrictiva.

Apartado 2

Antecedentes

- Interacción de hollín con dióxido de nitrógeno (NO_2)
- Determinación del mecanismo de reacción para la interacción hollín- NO_2

2. ANTECEDENTES

En este apartado se va a tener en cuenta los estudios realizados con anterioridad sobre la temática del presente trabajo.

2.1 Interacción de hollín con dióxido de nitrógeno (NO₂)

La tecnología del filtro de partículas (DPF) se considera la solución más prometedora hacia el logro de las normas de emisión de materia particulada (hollín) en vehículos, aunque estos filtro antipartículas diésel se saturan por la acumulación de partículas, siendo necesario un proceso de regeneración. La regeneración del filtro, es decir, el proceso de eliminación del hollín retenido en el filtro para evitar la acumulación excesiva, puede llevarse a cabo por oxidación térmica a través del oxígeno presente en el gas de escape. Esta reacción se produce con alta reactividad a temperaturas superiores a 500-550°C, por lo que rara vez se encuentran bajo las condiciones típicas presentes en el filtro de partículas, 250-500°C.

Por otra parte, el NO₂ es altamente reactivo con hollín, es capaz de oxidar el hollín a temperaturas tan bajas como 250°C [Kandylas y cols., 2002], que pueden encontrarse durante ciclos normales de conducción en las emisiones de un motor diésel. Sin embargo, el NO₂ está presente en los gases de escape a concentraciones muy bajas (5-15% del total de los NO_x, o menos de 50 ppm), que pueden no ser suficientes para proporcionar las velocidades de reacción requeridas [Schejbal y cols., 2010].

La concentración de NO₂ en el gas de escape que entra en el filtro se puede aumentar mediante la colocación de un catalizador de oxidación de NO con O₂ antes del filtro antipartículas. A temperaturas de 300 a 350°C, mediante un proceso catalítico se oxida una proporción de NO de los gases de escape para formar NO₂, aumentando la fracción de NO₂ aproximadamente en un 50% de total de NO_x [Kandylas y cols., 2002]. A temperaturas superiores de 200°C este NO₂ debería continuamente interactuar con las partículas de hollín depositadas en el filtro antipartículas, dando lugar a una oxidación progresiva de las mismas [Müller y cols., 2012]. Los sistemas catalíticos diseñados para la formación de NO₂ a través de la oxidación de NO con O₂ requieren catalizadores de metales preciosos dopados para aumentar la velocidad de reacción y así formar suficiente cantidad de NO₂ [Schejbal y cols., 2010].

En 2012, Müller y cols., estudiaron el efecto de la adición de NO₂ a la alimentación de O₂ sobre la oxidación del hollín presente en el filtro antipartículas. Los autores encontraron que el NO₂ acelera la oxidación de hollín a baja temperatura, en la región de 250-400°C, a través de la generación de grupos funcionales activos en la superficie del sólido. Además, observaron que la energía de activación aparente de combustión se reduce notablemente en presencia de NO₂.

El mecanismo propuesto por Müller y cols., (2012) para la oxidación del hollín en el filtro antipartículas incluye las siguientes reacciones:



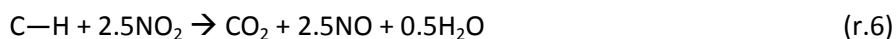
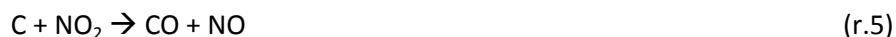
De la interacción entre el hollín y NO₂ los principales productos de reacción son el CO₂ y CO, y el NO fruto de la reducción del NO₂. Los balances de masa sobre el carbono y el oxígeno demostraron que casi todo el carbono pasa a CO₂, y en menor cuantía a CO; y el NO₂ solo pasa a NO. La oxidación del hollín con NO₂ es de primer orden con respecto al NO₂ [Tighe y cols., 2012].

2.2 Determinación del mecanismo de reacción para la interacción hollín-NO₂

En 2001, Stanmore y cols., realizaron un *review* sobre la oxidación del hollín, donde se encuentra la reacción (r.4) como la reacción global de interacción de hollín con NO₂:



Entrando un poco más en detalle en el mecanismo de interacción de hollín con NO₂, Tighe y cols., (2012) concluyeron que entre 300-400°C, es decir, temperaturas típicas de los gases de escape de un vehículo diésel, la concentración de NO₂ puede ser lo suficientemente alta para oxidar el hollín a través de:



Donde C-H son hidrocarburos que pueden estar presentes en el hollín.

Sin embargo, el mecanismo de reacción completo para la interacción hollín-NO₂ es más complejo y engloba intermedios de reacción, como se detalla a continuación.

Los sitios activos sobre la superficie de hollín se forman después del proceso de nucleación de las partículas de hollín, pudiendo dar lugar a que las partículas de hollín reaccionen con el NO_x [Muckenhuber y Grothe, 2006].

Se considera que el proceso comienza generalmente con la adsorción de la molécula reactiva sobre la superficie de carbono. El NO₂ reacciona directamente con la superficie de hollín, se une a la superficie a través del átomo de oxígeno, Figura 4 [Muckenhuber y Grothe, 2006].

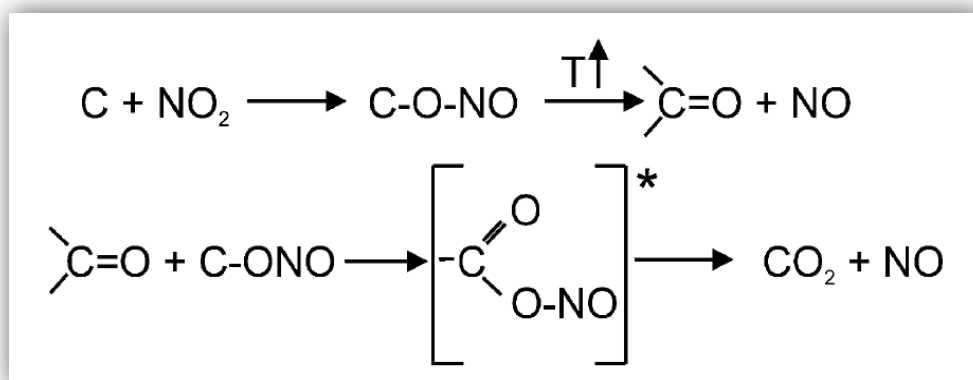


Figura 4. Mecanismo de oxidación de hollín por NO₂ propuesto por Muckenhuber y Grothe (2006).

Cuando se eleva la temperatura el NO se separa y en la superficie de hollín permanece un grupo carbonilo. El restante C=O se oxida adicionalmente por una segunda molécula de NO₂ vecina, que está quimisorbida a la superficie de hollín. Se forma un acil-nitrito (grupo intermedio durante el proceso de calentamiento), que se descompone en NO y CO₂. Este proceso tiene lugar a temperaturas entre 25°C y 700°C.

El mecanismo de reacción corrobora la transferencia de dos átomos de oxígeno a partir de dos moléculas de NO₂ en el grupo funcional ácido. Kalberer y cols., (1999) observaron dos procesos con cinéticas diferentes para la quimisorción de NO₂ sobre las partículas. Con este mecanismo, en el caso de baja presión de NO₂, la distancia media entre moléculas vecinas de NO₂ en la superficie de hollín es insuficiente para una reacción química y, por lo tanto, no se produce la oxidación adicional del grupo C=O restante. Solo aparece la señal de desorción del NO.

Posteriormente, en 2012, Leistner y cols., propusieron un mecanismo de reacción, Figura 5, para la formación de CO₂ a partir de la interacción de hollín con NO₂ que engloba las siguientes reacciones elementales:



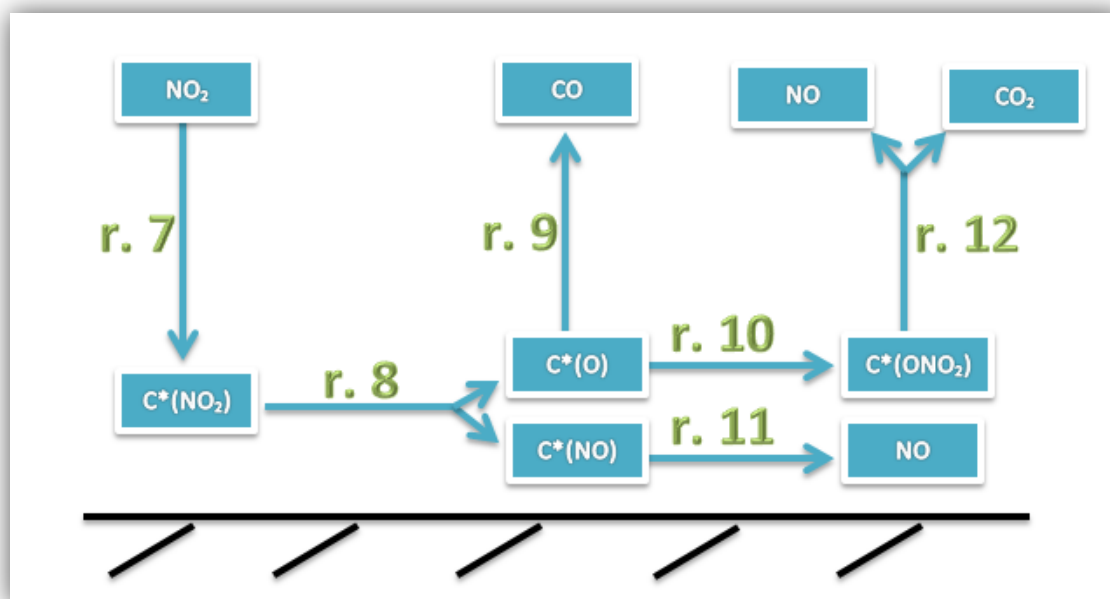


Figura 5. Mecanismo de oxidación de hollín por NO₂ propuesto por Leistner y cols., (2012).

Inicialmente, el NO₂ se une a la superficie de la partícula de hollín para formar el complejo C*(NO₂) (r.7), donde C* representa diferentes tipos de sitios activos del carbono. El complejo C*(NO₂) no es estable a temperaturas inferiores a 200°C. Por lo tanto, el NO₂ adsorbido se convierte instantáneamente a C*(NO) a baja temperatura. A temperaturas más altas de 600°C, sin embargo, la desorción de NO₂ empieza a ser significativa y pronto se limita el número de grupos funcionales C*(NO₂) en la superficie.

También se demostró que C*(NO₂) se divide a temperaturas más altas, formando un grupo carbonilo, C*(O), según la reacción (r.8). En este punto, C*(O) prevalece en la superficie en comparación con C*(NO₂), y en lugar de formar C*(ONO₂), comienza a formarse CO a temperaturas más bajas a través de la reacción (r.9).

En esta interacción, la adsorción/desorción del NO₂ controla la velocidad por encima de 600°C; y por debajo de esta temperatura, es la formación del complejo de superficie C*(ONO₂) (r.10) la etapa controlante. Por tanto, por debajo de 600°C, la formación de C*(ONO₂) a través de (r.10) controla el consumo hollín y NO₂ en la superficie. Además, casi todo el CO y CO₂ viene a través del estado de transición [C(O-ONO)]. Así, algunos pasos elementales forman CO₂ y otros CO.

La Figura 6 muestra la evolución teórica de la concentración de las distintas especies involucradas en el mecanismo de reacción del hollín con NO₂ en función de la temperatura [Leistner y cols., 2012]. El perfil de CO₂ presentan dos picos: uno entre 600 y 700°C, que coincide con el pico de CO y se encuentran funcionalidades del tipo C*(Ox), como los formados anteriormente en la reacción (r.8). El otro pico se encuentra a 140°C, y su formación es probablemente debida a la formación y descomposición de un grupo ácido C*(ONO₂), resultando en CO₂ y NO [Leistner y cols., 2012].

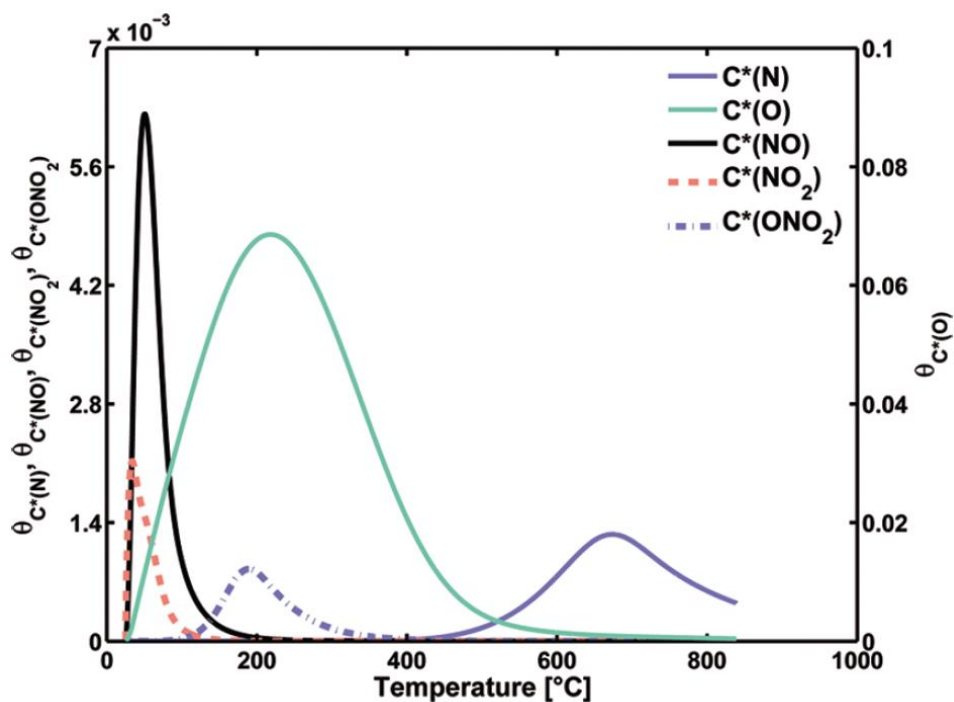


Figura 6. Compuestos intermedios detectados en la interacción hollín-NO₂ [Leistner y cols., 2012].

Además de la importancia de estudiar el proceso de interacción de hollín con NO₂ con vistas a minimizar las emisiones de este contaminante, hay un creciente interés por investigar reacciones heterogéneas entre el NO₂ y partículas de hollín, ya que el ácido nitroso (HONO) [Arens y cols., 2001; Lelièvre y cols., 2004; Aubin y cols., 2007], el monóxido de nitrógeno (NO), o incluso el óxido nitroso (N₂O) se han observado como productos de interacción entre el NO₂ y diferentes materiales carbonosos en experimentos de laboratorio.

Apartado 3

Metodología

- Caracterización de las muestras de hollín
- Instalación experimental

3. METODOLOGÍA

En este apartado se describen los hollines considerados en este trabajo, para intentar establecer una relación entre las propiedades estructurales del hollín y su reactividad. Así como la descripción de la instalación experimental utilizada, y se detalla el procedimiento experimental seguido.

3.1 Caracterización de las muestras de hollín

La composición exacta de las partículas de hollín depende de la tecnología aplicada en el motor, las condiciones de operación y el combustible empleado. La caracterización del hollín formado en los procesos de combustión es de gran interés, ya que cuanto más reactivo sea el hollín, la velocidad de consumo del mismo será mayor y, por lo tanto, se emitirá una menor cantidad de partículas al medio ambiente [Arnal, 2014].

En este apartado se muestra de manera resumida los tipos de combustible, así como los modos de operación del motor. En el Anexo I se explica detalladamente la caracterización de dichas muestras de hollín.

3.1.1 Clasificación tipos de muestras de hollín

En el presente trabajo, se analizan doce tipos de hollín distintos, generados a partir de la combustión de distintos combustibles y con distintos modos de operación del motor.

Se generaron los distintos tipos de hollines a partir de la utilización 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, y otros combustibles alternativos, como GTL y HVO, aparecen como combustibles futuros para los próximos años.

- **Diésel** es un hidrocarburo líquido compuesto fundamentalmente por parafinas, aunque contiene compuestos aromáticos, y se utiliza como combustible de referencia para la comparación con los combustibles alternativos.
- **GTL** (*Gas to liquids*) se genera mediante el proceso de *Fischer-Tropsch* a baja temperatura a partir de gas natural produciendo hidrocarburos líquidos, en este caso gasoil. Este tipo de combustible es casi completamente parafínico, libre de compuestos aromáticos, y tiene un alto número de cetano.

- **HVO** (hidrobiodiésel) es un biocombustible obtenido mediante hidrogenación catalítica de aceites vegetales. Son hidrocarburos parafínicos de cadena lineal que están libres de compuestos aromáticos, oxígeno y azufre y tiene un elevado número de cetano. Además presenta características excepcionales para ser utilizado como combustible en los motores de ciclo diésel.
- **Biodiésel** es un biocombustible líquido que se obtiene a partir de aceites vegetales mediante el proceso industrial de transesterificación, y que se aplica en la preparación de sustitutos del gasóleo. Además, tiene mejores propiedades lubricantes y mucho mayor índice de cetano que el diésel.

Además de analizar la influencia del tipo de combustible en la interacción hollín-NO₂, con cada combustible se han analizado distintos modos de operación del motor (modo urbano, post inyección de oxígeno y aumento de la presión de inyección), ya que la calidad y cantidad de hollín generado varía con las condiciones de combustión del motor.

- El **modo de funcionamiento urbano** ha sido denotado como modo 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).

Para evaluar la influencia del modo de operación sobre la reactividad del hollín generado hacia NO₂, se han realizado las siguientes modificaciones:

- **Post inyección de O₂**, esta variación propuesta consiste en una adición de O₂ 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.
- **Aumento de la presión de inyección.** Los sistemas modernos de inyección *common rail* permiten una amplia gama de presiones de inyección, la tendencia va hacia mayores presiones para mejorar la combustión. 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.

3.2 Instalación experimental

El estudio de la interacción entre hollín y NO₂ se ha llevado a cabo en una instalación experimental ubicada en el laboratorio de Reacciones en Combustión, perteneciente al Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A) de la Universidad de Zaragoza.

Esta instalación experimental consta básicamente de un sistema de alimentación, un sistema de reacción y un sistema de análisis de gases, Figura 7. Los cuales se describen brevemente a continuación.

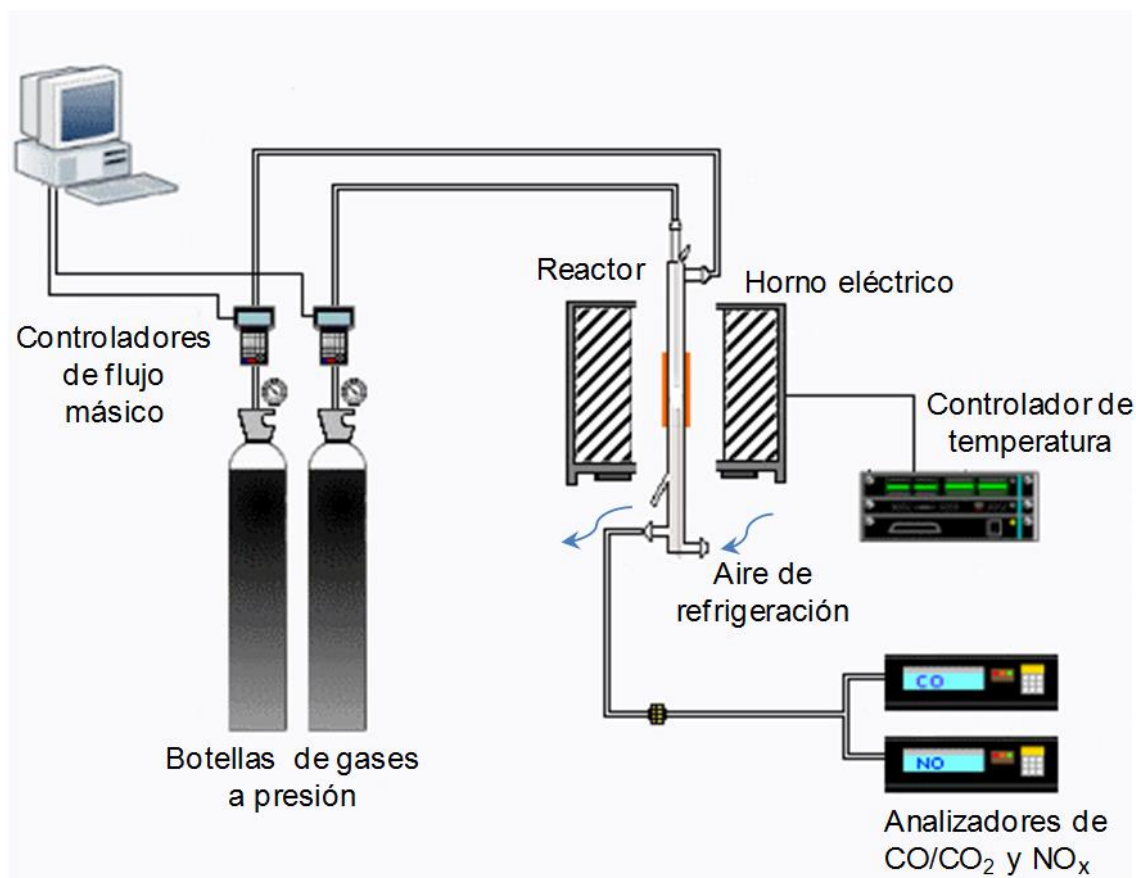


Figura 7. Esquema de la instalación de interacción de hollín con NO₂.

Sistema de alimentación: consta de las distintas botellas de gases para llevar a cabo el experimento, controladores de flujo másico y medidores de caudal.

Sistema de reacción: formado por un horno con controlador de temperatura y un reactor de cuarzo refrigerado por aire. A la salida del sistema de reacción se sitúa un filtro de partículas.

Sistema de análisis de los gases: los gases a la salida del reactor se analizan mediante un analizador IR en continuo de CO/CO₂ cuyos datos se recogen mediante un programa informático en un ordenador. Y un analizador en continuo por quimiluminiscencia de NO_x (NO y NO₂) cuyos datos se recogen mediante *dataloggers* y se analizan mediante un programa informático en un ordenador.

Los gases de salida de los experimentos se extraen por medio de campanas.

La descripción detallada de todos los elementos que forman parte de la instalación se recoge en el Anexo II.

Al inicio de la experimentación se realizaron unos experimentos de caracterización de la interacción hollín-NO₂ para determinar las condiciones de operación a las que llevar a cabo el presente trabajo. Para este estudio previo se utilizó un hollín tipo Printex- U (ampliamente caracterizado en un estudio anterior del grupo de investigación [Arnal, 2014], y con 200 ppm de NO₂ en N₂, se modificó la temperatura de reacción para observar la variación de la reactividad con la temperatura.

Se realizaron experimentos a 400°C, 450°C, 500°C y 600°C, y se observó cómo a 400°C la interacción del hollín con NO₂ era relativamente lenta mientras que aumentando la temperatura aumentaba la reactividad de hollín. Teniendo en cuenta las condiciones del filtro de partículas (DPF), en el cual la temperatura se sitúa entre 350 y 500°C, se eligió una temperatura de reacción de 500°C para hacer los experimentos representativos de la realidad.

3.2.1 Descripción de un experimento

Todos los experimentos de interacción de hollín con NO₂ se han realizado siguiendo el mismo procedimiento, independientemente del hollín a utilizar.

En todos los experimentos se trabaja con un caudal total constante de 1000 mL (N)/min, una concentración de NO₂ de 200 ppm, y utilizando N₂ para cerrar el balance. Por tanto, teniendo en cuenta el caudal total de trabajo y la concentración de NO₂ en la botella utilizada (5000 ppm de NO₂ en N₂), el caudal de NO₂ en condiciones normales introducido al reactor es de 40 mL (N)/ min, siendo el caudal de N₂ de 960 mL (N)/ min. Para determinar los caudales en condiciones reales, se toman los datos de presión y temperatura en el momento de iniciar cada experimento.

Antes de empezar cada experimento se procede a la calibración del medidor en continuo de CO/CO₂. Dicho medidor posee cubetas de calibración internas, por lo que diariamente para su calibración sólo es necesario el uso de una corriente de N₂ para determinar el blanco.

Los distintos caudales que se utilizan a lo largo del experimento se miden mediante un burbujímetro, y se controlan mediante los controladores de flujo másico. Mediante un sistema de válvulas, se permite la entrada al reactor de los distintos caudales.

En el reactor de cuarzo se introduce primero 150 mg de lana de cuarzo que hará de lecho, después 200 mg de arena de sílice y una mezcla de 150 mg de arena de sílice y aproximadamente 5 mg de hollín. La arena de sílice se utiliza para facilitar la introducción de hollín en el reactor, evitando su aglomeración o su adhesión a las paredes del reactor.

A continuación el reactor se introduce en el horno, donde se coloca la cabeza y se conectan las entradas y salidas de gases así como del aire de refrigeración. Estas uniones se sellan mediante grasa de grafito resistente a altas temperaturas y se fijan con pinzas.

Metodología

En el experimento se distinguen dos fases: el calentamiento y el experimento propiamente dicho. Durante el calentamiento, se introduce nitrógeno al reactor, con un caudal igual al utilizado durante la reacción: 1000 mL (N)/min. Este calentamiento se realiza desde temperatura ambiente hasta la temperatura de reacción (500°C) con una rampa de calentamiento de 10°C/min. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se modifican los caudales introducidos de nitrógeno y se introduce el caudal deseado de NO₂. En este momento se considera que comienza el experimento de interacción de hollín con NO₂.

Los productos gaseosos de la interacción del hollín con NO₂, son conducidos a la salida del reactor y de allí al analizador en continuo de CO/CO₂. En este analizador se toman datos de la concentración (ppm) de CO y de CO₂ durante el transcurso de la reacción. Este analizador está conectado directamente al analizador de NO/NO_x que nos da la información de NO y de NO₂ mediante la diferencia de los dos anteriores.

El experimento se considera concluido cuando la concentración de CO y CO₂ a la salida alcanza valores inferiores a las 10 ppm.

Apartado 4

Resultados y Discusión

- Interacción hollín-NO₂
- Estudio cinético de la interacción hollín-NO₂
- Reactividad hollín- NO₂

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se analizan los principales resultados obtenidos en los experimentos de interacción hollín-NO₂, se determina la reactividad del hollín hacia NO₂ y se comparan los resultados obtenidos en función del combustible y las condiciones de operación para la obtención de las distintas muestras de hollín.

Se han realizado experimentos de interacción entre hollín y 200 ppm de NO₂ a 500°C con distintas muestras de hollín generadas a partir de los combustibles: diésel, biodiésel, HVO y GTL, y con los tres modos de operación del motor: modo urbano, post inyección de oxígeno y aumento presión de inyección (Apartado 3.1). Las condiciones de los experimentos realizados quedan resumidas en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales para la interacción hollín-NO₂.

	Biodiésel	Modo urbano (U9)	Exp.1
		Post inyección de oxígeno (PO ₂)	Exp.2
		Aumento presión de inyección (Pin)	Exp.3
	Diésel	Modo urbano (U9)	Exp.4
		Post inyección de oxígeno (PO ₂)	Exp.5
Tipo de hollín		Aumento presión de inyección (Pin)	Exp.6
	HVO	Modo urbano (U9)	Exp.7
		Post inyección de oxígeno (PO ₂)	Exp.8
		Aumento presión de inyección (Pin)	Exp.9
	GTL	Modo urbano (U9)	Exp.10
		Post inyección de oxígeno (PO ₂)	Exp.11
		Aumento presión de inyección (Pin)	Exp.12
Peso de hollín	5 mg		
Concentración de NO₂	200 ppm		
Temperatura de reacción	500°C		

4.1 Interacción hollín-NO₂

En los experimentos realizados los principales productos que se han formado y cuantificado durante la interacción hollín-NO₂, son el CO₂ y CO, y el NO formado a causa de la reducción de NO₂.

El mecanismo de oxidación de hollín por NO₂ propone como productos mayoritarios CO y CO₂, de manera global según las reacciones r.1 y r.2. La descripción detallada del

mecanismo de interacción de hollín con NO₂ se puede consultar en el apartado de antecedentes (Apartado 2).



A partir de los resultados obtenidos en los experimentos de reactividad, se ha analizado la evolución de la concentración de los principales productos frente al tiempo.

Las Figuras 8, 9, 10 y 11 muestran la concentración de CO, CO₂ y la suma de estos, así como la concentración de NO, NO₂ y NO_x en función del tiempo de reacción, obtenidas para los diferentes hollines analizados (biodiésel, diésel, HVO y GTL) y los modos de operación del motor utilizados (modo urbano, post inyección de oxígeno y aumento de presión de inyección) respectivamente.

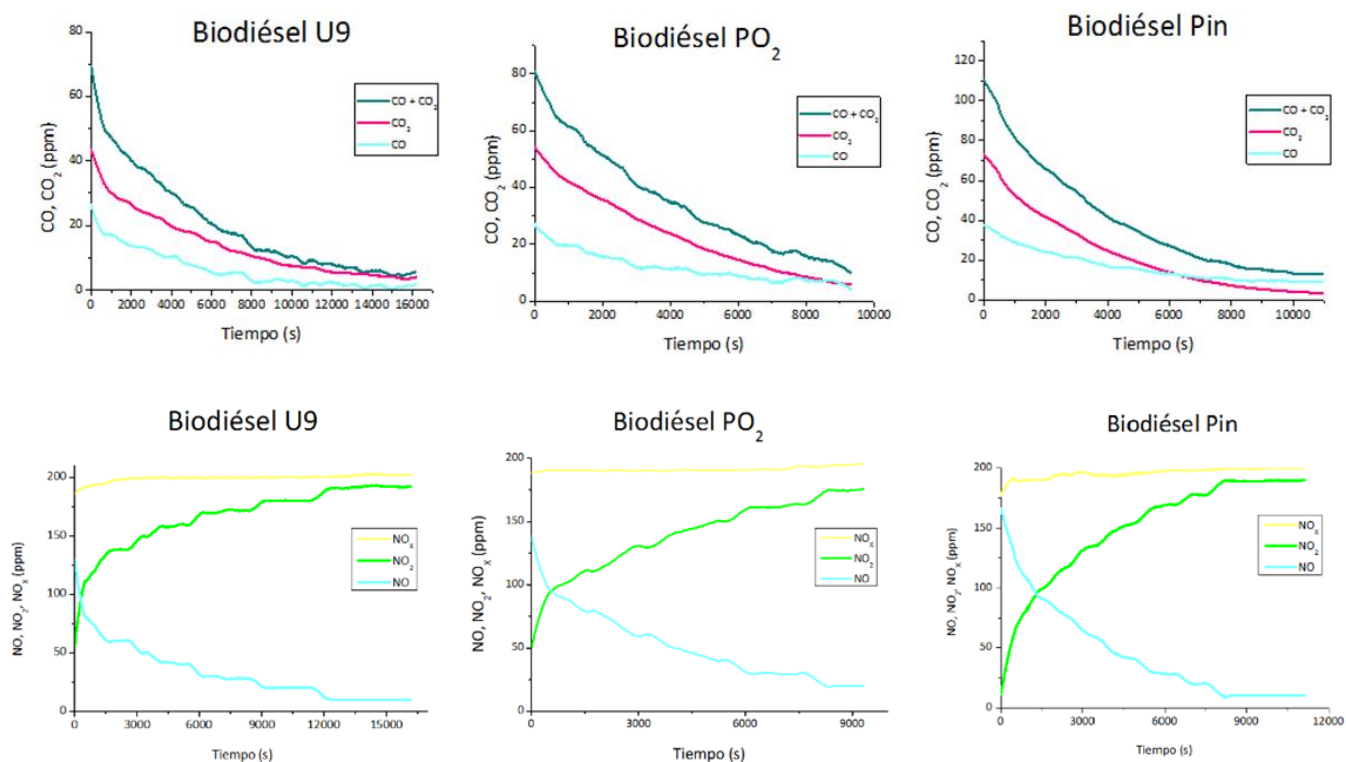


Figura 8. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm); y NO, NO₂ y NO_x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible biodiésel en los tres modos de operación estudiados (U9, PO₂, Pin), Experimentos 1-3 en Tabla 2.

Resultados y Discusión

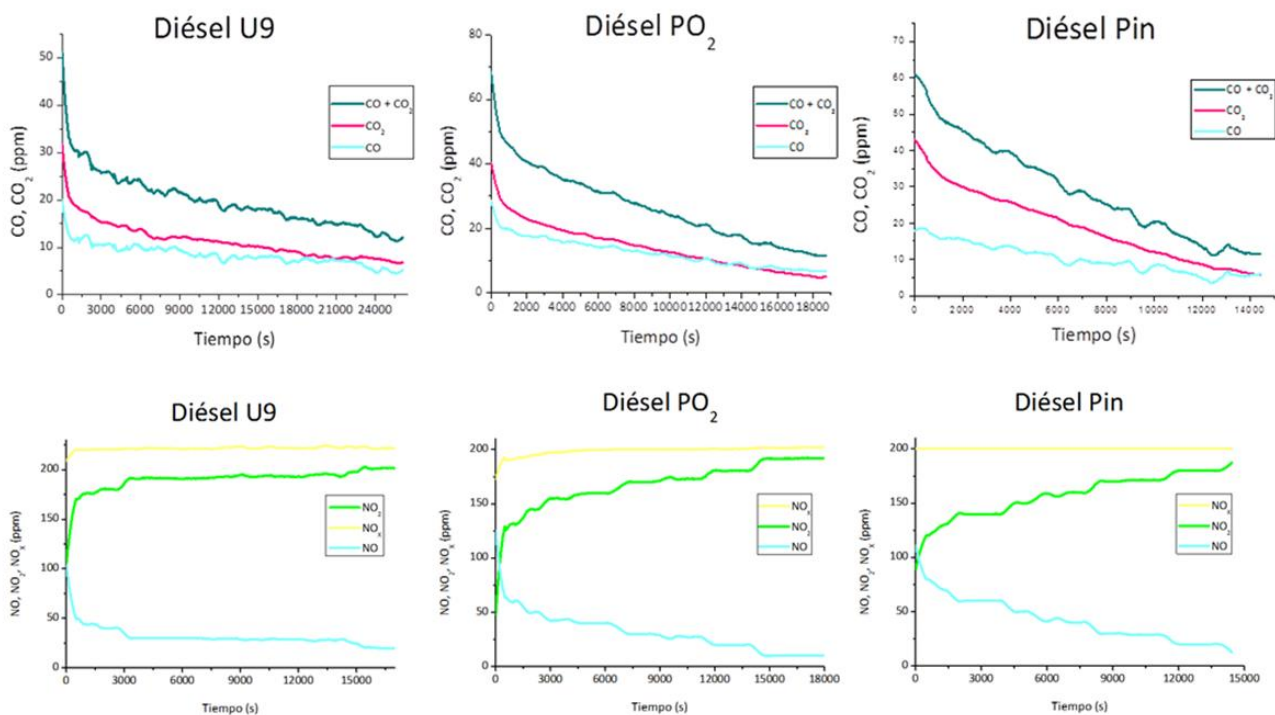


Figura 9. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm); y NO, NO₂ y NO_x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible diésel en los tres modos de operación estudiados (U9, PO₂, Pin), Experimentos 4-6 en Tabla 2.

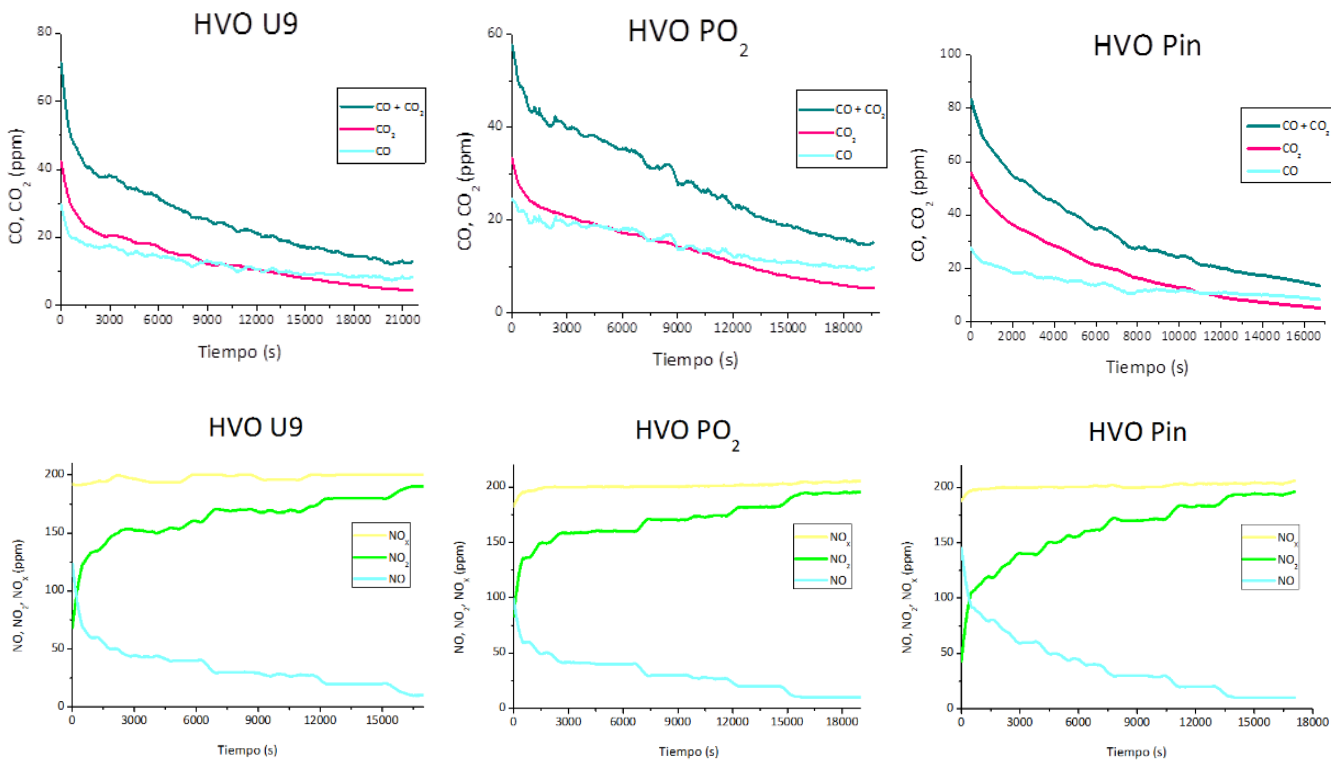


Figura 10. Concentración de CO, CO₂ y CO+CO₂ (ppm); y NO, NO₂ y NO_x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible HVO en los tres modos de operación estudiados (U9, PO₂, Pin), Experimentos 7-9 en Tabla 2.

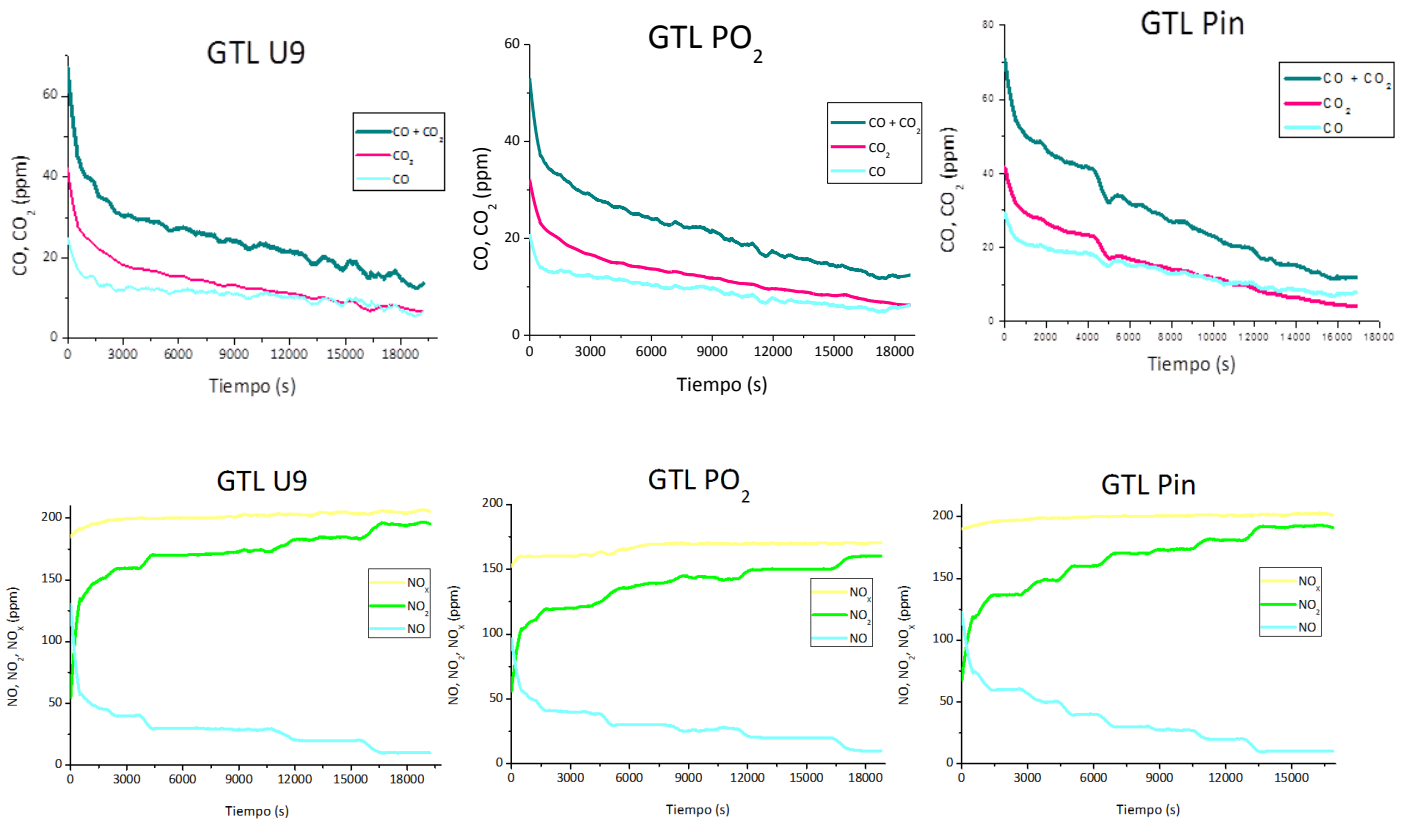


Figura 11. Concentración de CO , CO_2 y $\text{CO} + \text{CO}_2$ (ppm); y NO , NO_2 y NO_x (ppm) en función del tiempo de reacción (s). Combustible GTL en los tres modos de operación estudiados (U9, PO_2 , Pin), Experimentos 10-12 en Tabla 2.

Analizando de forma general todos los perfiles de concentración de CO y CO_2 en función del tiempo, en todos los casos se mantiene una misma tendencia. Para los primeros tiempos de reacción ambos productos alcanzan los valores máximos de concentración, y con el tiempo éstos descienden progresivamente, coincidiendo con el consumo de la masa de hollín depositada en el lecho. No obstante, existen diferencias en los máximos de concentración de CO y CO_2 en función de la muestra de hollín considerada (combustible y modo de operación del motor utilizado para su formación).

Del mismo modo los perfiles de NO y NO_2 siguen la misma tendencia en todos los experimentos. La concentración de NO_x se mantiene constante en torno a 200 ppm durante todo el experimento, mientras que las concentraciones de NO y NO_2 van cambiando constantemente. Al inicio de la reacción la mayoría del NO_2 introducido reacciona para dar NO , por lo que se obtienen concentraciones bajas de NO_2 y altas concentraciones de NO , conforme transcurre la reacción la concentración de NO va disminuyendo hasta mantenerse en torno a 10 ppm, y el resto se mantiene como NO_2 . Aunque la tendencia es la misma en todos los experimentos, se puede observar como la conversión de NO_2 a NO se ve favorecida durante la reacción con el hollín de biodiésel, independientemente del modo de operación del motor considerado.

En la Figura 8 se puede observar como en el caso de hollín de biodiésel a mayor presión de inyección (P_{in}) las concentraciones de CO y CO₂ son bastante superiores a las de los otros dos modos de operación estudiados (U9 y PO₂) siendo [CO₂]=76 ppm y [CO]= 42 ppm para una mayor presión de inyección, frente a [CO₂]=56 ppm y [CO]=27 ppm con una post inyección de oxígeno y a [CO₂]=44 ppm y [CO]=29 ppm en modo urbano, al comienzo de la reacción (0-10 segundos de reacción). La misma tendencia se observa con el hollín generado en un motor con diésel en el que al inicio las concentraciones de CO₂ y CO son ligeramente superiores para el modo de mayor presión de inyección, y a su vez el hollín generado con post inyección de oxígeno es mayor que el modo urbano, Figura 9.

Se observa distinta tendencia en los combustibles HVO y GTL, Figuras 10 y 11, en los que usando una post inyección de oxígeno las concentraciones iniciales de CO₂ y CO son menores a los otros dos modos de operación. Aunque, al igual que el hollín formado a partir de combustibles biodiésel y diésel, el modo que genera mayores concentraciones de CO₂ y CO es con mayor presión de inyección.

Analizando la influencia del combustible, para un mismo tipo de operación del motor (concretamente para una mayor presión de inyección P_{in}), sobre la formación de CO y CO₂, se puede observar que el hollín de biodiésel es el que presenta los mayores niveles de formación de CO y CO₂ al comienzo del experimento. Este hecho se corresponde a su vez con los mayores niveles de reducción de NO₂ a NO. Según observó en su estudio Esarte (2011), el incremento de oxígeno como componente del combustible en la formación de hollín, está relacionado con la disminución de las emisiones de materia particulada y su reactividad. Extrapolando estos resultados al presente estudio, y teniendo en cuenta la tendencia de formación de CO, CO₂ y NO obtenida, se prevé que la reactividad del hollín del biodiésel vaya a ser superior a la de los otros combustibles analizados.

Para analizar de manera más detallada la distribución de productos procedentes de la interacción hollín-NO₂, en la Tabla 3 se muestra la relación de concentraciones CO/CO₂ al inicio de la reacción (0-10 segundos de reacción), además del peso inicial de hollín en la zona de reacción para cada experimento (peso de carbón depositado, W_c). El procedimiento para la determinación de esta masa inicial de hollín se describe a continuación.

La masa inicial de carbono en el reactor podría estimarse a partir de la cantidad de hollín introducida en el reactor (aproximadamente 5 mg). No obstante, hay que tener en cuenta la pérdida de carbono que se puede producir durante el calentamiento del hollín en atmósfera inerte hasta la temperatura de reacción y durante el tiempo de temperatura constante antes de comenzar la reacción, así como las pequeñas pérdidas de material que se producen al depositar la muestra en el interior del reactor.

El peso de hollín depositado ($W_{c,0}$) que se muestra en la Tabla 3 se ha calculado mediante el carbono obtenido en los productos gaseosos CO y CO₂ de la siguiente manera.

Los moles de carbono depositados se pueden calcular a partir de la ecuación:

$$C_{depositado} = \int_0^{\infty} (CO + CO_2) dt \cdot N_t \cdot 10^{-6} \quad (\text{Ec.1})$$

Resultados y Discusión

Donde N_t es el caudal de salida (mol/s):

$$N_t = \frac{Q \cdot P}{R_g \cdot T} = \frac{1 \frac{l}{min} \cdot \frac{1 min}{60 s} \cdot 1 atm}{0.082 \frac{atm \cdot l}{mol \cdot K} \cdot 273 K} = 7.44 \cdot 10^{-4} \frac{mol}{s} \quad (Ec.2)$$

Con el carbono depositado (Ec.1) se obtiene el carbono reaccionado a cada instante:

$$C_{reaccionado} = \left(\int_0^{\infty} (CO + CO_2) dt \cdot N_t \cdot 10^{-6} \right) \cdot N_t \cdot 10^{-6} \quad (Ec.3)$$

A partir de (Ec.1) y (Ec.3) se obtiene los moles de carbono en el reactor en cada instante.

$$C_t = C_{depositado} - C_{reaccionado} \quad (Ec.4)$$

Y el peso de carbono a cada instante (W_c (mg)) se obtiene a partir de la (Ec.4) y el peso molecular del carbono:

$$W_c \text{ (mg)} = C_t \cdot 12000 \frac{mg}{mol} \quad (Ec.5)$$

Tabla 3. Relación inicial CO/CO₂ obtenida en los experimentos de interacción hollín/NO₂ y peso de hollín inicial ($W_{c,0}$). Experimentos 1-12 en Tabla 2.

Combustible	Modo de Operación	[CO]/[CO ₂] Inicio	Peso de hollín inicial ($W_{c,0}$)
Biodiésel	U9	0,56	2,87
	PO ₂	0,45	2,90
	Pin	0,5	3,89
Diésel	U9	0,65	4,6
	PO ₂	0,7	4,46
	Pin	0,46	3,75
HVO	U9	0,7	4,86
	PO ₂	0,8	5,01
	Pin	0,46	4,92
GTL	U9	0,6	4,25
	PO ₂	0,67	3,59
	Pin	0,75	4,32

Como se puede observar en la Tabla 3, independientemente del origen de la muestra de hollín, el producto mayoritario de la interacción hollín-NO₂ es el CO₂. Estos resultados se encuentran en línea con el mecanismo propuesto en bibliografía para la interacción de hollín con NO₂, que engloba una primera etapa de formación de CO (r.1) para posteriormente reaccionar (r.2) dando lugar al CO₂.

Otros estudios de bibliografía de interacción de hollín generado a partir de diésel con NO₂ han medido la relación [CO]/[CO₂] y observaron que aumentaba con la temperatura, a 300°C 0,2 y a 450°C 0,35 [Tighe y cols., 2012]. Además encontraron que la adición de 10% en

volumen de H₂O a los gases oxidantes disminuyó la relación [CO]/[CO₂] por un factor de 2. A las temperaturas de interés, la reacción de desplazamiento agua-gas en la fase gas homogénea es tan lenta que puede ser ignorada. Sin embargo, encontraron que la presencia de vapor de agua incrementa la velocidad global de oxidación de hollín de un combustible diésel por NO₂ en al menos un 50% [Tighe y cols., 2012].

En cuanto al peso de hollín inicial en la zona de reacción, en la Tabla 3 se observa que en algunos experimentos el peso de hollín recuperado es inferior a la cantidad introducida al reactor (aproximadamente 5 mg). No obstante, como ya se ha comentado, hay que tener en cuenta que el hollín es un material muy volátil y por tanto se pueden producir pequeñas pérdidas durante su manipulación.

En concreto, en los experimentos realizados con hollín biodiésel, en general, los pesos de hollín recuperado que se obtienen son significativamente inferiores a los obtenidos en los demás experimentos. Para determinar si estas diferencias estaban originadas por una pérdida de carbono durante el calentamiento de la muestra de hollín hasta la temperatura de reacción, se llevaron a cabo unos experimentos de termogravimetría (TGA).

Para la muestra de hollín biodiésel con aumento de la presión inyección se analizó en la TGA la pérdida de masa durante el calentamiento de la misma (1,1 mg) en atmósfera de nitrógeno hasta 500°C a 10°C/min, simulando las condiciones de calentamiento de los experimentos de reactividad. Los resultados obtenidos de este experimento demuestran que además de posibles pérdidas de material al depositarlo en el reactor, se produce una pérdida de carbono durante el calentamiento, Figura 12. Esta pérdida de masa supone el 15% de la muestra de hollín y además, no se produce en forma de CO y CO₂ ya que estos compuestos son cuantificados durante el calentamiento en los experimentos de reactividad y no se ha detectado. Por tanto, esta pérdida de carbono estaría originada por la desorción de compuestos volátiles al aumentar la temperatura.

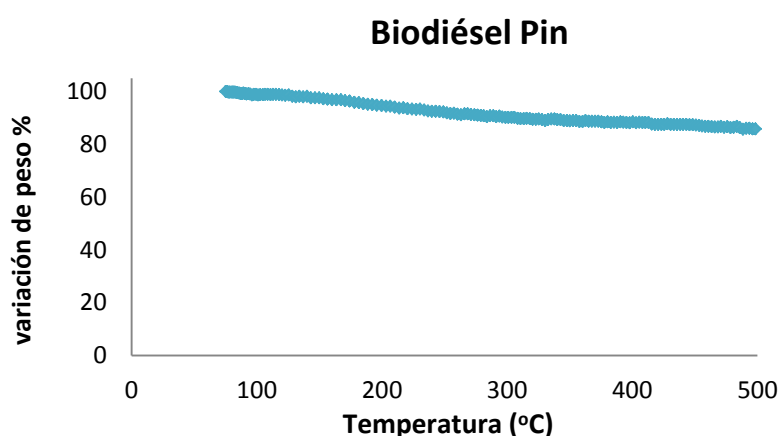


Figura 12. Variación del peso de la muestra de hollín biodiésel con aumento de la presión de inyección (Pin) en función de la temperatura hasta 500°C en atmósfera de N₂. Experimento realizado en TGA.

4.1.1 Reacción entre CO y NO₂

Para descartar la posible reacción en fase gas homogénea del CO formado con el NO₂, en el presente trabajo se llevó a cabo un experimento de interacción de CO con NO₂ en la misma instalación experimental (Apartado 3.2) y bajo las mismas condiciones de operación del presente trabajo (500°C), pero en ausencia de hollín en la zona de reacción.

Para dicha interacción se utilizó una botella de CO (de 18000 ppm de CO en N₂) y una de NO₂ (de 5000 ppm NO₂ en N₂). El caudal total a introducir en el reactor fue de 1000 mL (N)/min. Para realizar el experimento se utilizaron unas concentraciones de 200 ppm de ambos compuestos, por lo que el caudal de NO₂ fue de 40 mL (N)/min, de CO 11 mL (N)/min y de N₂ 949 mL (N)/min.

En la Tabla 4 se muestran los resultados de concentración de las especies que intervienen en la reacción, tanto a temperatura ambiente como a 500°C, que es la temperatura del estudio.

Tabla 4. Resultado de la interacción CO-NO₂ en fase gas. Concentraciones en ppm.

	NO	NO ₂	NO _x	CO	CO ₂
Tª ambiente	3	216	220	225	1-2
500°C	17	200	218	228	8

De los resultados de este experimento se puede concluir que la interacción es mínima, y no tiene relevancia esta reacción si no está unida al mecanismo hollín-NO₂, ya que la concentración de CO formada en cada experimento es muy inferior a las 200 ppm utilizadas en esta prueba, y por tanto, el CO₂ generado a partir de esta interacción sería incluso inferior al obtenido en este experimento. Del mismo modo que el CO₂, la concentración de NO generada es mínima y casi la totalidad de NO₂ introducido permanece sin reaccionar. La superficie de las partículas de hollín actúa catalizando esta reacción; sin dichas partículas esta reacción carece de importancia.

4.2 Estudio cinético de la interacción hollín-NO₂

Para cuantificar la reactividad de los distintos tipos de hollín, se ha utilizado para el análisis de los resultados las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente (MND), considerando control de la reacción química. Este modelo ha sido utilizado satisfactoriamente en estudios similares realizados por el grupo de investigación donde se ha realizado el presente trabajo [e.g. Arnal, 2014]. A continuación se realiza una descripción detallada de la utilización de este modelo, así como los resultados del ajuste de nuestros resultados experimentales a las ecuaciones del MND con control de la reacción química. A la vista de

dichos resultados, se pudo concluir que los datos experimentales del presente trabajo se ajustan también de forma satisfactoria a las ecuaciones del MND.

4.2.1 Modelo de reacción para la interacción hollín-NO₂

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, R_B , viene definida por unidad de superficie externa disponible en la partícula.

$$R_B = -\frac{1}{S_{ext}} \frac{dN_B}{dt} \quad (Ec.6)$$

donde S_{ext} es la superficie externa de la partícula y N_B el número de moles de 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 se muestra en la Figura 13.

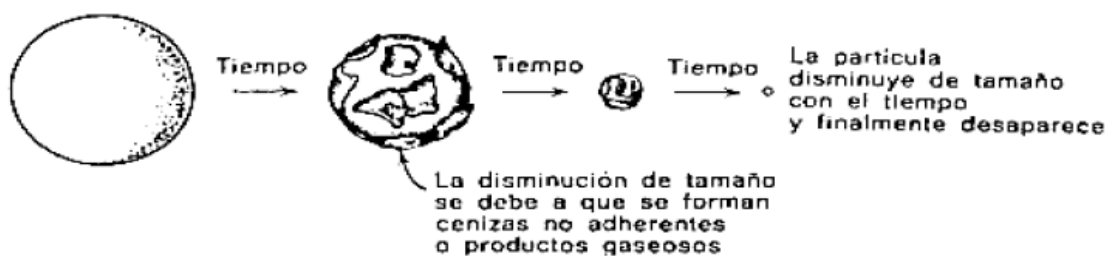


Figura 13. Esquema del modelo de núcleo sin reaccionar para partículas de tamaño decreciente [Levenspiel, 1975].

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 (k_g) 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 k_g 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

Para las reacciones de hollín se considera que la etapa controlante es la reacción en la superficie sólida entre el reactante y el hollín. Cuando la reacción química es la etapa controlante la velocidad de reacción se expresa a través de una ecuación cinética potencial:

$$-\frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_B}{dt} = -b \cdot \frac{1}{S_{ext}} \cdot \frac{dN_A}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.7})$$

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

Dado que las partículas se suponen esféricas por simplicidad:

$$-dN_B = dN_A = -\rho_B \cdot d\left(\frac{4}{3} \pi R^3\right) = -\rho_B 4\pi R^2 dR \quad (\text{Ec.8})$$

Sustituyendo la expresión Ec.8 en Ec.7 y S_{ext} por $4\pi R^2$ se llega a:

$$-\rho_B \cdot \frac{dR}{dt} = bk_s C_{Ag}^n \quad (\text{Ec.9})$$

Integrando la ecuación Ec.9:

$$-\rho_B \int_{R_0}^R dR = bk_s C_{Ag}^n \int_0^t dt \quad (\text{Ec.10})$$

Se obtiene:

$$-\rho_B (R - R_o) = bk_s C^n_{Ag} t \quad (\text{Ec.11})$$

Despejando t de la ecuación Ec.11 se llega a:

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C^n_{Ag}} (R_o - R) \quad (\text{Ec.12})$$

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

$$\tau = \frac{\rho_B R_o}{bk_s C^n_{Ag}} \quad (\text{Ec.13})$$

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

$$X_B = 1 - \left(\frac{R}{R_o}\right)^3 \quad (\text{Ec.14})$$

Donde
$$X_B = \frac{(W_{Co} - W_C)}{W_{Co}} \quad (\text{Ec.15})$$

Dividiendo la ecuación Ec.12 entre la Ec.13 y considerando la relación Ec.14, se obtiene la relación entre el tiempo de reacción y conversión del sólido:

$$\frac{t}{\tau} = \frac{R_o - R}{R_o} = 1 - \frac{R}{R_o} = 1 - (1 - X_B)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Ec.16})$$

Por ello, el tiempo necesario para la conversión total de carbono (τ) se puede calcular ajustando la ecuación (Ec.16) 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 :

$$-\frac{1}{S_{ext}} * \frac{dN_B}{dt} = bk_s C^n_{Ag} \quad (\text{Ec.7}) \quad \rightarrow \quad \left(-\frac{1}{W_c^{2/3}} \frac{dW_c}{dt} \right) = C bk_s C^n_{Ag} \quad (\text{Ec.17})$$

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 dicho término permanece constante es cuando se puede aplicar la ecuación (Ec.16) 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 y los diferentes modos de operación, Figuras 14 a 17.

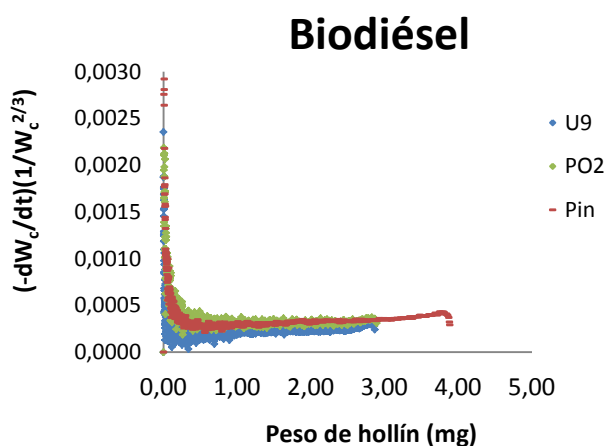


Figura 14. $(\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}})$ en función de W_c . Hollín biodiésel para los modos de operación de U9, PO₂ y Pin.

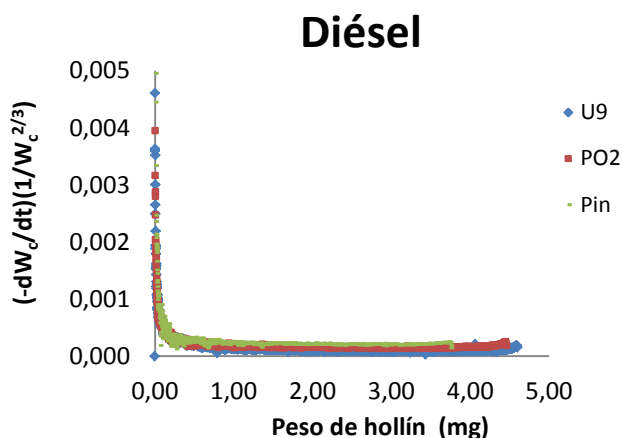


Figura 15. $(\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}})$ en función de W_c . Hollín diésel para los modos de operación de U9, PO₂ y Pin.

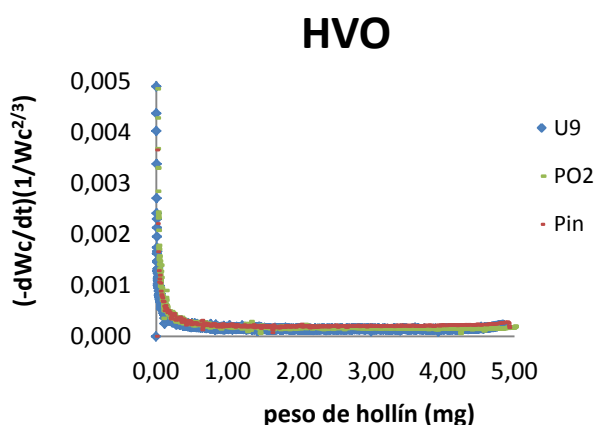


Figura 16. $(\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}})$ en función de W_c . Hollín HVO para los modos de operación U9, PO₂ y Pin.

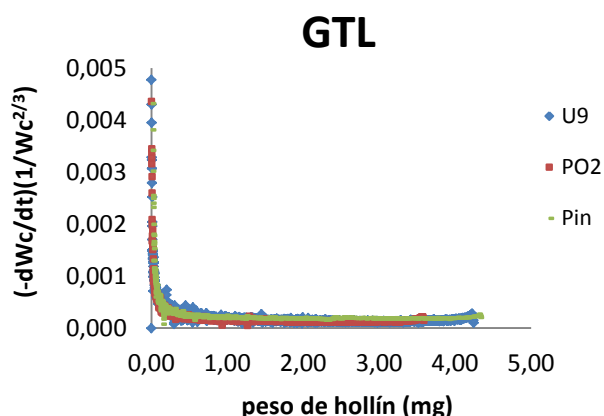


Figura 17. $(\frac{-dW_c}{dt} \frac{1}{W_c^{2/3}})$ en función de W_c . Hollín GTL para los modos de operación U9, PO₂ y Pin.

Observando los resultados mostrados en las Figuras 14 a 17, se ha fijado un intervalo de conversión de carbono, X_c , del 5-95% para la determinación del parámetro τ , o tiempo de conversión completa. En el apartado 4.3 se presentan y analizan los tiempos de conversión completa obtenidos para las distintas muestras en su interacción con NO₂.

4.3 Reactividad hollín-NO₂

Al aplicar las ecuaciones del Modelo de Núcleo Decreciente 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), el cual se puede considerar un indicativo de la reactividad del material. Para calcular dicho tiempo se ha tomado el intervalo correspondiente a una conversión de hollín entre el 5% y 95% (consultar apartado 4.2 para su determinación).

La ecuación (Ec.16) permite calcular el tiempo de conversión completa mediante la relación entre el tiempo de reacción y conversión del sólido:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_c)^{1/3} \quad (\text{Ec.16})$$

Donde:

t: tiempo
 τ : tiempo de conversión completa
 X_c : conversión del carbono

Representando $1 - (1 - X_c)^{1/3}$ frente al tiempo (t) y ajustando los datos experimentales se obtiene una recta cuya pendiente ($1/\tau$) es la inversa del tiempo de reacción completa del hollín, y este tiempo (τ) permite caracterizar la reactividad de cada tipo de hollín con NO₂.

A continuación se representa $1 - (1 - X_c)^{1/3}$ frente al tiempo (s) para el hollín generado a partir de biodiésel, Figura 18.

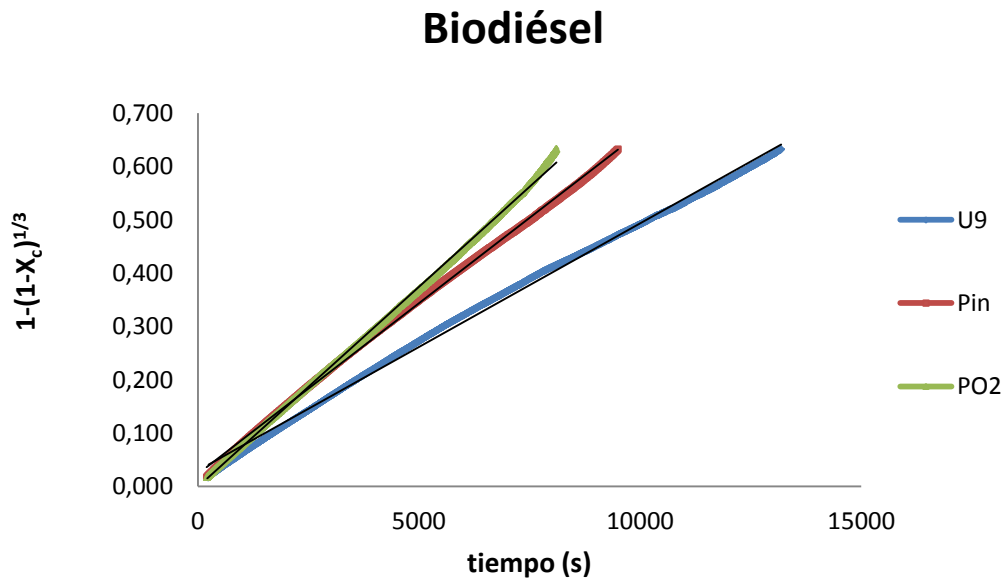


Figura 18. $1 - (1 - X_c)^{1/3}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín biodiésel. Experimentos 1-3 en Tabla 2.

En la Tabla 5 se muestra el tiempo de conversión completa (τ) en función del modo de operación del motor obtenido para la interacción de hollín de biodiésel con NO₂.

Tabla 5. Tiempo para la reacción completa, τ . Hollín biodiésel.

Modo de operación	Ajuste	regresión	τ (s)
U9	$y = 4,63416E-05x + 0,02986$	$R^2 = 0,997$	21579
PO ₂	$y = 7,5034E-05x + 0,001301$	$R^2 = 0,999$	13328
Pin	$y = 6,40161E-05x + 0,02337$	$R^2 = 0,999$	15621

Se puede observar que τ (post inyección de oxígeno) es menor que τ (mayor presión de inyección) y este menor que τ (modo urbano) y, por tanto, el modo más reactivo es con el uso de una post inyección de oxígeno, pero sin una gran diferencia con el uso de una mayor presión de inyección. Sin embargo, el modo urbano es significativamente menos reactivo.

La Figura 19 muestra $1 - (1 - X_c)^{\frac{1}{3}}$ 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 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.

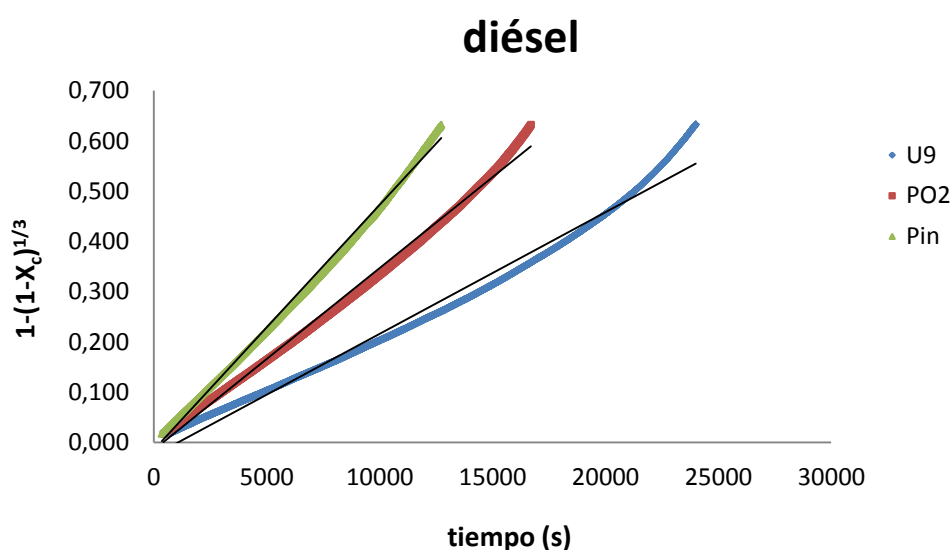


Figura 19. $1 - (1 - X_c)^{\frac{1}{3}}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín diésel. Experimentos 4-6 en Tabla 2.

Tabla 6. Tiempo para la reacción completa, τ . Hollín diésel.

Modo de operación	Ajuste	regresión	τ (s)
U9	$y = 2,42E-05x - 0,0265$	$R^2 = 0,983$	41322
PO ₂	$y = 3,6176E-05x - 0,01504$	$R^2 = 0,995$	27642
Pin	$y = 4,8727E-05x - 0,01473$	$R^2 = 0,997$	20522

En la Figura 19 se puede observar que el modo de operación de mayor presión de inyección (Pin) tiene una mayor pendiente, y, por tanto, la reacción es más rápida.

Además, el modo urbano (U9) es el más lento, y por tanto menos reactivo. El tiempo de reacción completa es de 41322 s, mientras que el modo de mayor presión de inyección es de aproximadamente la mitad.

En la Figura 20 se representa $1 - (1 - X_c)^{\frac{1}{3}}$ frente al tiempo para el hollín generado a partir de hidrobiodiésel (HVO).

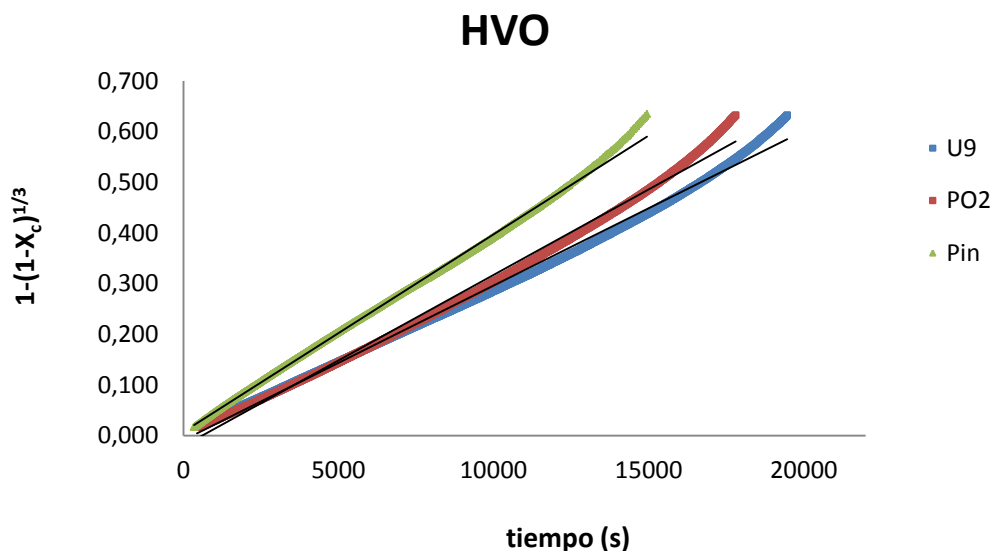


Figura 20. $1 - (1 - X_c)^{\frac{1}{3}}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín HVO. Experimentos 7-9 en Tabla 2.

En la Tabla 7 se muestra el tiempo de conversión completa obtenido en la interacción del hollín de HVO en los tres modos de operación del motor con NO₂.

Tabla 7. Tiempo para la reacción completa, τ . Hollín HVO.

Modo de operación	Ajuste	regresión	τ (s)
U9	$y = 0,0000305x - 0,00853$	$R^2 = 0,995$	32787
PO ₂	$y = 0,0000337x - 0,01979$	$R^2 = 0,994$	29674
Pin	$y = 0,000039x + 0,00776$	$R^2 = 0,999$	25641

Con el uso de este combustible alternativo las diferencias de reactividad entre los tipos de operación del motor son menos evidentes, aunque se mantiene la tendencia, siendo el menor tiempo de reacción completa con mayor presión de inyección, seguido del modo con

post inyección de oxígeno y finalmente el modo urbano daría lugar a la formación de un hollín menos reactivo.

La Figura 21 muestra $1 - (1 - X_c)^{\frac{1}{3}}$ frente al tiempo para el hollín generado a partir de GTL y los tres modos de operación del motor, y a partir de esta gráfica, en la Tabla 8 se muestra el tiempo de conversión completa obtenido en función del modo de operación del motor.

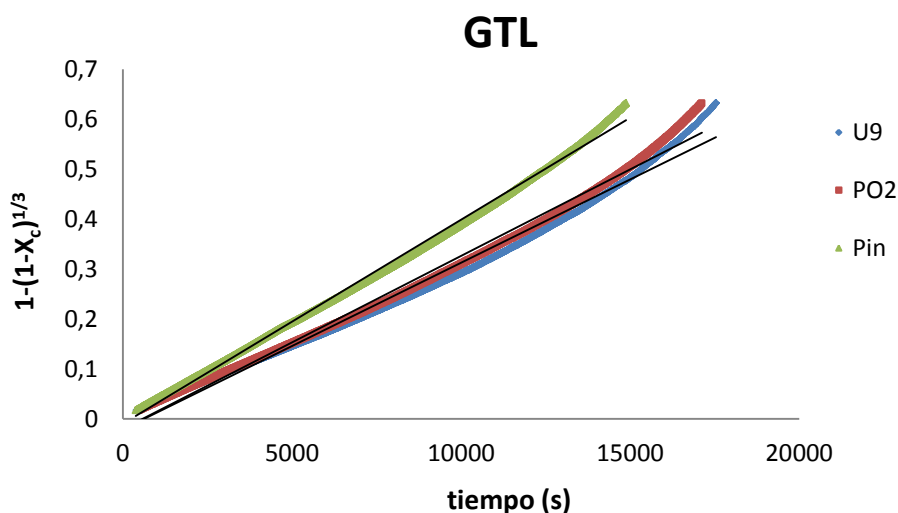


Figura 21. $1-(1-X_c)^{(1/3)}$ frente al tiempo para distintos modos de operación, hollín GTL. Experimentos 10-12 en Tabla 2.

Tabla 8. Tiempo para la reacción completa, τ . Hollín GTL.

Modo de operación	Ajuste	regresión	τ (s)
U9	$y = 0,0000333x - 0,02068$	$R^2 = 0,986$	30030
PO ₂	$y = 0,0000346x - 0,01981$	$R^2 = 0,990$	28902
Pin	$y = 0,0000409x - 0,00998$	$R^2 = 0,997$	24450

Teniendo en cuenta los datos de la Tabla 8, se puede deducir que el modo de operación urbano (U9) es el modo menos reactivo, aunque la técnica de post inyección de oxígeno no supone una gran mejora en cuanto a reactividad con NO₂ para este tipo de hollín.

Sin embargo, con un aumento de la presión de inyección el tiempo de reacción completa disminuye significativamente, siendo el modo de operación que genera un hollín de GTL más reactivo.

4.3.1 Comparación de la reactividad de los distintos tipos de hollín

En este estudio de la reactividad del hollín con NO₂ se pone de manifiesto que la reactividad del hollín depende de las condiciones en las que se ha generado y del combustible a partir del cual se ha formado.

La Tabla 9 recopila los distintos tiempos de reacción completa, τ , obtenidos para la interacción con NO₂ del hollín generado a partir de los distintos combustibles considerados, y los distintos modos de operación.

Tabla 9. Tiempos de reacción para distintos combustibles y modos de operación.

Combustible	Modo de Operación	τ (s)
Biodiésel	U9	21579
	PO ₂	13328
	Pin	15621
Diésel	U9	41322
	PO ₂	27642
	Pin	20522
HVO	U9	32787
	PO ₂	29674
	Pin	24450
GTL	U9	30030
	PO ₂	28902
	Pin	24450

Analizando los datos de τ mostrados en la Tabla 9, se observa que existen variaciones tanto al comparar los valores de τ obtenidos en función del modo de operación a utilizar como con el combustible usado, teniendo estas una influencia directa sobre la reactividad.

Independientemente del combustible utilizado, el tiempo de reacción completa es mayor siempre para el modo de operación urbano (U9), por lo que es el modo que da lugar a la formación de un hollín menos reactivo. Las modificaciones realizadas al modo urbano hacen que el hollín con post inyección de oxígeno y el hollín formado con mayor presión de inyección sean más reactivos que el correspondiente modo urbano.

Además, el modo de mayor presión de inyección (Pin) obtiene unos tiempos de reacción completa menores que los otros dos modos utilizados, excepto para el hollín generado a partir de biodiésel. Para el hollín de biodiésel el modo de post inyección de oxígeno es ligeramente más reactivo con NO₂ que el de mayor presión de inyección. Para el resto de combustibles con mayor presión de inyección sería el más reactivo, seguido del modo con post inyección de O₂ y por último, el menos reactivo el modo urbano.

Analizando los resultados de reactividad según el combustible de partida para el modo de operación del motor de referencia (modo urbano), el hollín generado a partir de un

combustible diésel es el hollín con mayores tiempos de reacción completa, y por tanto de los cuatro tipos de combustibles analizados es el que da lugar a la formación del hollín menos reactivo en la interacción con NO₂. Los dos combustibles alternativos GTL y HVO muestran mayor reactividad que el hollín a partir de combustible diésel, sin embargo no muestran muchas diferencias entre ambos, muestran una reactividad con NO₂ similar. La mayor diferencia se observa con el hollín generado de un combustible biodiésel, siendo el que genera un hollín más reactivo con una gran diferencia entre los cuatro combustibles estudiados.

Como ya se ha comentado anteriormente, la composición de cada combustible afecta a la reactividad del hollín. Lapuerta y cols., (2012) o Tighe y cols., (2012) concluyeron que el hollín obtenido a partir del combustible biodiésel es considerablemente más reactivo a la oxidación, y además forma estructuras de tipo grafito más ordenadas y menos amorfas que el hollín diésel. En el presente estudio se ha observado que el hollín de biodiésel es también más reactivo que el de diésel en relación a su interacción con NO₂.

Por otra parte, Lapuerta y cols., (2014) observaron que si el motor está alimentado con combustibles parafínicos o añadiendo una post inyección, conduce a un hollín más reactivo. Esta observación soporta los resultados obtenidos en el presente trabajo, ya que el hollín de HVO y GTL, cuya composición es prácticamente parafínica, es más reactivo que el de diésel. Y además, usando el modo post inyección todavía se consigue una mayor reactividad del hollín generado hacia NO₂.

Además de esta mejora en la reactividad con NO₂ del hollín de HVO y GTL, Lapuerta y cols., (2014) confirmaron que tales combustibles reducen la temperatura necesaria para la oxidación de hollín, lo que lleva a procesos de regeneración más eficientes y menor consumo de combustible.

4.3.2 Estudio de la interacción hollín-NO₂ a 600°C

Además de realizar experimentos a 500°C, se ha estudiado la interacción hollín-NO₂ a 600°C con muestras de hollín seleccionadas. Estas muestras han sido el hollín de diésel y modo de operación de mayor presión de inyección, y el hollín de biodiésel y modo de operación de post inyección de O₂. Como se puede observar en la Tabla 3, para estas dos muestras de hollín el peso de hollín inicial (recuperado) $W_{c,0}$, fue inferior a 4 mg (inicialmente se introdujeron unos 5 mg). La realización de este experimento de interacción a 600°C sirvió para caracterizar la interacción de hollín con NO₂ a 600°C, así como para cuantificar el hollín que pudiera haber quedado sin reaccionar a 500°C.

Una vez que la concentración de CO y CO₂ a la salida del reactor era inferior a 10 ppm, se podía dar por concluido el experimento de interacción NO₂-hollín a 500°C. Posteriormente pasando nitrógeno por el reactor, se calentó el reactor hasta 600°C con una rampa de 10°C/min, y se realizó un nuevo experimento de interacción con 200 ppm de NO₂ con la muestra de hollín restante todavía sin reaccionar.

Estos experimentos sirvieron para confirmar que quedaba una mínima parte de la muestra por reaccionar. El peso de hollín recuperado a 600°C para la muestra de combustible diésel es 0,79 mg, mientras que para la muestra de biodiésel es 0,46 mg, lo que significa que quedaba mayor cantidad de muestra sin reaccionar a 500°C en el combustible diésel con mayor presión de inyección (Pin).

La Figura 22 muestra las concentraciones de NO_x, NO₂ y NO (ppm) frente al tiempo (s) para el hollín generado a partir de biodiésel con post inyección de oxígeno y diésel con aumento de la presión de inyección, ambos a 600°C.

Analizando los óxidos de nitrógeno de los productos en los experimentos, se observa que en los resultados experimentales obtenidos a 500°C (Figuras 8-11) los valores de óxido de nitrógeno (NO) descendían hasta valores de 10 ppm, siendo dióxido de nitrógeno (NO₂) casi la totalidad de los NO_x en torno a 190 ppm, una vez concluida la reacción.

Sin embargo, se observa que al ascender la temperatura de reacción hasta 600°C una vez consumida la muestra de hollín, las concentraciones de CO y CO₂ descienden debido a que no hay reacción, pero la concentración de óxido de nitrógeno desciende hasta mantenerse estable en torno a 50 ppm. Esto se debe a que, como ya se ha comentado anteriormente, la forma termodinámicamente estable a alta temperatura de los NO_x es el NO, y por tanto al aumentar la temperatura se favorece la conversión de NO₂ a NO.

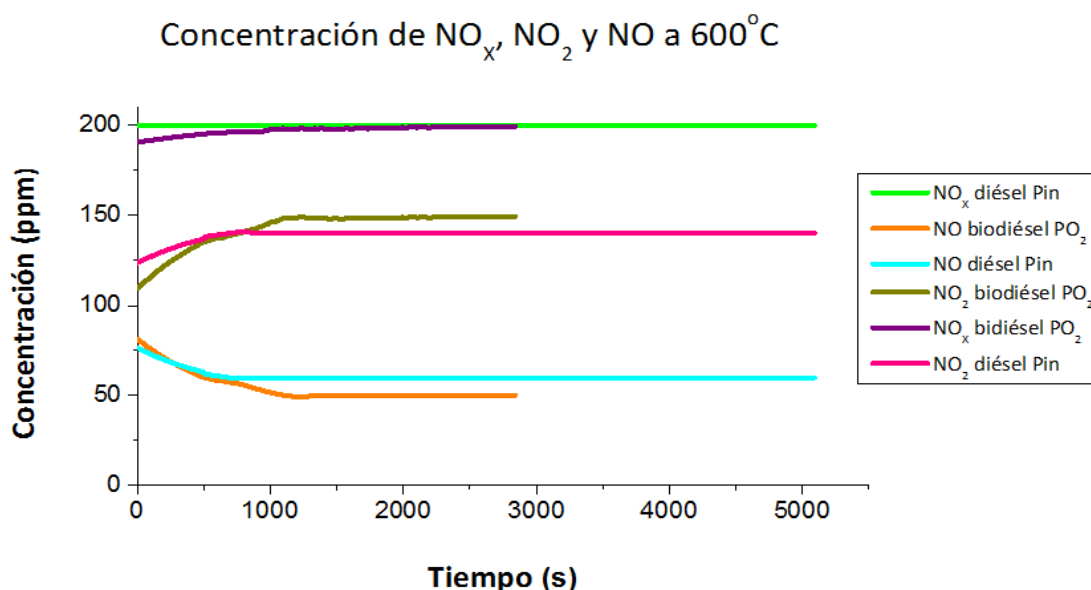


Figura 22. Concentración NO_x, NO₂ y NO frente al tiempo a 600°C para biodiésel con post inyección de oxígeno y diésel con un aumento de la presión de inyección.

Apartado 5

Conclusiones

5. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo el estudio experimental de la interacción entre hollín y NO₂ utilizando diferentes tipos de hollín, y se ha concluido en que tanto el tipo de combustible de partida (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) en el que se ha generado el hollín tienen consecuencia en la reactividad del mismo.

A continuación se muestran los resultados más relevantes de este estudio de la reactividad del hollín con NO₂:

El resultado de la interacción hollín-NO₂ a 500°C es la formación de CO, CO₂ y NO, en concordancia con el mecanismo de interacción hollín-NO₂ propuesto en la bibliografía. Los balances de masa sobre el carbono y el oxígeno corroboraron que el carbono se convierte principalmente en CO₂ y CO; y el NO₂ pasa a NO.

El hollín de origen diésel es el que presenta la menor reactividad, teniendo los tres combustibles alternativos a éste mayor reactividad con NO₂. Además, los resultados de bibliografía señalan que el biodiésel emite menos hollín que el diésel, aparte de ser el hollín más reactivo en la interacción hollín-NO₂.

Los combustibles HVO y GTL muestran un gran potencial para su uso futuro en motores diésel, ya que según estudios de bibliografía reducen la temperatura necesaria para la oxidación de hollín, lo que lleva a procesos de regeneración más eficientes y menor consumo de combustible. En el presente trabajo se ha observado que el hollín generado de combustibles alternativos (HVO y GTL) es más reactivo que el generado por el combustible diésel, remarcando su potencial para minimizar las emisiones de hollín en motores diésel.

En cuanto al modo de operación del motor diésel, en general, las modificaciones realizadas al modo urbano hacen que el hollín generado sea más reactivo realizando una post inyección de oxígeno, y aún más reactivo cuando se realiza un aumento de la presión de inyección. A excepción del combustible biodiésel, el cual realizando una post inyección de oxígeno es el modo de operación más reactivo para el hollín generado por este combustible.

Con este estudio se ha corroborado que en las condiciones del filtro de partículas diésel (DPF) cabe la posibilidad de la reducción de hollín por interacción con NO₂ a 500°C. Sin embargo, no se ha observado una reducción neta de NO_x, ya que durante la reacción el NO₂ se convierte a NO, manteniéndose una concentración prácticamente constante de NO_x e igual a la concentración inicial de NO₂.

Apartado 6

Bibliografía

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Arens, F., Gutzwiller, L., Baltensperger, U., Gäggeler, H., Ammann, M. (2001)** Heterogeneous reaction of NO₂ on diesel soot particles. *Environmental Science & Technology* 35, 2191-2199.
- Arnal, C., Alzueta, M.U., Millera, A., Bilbao, R. (2012)** Experimental and kinetic study of the interaction of commercial soot with NO at high temperature. *Combustion Science & Technology* 184, 1191-1206.
- Arnal, C. (2014)** *Estudio de la reactividad en diversas atmósferas y caracterización de diferentes tipos de hollines representativos de motor diésel*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.
- Asensio, J. (2012)** *Análisis y estudio de sistemas de aumento de rendimiento y reducción de emisiones en motores alternativos de combustión interna*. Proyecto fin de carrera, Universidad de Zaragoza.
- Aubin, D.G., Abbatt, J.P. D. (2007)** Interaction of NO₂ with hydrocarbon soot: focus on HONO yield, surface modification, and mechanism. *Journal of Physical Chemistry A* 111, 6263-6273.
- Benajes, J., Molina, S., García, J.M. (2001)** Influence of pre and post injection on the performance and pollutant emissions in a HD diesel engine. *SAE Paper* 01-0526.
- Chen, S. (2000)** Simultaneous reduction of NO_x and particulate emissions by using multiple injections in a small diesel engine. *SAE Paper* 01-3084.
- Choi, C.Y., Reitz, R.D. (1999)** An experimental study on the effects of oxygenated fuel blends and multiple injection strategies on DI diesel engine emissions. *Fuel* 78 (11),1303–1317.
- Esarte, C. (2011)** *Pirólisis de acetileno con etanol y otros compuestos oxigenados. Estudio de la formación de hollín y contaminantes gaseosos*. Tesis doctoral, Universidad de Zaragoza.
- Fenimore, C. P. (1972)** Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames, *Proceedings of the Combustion Institute* 13, 373-379.
- García, A. (2009)** *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.
- Guerrero, M., Ruiz, M.P., Alzueta, M.U., Bilbao, R., Millera, A. (2005)** Pyrolysis of eucalyptus at different heating rates: Studies of char characterization and oxidative reactivity. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 74, 307-314.
- Hotta, Y., Inayoshi, M., Nakakita, K., Fujiwara, K., Sakata, I. (2005)** Achieving lower exhaust emissions and better performance in an HSDI diesel engine with multiple injection. *SAE Paper* 01-0928.

- Jensen, A. (1996)** *Nitrogen chemistry in fluidized bed combustion of coal*. Tesis Doctoral, Universidad Técnica de Dinamarca.
- Kalberer, M., Ammann, M., Gäggeler, H.W., Baltensberger, U. (1999)** Adsorption of NO₂ on carbon aerosol particles in the low ppb range. *Atmospheric Environment* 33, 2815–22.
- Kandylas, I.P., Haralampous, O.A., Koltsakis, G.C. (2002)** Diesel soot oxidation with NO₂: engine experiments and simulations. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 5372-5384.
- Kato, T., Tsujimura, K., Shintani, M., Minami, T. (1989)** Spray characteristics and combustion improvement of DI diesel engine with high pressure fuel injection, *SAE Technical Paper* 890265.
- Ladommatos, N., Rubenstein, P., Bennett, P. (1996)** Some effects of molecular structure of single hydrocarbons on sooting tendency. *Fuel* 75, 114-124.
- Lapuerta, M., Oliva, F., Agudelo, J.R., Boehman, A.L. (2012)** Effect of fuel on the soot nanostructure and consequences on loading and regeneration of diesel particulate filters. *Combustion and flame* 159, 844-853.
- Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Sánchez-Valdepeñas, J., Salgado, M.S. (2014)** Multi-technique analysis of soot reactivity from conventional and paraffinic diesel fuels. *SPEIC14 – Towards Sustainable Combustion* November 19-21, Lisboa, Portugal.
- Leistner, K., Nicolle, A., Da Costa, P. (2012)** Detailed kinetic analysis of soot oxidation by NO₂, NO, and NO + O₂. *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 4642–4654.
- Lelièvre, S., Bedjanian, Y., Laverdet, G., Le Bras, G. (2004)** Heterogeneous reaction of NO₂ with hydrocarbon flame soot. *Journal of Physical Chemistry A* 108, 10807-10817.
- Levenspiel, O.**, Ingeniería de las reacciones químicas, Ed. Reverté S.A. 2ª ed., 2002.
- Muckenhuber, H., Grothe, H. (2006)** The heterogeneous reaction between soot and NO₂ at elevated temperature. *Carbon* 44, 546–559.
- Müller, J.O., Frank, B., Jentoft, R.E., Schlögl, R., Su, D.S. (2012)** The oxidation of soot particulate in the presence of NO₂. *Catalysis Today* 191, 106–111.
- Nelson, P. F., Buckley, A. N., Kelly, M. D. (1992)** Functional forms of nitrogen in coals and the release of coal nitrogen as NO_x precursors (HCN and NH₃). *Proceedings of the Combustion Institute* 24, 1259-1267.
- Rodríguez, J. (2008)** *Estudio bibliográfico y experimental de las emisiones y prestaciones de un motor trabajando con biodiésel*. Tesis doctoral, Universidad de Castilla La Mancha.
- Schejbal, M., Stepanek, J., Marek, M., Koci, P., Kubicek, M. (2010)** Modelling of soot oxidation by NO₂ in various types of diesel particulate filters. *Fuel* 89, 2365–2375.

Bibliografía

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

Tighe, C.J., Twigg, M.V., Hayhurst, A.N., Dennis, J.S. (2012) The kinetics of oxidation of diesel soots by NO₂. *Combustion and Flame* 159, 77–90.

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

Zeldovich, J. (1946) The oxidation of nitrogen in combustion and explosions. *Acta Physicochimica*, vol. 21, pp. 577-628.

Otras fuentes consultadas

[1] ANFAC Research - BOSCH (2012) Barómetro sobre seguridad vial y medio ambiente. <http://www.anfac.com>.

[2] Norbert Dentressangle (2012) <http://www.norbert-dentressangle.es/Actualidad>

[3] Motor.es (2013) <http://www.motor.es>

