**Aplicación de modelos de orden reducido al análisis de las limitaciones por transferencia de masa en catalizadores multicapa.**

**José Ramón Serrano Cruz1, Pedro Piqueras Cabrera 2, Enrique José Sanchis Pacheco3, Elena García Martínez 4**

Universitat Politècnica de València, CMT-Motores Térmicos, Valencia, España. Email: [1jrserran@mot.upv.es](mailto:1jrserran@mot.upv.es),

2 [pedpicab@mot.upv.es](mailto:pedpicab@mot.upv.es), 3ensanpac@mot.upv.es, 4 elgarma6@mot.upv.es

**Resumen**

En este trabajo se propone un modelo para predecir la eficiencia de conversión en catalizadores de flujo continuo con recubrimiento catalítico de doble capa. En estos catalizadores los fenómenos de transferencia de masa son particularmente relevantes debido a las limitaciones de transporte que existen entre las capas catalíticas. Para considerar estas limitaciones, manteniendo un bajo coste computacional, se presenta una solución explícita de orden reducido para las ecuaciones de transporte de las especies químicas a lo largo de los canales. El modelo propuesto se aplicó a la simulación de la respuesta de catalizadores de oxidación de doble capa, como son los catalizadores de oxidación diésel y los catalizadores de oxidación de amoníaco, empleando los resultados obtenidos para discutir la importancia de la consideración de las limitaciones de transferencia de masa. Finalmente, se realizó un estudio de sensibilidad de la calibración del modelo y demanda computacional al tamaño de malla.

**Palabras clave:** Control de emisiones, sistemas de postratamiento de gases, catalizador multicapa, transferencia de masa, cálculo en tiempo real.

**Abstract**

This work proposes a model for predicting conversion efficiency in multi-functional flow-through monolithic catalysts based on a dual-layer washcoat. The mass transfer is relevant in these devices due to the additional transport steps between the catalytic layers. To deal with this boundary while considering the need for real-time computation, a reduced-order explicit solver for transport of chemical species along the monolith channels. The proposed model was applied to the simulation of the response of dual-layer oxidation catalysts, such as diesel oxidation catalysts and ammonia oxidation catalysts, using the results obtained to discuss the importance of considering mass transfer limitations. Finally, a sensitivity study was performed of the model calibration and computational demand to the mesh size.

**Keywords:** Emission control, gas post-treatment systems, multilayer catalyst, mass transfer, real-time calculation.

# Introducción

El carácter cada vez más restrictivo de las políticas de control de la calidad del aire está produciendo una transformación progresiva de los sistemas propulsivos [1]. El aspecto más visible de esta transformación es la electrificación masiva de los sistemas propulsivos, aunque también destaca la adopción de nuevas técnicas de combustión y uso de combustibles alternativos con potencial de descarbonización [2]. En este sentido, el uso a medio plazo de combustibles tradicionales y la adopción paulatina de nuevas alternativas, incluso integrando el uso de H2 [3], demandan mayores esfuerzos de control de emisiones [4]. Para facilitar esto, resulta imprescindible recurrir a herramientas computacionales para la simulación de los distintos sistemas de postratamiento de escape. Estas herramientas deben garantizar una alta precisión en simulaciones con condiciones de operación realistas y un coste computacional reducido para ser útiles en tareas que van desde el prediseño hasta el diagnóstico a bordo (OBD), siendo estas aplicaciones imprescindibles para una combinación consistente de los sistemas de postratamiento con el motor [5]. Estos requerimientos hacen que los modelos físicos de orden reducido destaquen debido a su potencial para describir los fenómenos físicos y químicos relevantes [6] que se combinan con su facilidad de calibración y su bajo coste computacional.

A pesar de la flexibilidad para el OBD que proporcionan los modelos físicos, para esta aplicación habitualmente se recurre a algoritmos matemáticos [7]. Tradicionalmente, cuando los modelos para OBD incluyen la cinética química suelen despreciar las limitaciones por transferencia de masa, lo que da lugar a modelos monofásicos que, además, no suelen considerar la competitividad entre las distintas reacciones [8]. Por otra parte, en los últimos años se han producido aportaciones relevantes para considerar de forma correcta los fenómenos de transferencia de masa tanto en sistemas monocapa como de doble capa. Entre esas aportaciones se cuentan los trabajos de Hayes et al., acerca del concepto de factor de efectividad de la difusión [9]; de Bisset, con el desarrollo de soluciones asintóticas [10]; y de Balakotaiah et al., cuya investigación se basa en el uso del coeficiente global de transferencia de masa [11] y en la aplicación del esquema Lyapunov-Schmidt [12]. Estos trabajos han servido como base para otros modelos de catalizadores, desarrollados para aplicaciones en tiempo real, como, por ejemplo, los modelos de Rink et al. [13], para catalizadores con recubrimiento de doble capa.

Partiendo de estos antecedentes, en este trabajo se presenta un modelo computacional para predecir la eficiencia de conversión de las especies contaminantes en catalizadores de flujo continuo con un recubrimiento de doble capa. El objetivo de este modelo es su empleo como software para OBD, para ello es necesario que tenga capacidad de cálculo en tiempo real. También se consideran los fenómenos de transferencia de masa, dado que son más relevantes en este tipo de catalizadores que en catalizadores de una sola capa, debido a la existencia de fenómenos de transporte adicionales entre capas con mecanismo de reacción diferente. Para considerar estas limitaciones y mantener un bajo coste computacional, se presenta un modelo de orden reducido con solución explícita para las ecuaciones de transporte convectivo-difusivo-reactivo de las especies químicas a lo largo de los canales de los monolitos. Para lograr esto se asume que el flujo es cuasi-estacionario y que las propiedades de flujo son uniformes en la sección transversal del canal. La solución obtenida se acopla a un modelo de transmisión de calor y el modelo íntegro resultante se ha aplicado a la simulación de catalizadores de oxidación de doble capa con capacidad de acumulación de las especies reductoras, como son los catalizadores de oxidación diésel (DOC) y los catalizadores de oxidación de amoníaco (ASC). Por otro lado, estos modelos se han empleado para analizar la importancia de las limitaciones por transferencia de masa en función de la naturaleza del mecanismo de reacción, comparando los resultados que ofrecen con las soluciones proporcionadas por modelos que desprecian las limitaciones por transferencia de masa en el transporte de las especies químicas. Al comparar la solución de ambos enfoques de modelado, se ha demostrado que la transferencia de masa desempeña un papel fundamental en los DOC y ASC, favoreciendo o perjudicando la eficiencia de conversión estimada según la especie química y las condiciones de operación. Finalmente, se ha comprobado la consistencia de estos resultados y la capacidad de cálculo en tiempo real del modelo por medio de un estudio de sensibilidad al tamaño de malla.

# Métodos

El modelo de orden reducido propuesto es parte de VATS, un software desarrollado por CMT-Motores Térmicos para el modelado de sistemas de post-tratamiento de gases de escape que está integrado en VEMOD, un software integral para la simulación de motores [14]. Tomando como punto de partida desarrollos previos dedicados al transporte de flujo en catalizadores con sustrato monocapa [15,16], se ha desarrollado un modelo 1+1D bifásico para resolver el transporte de las especies químicas. Para este fin se resuelven las ecuaciones de transporte en el gas y en cada una de las capas de sustrato catalítico considerando los mecanismos convectivos, difusivos y reactivos a lo largo de un canal del catalizador. Para ello se asume que las propiedades de flujo a la entrada del monolito se suponen uniformes para toda la sección transversal. Esta hipótesis y el considerar despreciable el gradiente de temperatura en dirección radial del monolito permiten asumir que todos los canales del catalizador tienen un comportamiento homogéneo [17]. Además de lo anterior, se considera flujo incompresible y cuasi-estacionario a lo largo de los canales del catalizador, tal y como se hace habitualmente en otros modelos presentes en la literatura [12]. Por lo tanto, asumiendo las hipótesis anteriores, las ecuaciones de conservación de las especies químicas a lo largo de los canales para el gas y las capas de sustrato catalítico se escriben como:

(1)

(2)

(3)

En aras de la brevedad, la nomenclatura completa se describe en detalle en la Sección Nomenclatura de modo que solo los términos más relevantes se discuten en el texto. A este respecto, los coeficientes estequiométricos recogidos en las Ecuaciones (2) y (3) toman el signo positivo para los productos y negativo para los reactivos. Además, es necesario resaltar la dependencia que tienen los términos difusivos en las ecuaciones (1)-(3) de las superficies específicas () del gas y de cada capa de sustrato; y de los flujos, tanto en la interfaz del gas con el sustrato catalítico superior () como en la interfaz del sustrato superior con el inferior ().

Sobre las superficies específicas, su determinación se ha realizado según las hipótesis descritas por Piqueras et al. [15] a partir de la geometría del canal y de la de las capas de sustrato. Para ello se asume, en primer lugar, que todas las propiedades de cada sustrato son constantes a lo largo de la dirección axial. Este enfoque se completa con la simplificación de la geometría de la sección transversal del canal, asumiendo que las capas de sustrato se depositan sobre las esquinas del soporte cerámico, cuyo radio de acuerdo se considera despreciable. Siguiendo la hipótesis anterior, la sección transversal de cada capa de sustrato se caracteriza a través de un radio de acuerdo, con un espesor que tiende a cero en la zona central de la sección transversal del canal [18].

Para definir la solución a las ecuaciones transporte de las especies químicas, los flujos interfaciales se expresan en función de la concentración de las especies consideradas en cada fase, según lo propuesto por Ratnakar et al. [12], como:

(4)

(5)

Las ecuaciones (4) y (5) muestran que los flujos interfaciales dependen del gradiente de concentración de especies entre las fases y de las superficies específicas, los tiempos de difusión característicos y los números de Sherwood. Los tiempos de difusión característicos en cada fase se calculan en función de cada superficie específica y difusividad efectiva propias de cada fase,

(6)

donde la difusividad efectiva de la fase gas se calcula a partir de la difusividad molecular en la mezcla de gases [19], según la correlación de Fuller [20] y, la de las capas sustrato, teniendo también en cuenta la difusividad de Knudsen [21].

Se consideran tres tipos de números de Sherwood para describir la transferencia de masa. El primero de ellos referido a la corriente de gas (externo), el segundo a cada capa de sustrato (interno), y el tercero a la transferencia de masa por intercambio cruzado que se relaciona con el acoplamiento que se produce entre las diferentes fases. Suponiendo un perfil de velocidad completamente desarrollado, el número de Sherwood externo se calcula de acuerdo con la Ecuación (7),

, (7)

mientras que los números de Sherwood internos y de intercambio cruzado se obtienen a partir del módulo de Thiele:

(8)

(9)

Los sistemas de ecuaciones (1)-(5) pueden resolverse explícitamente sustituyendo los flujos interfaciales y las tasas de reacción en las ecuaciones de transporte (1)-(3) por expresiones que dependen de la concentración promedio de las especies transportadas en cada fase. Para ello se desacoplan las ecuaciones de transporte para cada especie, de manera que, se desprecia la dependencia de la variación de la concentración de otras especies distintas a la que se estaba resolviendo a lo largo del paso de tiempo. Este enfoque ya ha sido aplicado en modelos de catalizador con una única capa de sustrato catalítico, evitando la necesidad de recurrir a métodos numéricos, que son computacionalmente costosos [12,13]. Finalmente, se calcula la concentración de todas las especies no resueltas, es decir, aquellas que no son limitantes, a la salida de cada volumen de control para cada paso de tiempo, de acuerdo con la estequiometría del mecanismo de reacción. Esta aproximación permite mantener un bajo coste computacional y contribuye a una mayor precisión del modelo. Al mismo tiempo, este procedimiento permite actualizar la composición del flujo como una condición de contorno para los siguientes sistemas de post-tratamiento cuando se realiza el modelado integral de la línea de escape.

Con este enfoque, la ecuación de conservación de las especies químicas en el gas se reorganiza escribiendo el flujo interfacial como una función de la concentración en la fase gaseosa durante el paso de tiempo, es decir, . En primer lugar, se expresan las ecuaciones de conservación de las capas de sustrato catalítico, distinguiéndose las reacciones de primer orden y de orden cero, a fin de hacer explícita la dependencia con la concentración de la especie en cada capa de sustrato,

(10)

, (11)

siendo constante durante cada paso de tiempo. Estas constantes se definen directamente a partir de las tasas de reacción y de las superficies específicas, según las Ecuaciones (2) y (3). A continuación, los flujos interfaciales también se expresan como una función de la concentración en cada fase, reescribiendo las Ecuaciones (4) y (5) como

(12)

(13)

donde también son constantes a lo largo del paso de tiempo. Estas constantes dependen de las superficies específicas, del tiempo de difusión característico y de los números de Sherwood. Reemplazando las Ecuaciones (10)-(13) en las Ecuaciones (1)-(3) y reordenando el resultado es posible obtener una expresión para la ecuación de conservación de las especies químicas en el gas (Ecuación (1)) que depende explícitamente de la concentración de la especie en esa fase:

(14)

En la Ecuación (14), las constantes b y d son función de y , según las Ecuaciones (15) y (16) y los términos dependen a su vez de y según se define en la Tabla 1.

(15)

(16)

Tabla 1. Definición de constantes .

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |

Finalmente, integrando la Ecuación (14) en cada volumen puede calcularse la concentración de cada especie en el gas de salida como:

(17)

La dependencia de la concentración de gas de salida con las condiciones térmicas hace que su solución se acople a los balances de energía en las diferentes fases. Asumiendo el mismo flujo incompresible y cuasi-estacionario aplicado a la resolución del transporte de las especies químicas, la energía térmica de la fase gas se puede expresar como

, (18)

cuya estructura coincide con la Ecuación (14). Por lo tanto, la solución para la integración de la temperatura del gas dentro del volumen de control puede expresarse como:

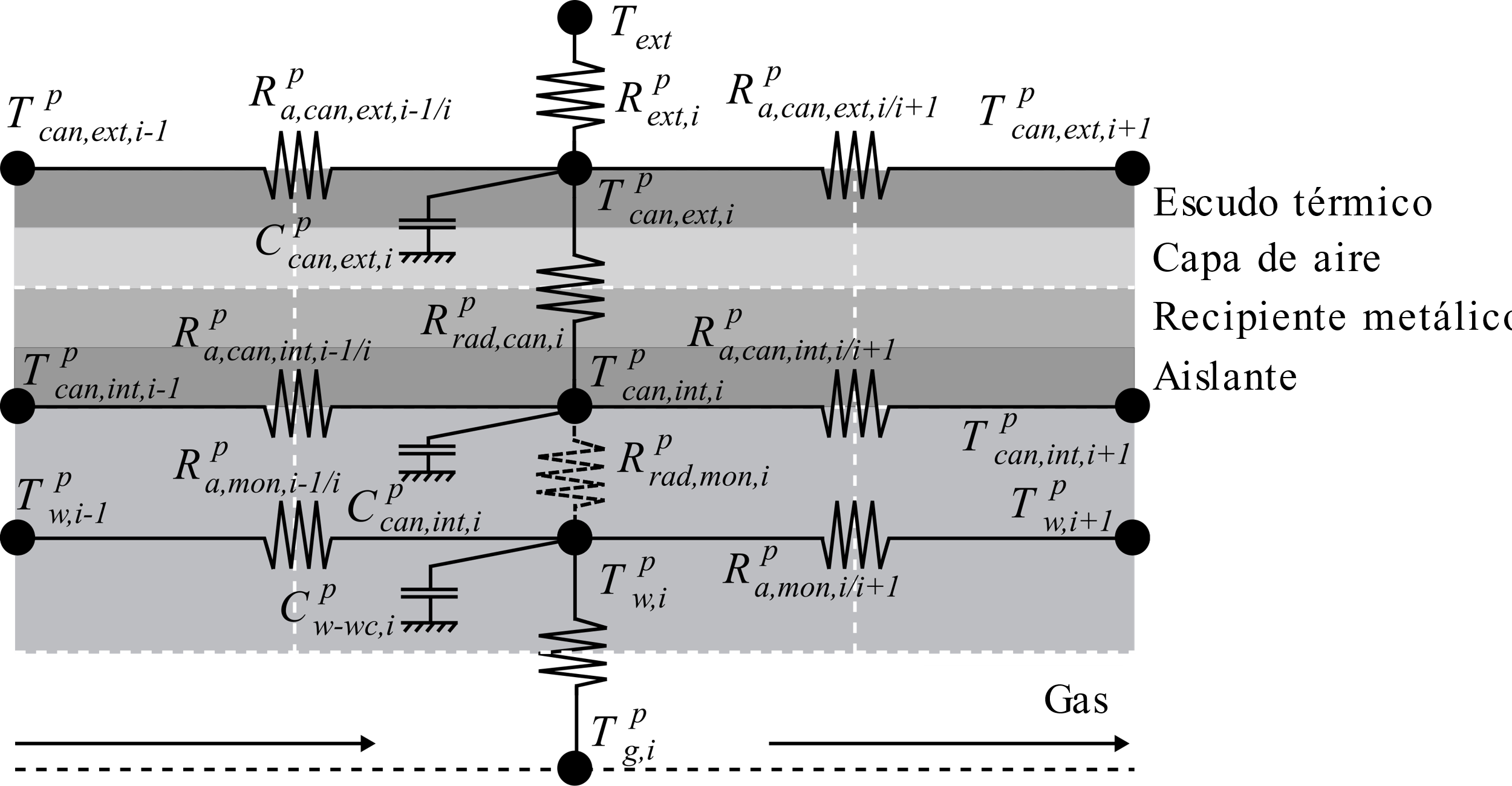
(19)

En este sentido, la temperatura del sustrato () se obtiene a partir de la solución del balance de energía en la fase sólida del monolito, como se propone habitualmente [15,20], pero incluyendo también las pérdidas de calor al exterior y el impacto de los elementos circundantes, según lo indicado en Galindo et al. [17] para monolitos de flujo de pared. Por lo tanto, el balance de energía de la fase sólida combina los procesos de transmisión de calor del gas al exterior a través del monolito y del encamisado. Para ello se considera un esquema nodal de transferencia de calor 2D del monolito y el encamisado para resolver la ecuación general de transferencia de calor de todo el sistema mediante diferencias finitas centradas. La Figura 1 muestra la discretización en las direcciones axial y radial empleada en cada volumen de control del monolito para obtener la temperatura de la fase solida en cada paso de tiempo. Este esquema es una adaptación del modelo 1D para monolitos de flujo de pared presentado en [17] y es una extensión del modelo de valor medio para monolitos de flujo continuo descrito en [15]. De acuerdo con el procedimiento de solución descrito en estos trabajos, la temperatura del sustrato se determina como:

(20)

En la Ecuación (20), representa la potencia térmica relacionada con las reacciones químicas, la cual se expresa de forma general como:

(21)



**Figura 1.** Esquema nodal del modelo de transmisión de calor.

De manera similar, los nodos internos y externos del encamisado describen el gradiente de temperatura hacia el exterior. Para ello se consideran las diferentes capas del encamisado, es decir, aislante, recipiente metálico, capa de aire y escudo térmico. Estas capas definieron las resistencias térmicas equivalentes axiales y radiales del encamisado y sus capacitancias térmicas. Como resultado, las temperaturas características del encamisado se calcularon de acuerdo con las Ecuaciones (22) y (23):

(22)

(23)

# Resultados

## Simulación del DOC y del ASC

El modelo se aplicó para analizar las limitaciones de transferencia de masa en condiciones de conducción real ~~s~~ en catalizadores de oxidación con capacidad de acumulación de las especies reductoras. Según lo descrito en la Tabla 2, se ~~han~~ consideraron dos catalizadores diferentes.

Tabla 2. Características del DOC y ASC.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | DOC | ASC |
| Material | Cordierita | Cordierita |
| Sustrato | Zeolita+Pt/  Al2O3 | Zeolita+Pt/  Al2O3 |
| Geometría del canal | Cuadrada | Cuadrada |
| Diámetro [cm] | 17.2 | 14.4 |
| Longitud [cm] | 8.2 | 10.2 |
| Densidad de celdas [cpsi] | 400 | 600 |
| Lado del canal [mm] | 1.17 | 0.96 |
| Espesor de pared [mm] | 0.10 | 0.076 |
| Nº de canales [#] | 14400 | 15170 |
| Área catalítica [m2] | 5.53 | 5.94 |

En primer lugar, el modelo se aplicó a la simulación del funcionamiento de un DOC, empleado en un motor diésel de automóvil de pasajeros y compuesto por una capa de zeolita y una capa de Pt/Al2O3, durante un ciclo WLTC. De acuerdo con el mecanismo de reacción mostrado en la Tabla 3, el sustrato superior de zeolita es el responsable de la adsorción de HC en condiciones de baja temperatura, mientras que el sustrato inferior de Pt/Al2O3 cataliza la oxidación de CO y HC. El término de inhibición mostrado en este mecanismo de reacción se calculó según lo propuesto por Oh y Cavendish [22]. Finalmente, la oxidación HC y CO en presencia de NOx se consideró despreciable debido al gran exceso de O2 existente durante todo el ensayo.

En segundo lugar, el modelo se aplicó a la simulación de un ASC operando durante un ciclo WLTC en un motor Diesel diferente. El ASC ensayado tiene un recubrimiento de doble capa, constituido por un sustrato para la de reducción catalítica selectiva de NOx seguido de un sustrato de Pt/Al2O3 para la oxidación de NH3 y su mecanismo de reacción se resume en la Tabla 4.

Según lo indicado, el sustrato superior permite la acumulación de NH3 en dos posiciones diferentes [23]. En los sitios Z1 (sitios ácidos de Lewis) el NH3 se adsorbe de forma débil sobre la superficie del catalizador, donde reacciona. Para representar esto se adoptó una cinética de desorción de tipo Temkin, dependiente de la tasa de recubrimiento. Por el contrario, los sitios Z2 (sitios ácidos de Brønsted) actúan como posiciones de reserva. En este sustrato es donde tiene lugar las reacciones propias del SCR, distinguiéndose las reacciones de reducción estándar, rápida, de NO2 y de N2O. En el sustrato de Pt/Al2O3, se consideran las reacciones de oxidación del NH3 y de interconversión de NOx para describir la producción de NO, N2O y NO2 en esta capa, especies que se reducirán en el sustrato superior antes de llegar a la fase gas.

Tabla 3. Mecanismo y tasas de reacción del DOC.

|  |  |
| --- | --- |
| Reacción | Tasa |
| Capa de zeolita | |
|  |  |
|  |
| Capa de Pt/Al2O3 | |
|  |  |
|  |  |

Tabla 4. Mecanismo y tasas de reacción del ASC.

|  |  |
| --- | --- |
| Reacción | Tasa |
| Capa de zeolita | |
|  |  |
|  |
|  |  |
|  |
|  |  |
| *O* |  |
| *O* |  |
| *O* |  |
| *O* |  |
| Capa de Pt/Al2O3 | |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |  |
|  |

En la Figura 2(a) se muestra la comparación entre la eficiencia de conversión acumulada de CO y HC experimental y modelada en el DOC a lo largo del ciclo WLTC. El modelo, cuya calibración se resume en la Tabla 5, reproduce las tasas de consumo de CO y HC con una alta exactitud, observándose solo una pequeña desviación en la eficiencia de conversión acumulada de CO durante la fase de baja velocidad al inicio del ensayo. Este tipo de error en la eficiencia de conversión acumulada al comienzo de los ensayos se debe, en parte, a la baja cantidad de emisión de CO acumulada hasta ese momento. En consecuencia, cualquier desviación en la predicción de los primeros picos de emisión de CO resulta muy evidente. A pesar de esta desviación en la predicción inicial, el modelo converge rápidamente al experimento, mostrando una alta sensibilidad a los picos de emisión CO que aparecen a lo largo del ensayo. Estos picos de emisión, que provocan fuertes caídas en la eficiencia de conversión de CO, se relacionan con aceleraciones repentinas que producen altas concentraciones de CO a la entrada del catalizador, con los que este no puede lidiar de forma adecuada a causa de la inhibición y del bajo tiempo de residencia producido por el aumento instantáneo del flujo másico.



**Figura 2.** Comparación de la respuesta medida y modelada de DOC durante un WLTC.

En paralelo, la predicción de la eficiencia de conversión acumulada de HC coincide de forma plena con la experimental, reproduciendo las dinámicas de adsorción y oxidación de HC. Como se observa en la Figura 2(b), la acumulación de HC aumentó durante los primeros 200 s, especialmente en la región de entrada del monolito, mientras que la región posterior se mantiene casi vacía. La forma en la que se produce la acumulación de HC es clave para comprender la dinámica de oxidación de HC una vez se produce la desorción, debido al uso que tiene la región posterior del monolito para este propósito. Del segundo 200 al 300, la temperatura del gas de entrada del DOC aumentó por encima de los 200 ºC, según se observa en la Figura 3(a), lo que provoca la desorción de HC y su oxidación. Estas reacciones son menos evidentes en las regiones posteriores del monolito debido a su menor temperatura, producida por la inercia térmica del monolito, y a la menor cantidad de HC acumulado.

Pasados los 300 s, se inicia una fase de conducción menos exigente y caracterizada por una menor temperatura del gas de entrada al DOC. Como resultado, la adsorción de HC comienza de nuevo siguiendo el patrón indicado anteriormente. Una vez alcanzada la fase de velocidad media del WTLC, los HC se desorben de forma progresiva, dando paso a la oxidación como reacción principal de eliminación de HC. El buen funcionamiento del modelo es indicativo del correcto acoplamiento entre la solución de las ecuaciones de conservación de las especies y el modelo de transferencia de calor. Ambos modelos se relacionan por medio del cálculo del calor liberado en las oxidaciones exotérmicas de CO y HC y del efecto que tiene la temperatura del sustrato ¿? las tasas de reacción. En este sentido, la Figura 3(a) confirma la correcta predicción de la temperatura del gas de salida del DOC. Esta temperatura depende fundamentalmente de la temperatura del gas de entrada, de la oxidación de los contaminantes, de la inercia térmica y de las pérdidas de calor al ambiente.



**Figura 3.** Temperatura del gas a) DOC y b) ASC

El ASC también se calibró a partir de los datos obtenidos en el ensayo de un ciclo WLTC, obteniéndose los parámetros cinéticos recogidos en la Tabla 5. Las temperaturas del gas de entrada y salida, medidas y modeladas, para este ensayo se muestran en la Figura 3(b). El ASC se comporta de forma relativamente adiabática, produciendo un suavizado de la temperatura del gas, debido a la inercia térmica del monolito, que el modelo predice de forma adecuada. De manera complementaria, la Figura 4 muestra la predicción de la eficiencia de conversión de NH3 y NO, mostrándose la emisión acumulada de ambas especies en la Figura 4 (a). Durante la primera parte de la fase de baja velocidad (0~300 s) se produce una acumulación de estas especies en SCR, por lo que no se observa un aumento de su emisión acumulada ~~de~~ a la entrada del ASC. A partir de la segunda parte de la fase de baja velocidad, el NH3 y el NO sí que alcanzan el ASC, manteniéndose este comportamiento hasta el final del ciclo de conducción, siendo especialmente notable durante la fase de velocidad alta y, principalmente, durante la fase de velocidad extra-alta (~75% de NH3 y NO emitidos a partir de 1200 s, con 3g de cada uno (33% NH3 y 50% de NO) de 1650 a 1750 s).

Un análisis de las emisiones a la salida del ASC permite observar su alta capacidad para reducir las emisiones de NH3 por completo, excepto para el pico de emisión que se produce durante la fase de velocidad extra-alta. El modelo es capaz de reproducir por completo este comportamiento, tal y como se muestra en la Figura 4(b). En cuanto al NO, su reducción se produjo a partir de la fase de alta velocidad, manteniendo una eficiencia de conversión acumulada en torno al 10% hasta los 1200 s. Nuevamente, el modelo proporciona un buen resultado tanto en tendencia como en orden de magnitud de la eficiencia de conversión con respecto a la respuesta experimental.

Tabla 5. Constantes de calibración.

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ASC | | | DOC | | |
|  | [-] | [J/mol] |  | [-] | [J/mol] |
|  | 2092 | 0 |  | 1100 | 0 |
|  | 5.46x108 | 70600 |  | 2.25x1015 | 114000 |
|  | 70700 | 0 |  | 1.18x1013 | 60300 |
|  | 1.59x109 | 70900 |  | 4.25x1016 | 88400 |
|  | 1.98x108 | 106000 |  | | |
|  | 2.46x1011 | 70000 |
|  | 3.75x1012 | 69400 |
|  | 4.97x1017 | 147000 |
|  | 3.79x1016 | 152700 |
|  | 3.05x109 | 75600 |
|  | 9.98x1010 | 128900 |
|  | 6.76x107 | 92300 |
|  | 1.62x108 | 107600 |

La Figura 5 muestra información adicional para entender el comportamiento del ASC. La Figura 5(a) representa las contribuciones totales (suma de todos los volúmenes de control) de adsorción/desorción y oxidación de NH3, y reducción de NO. La única reacción relevante que tiene lugar en el ASC hasta la fase de alta velocidad es la adsorción de NH3. Alrededor de 1300 s, la adsorción de NH3 es reemplazada por una incipiente desorción y oxidación, siendo las tasas de estas reacciones relevantes a partir de los 1365 s, al igual que para la reacción de reducción de NO. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 4, la masa de NO a la entrada en ese instante es cero, por lo que el NO que se reduce proviene del NH3 oxidado en el propio ASC.



**Figura 4.** Comparación entre la respuesta medida y modelada del ASC durante el WLTC a) emisión acumulada y b) eficiencia de conversión acumulada.



**Figura 5.** Contribución de las principales reacciones del mecanismo de reacción

## Impacto de la transferencia de masa

Una forma de evidenciar la importancia de los procesos de transferencia de masa en el modelado de DOC es comparar los resultados obtenidos con el modelo con transferencia de masa (MT), con las simulaciones realizadas empleando la misma calibración en un modelo monofásico (SP).

La Figura 7 compara los enfoques MT y SP aplicados al DOC. En este caso, la eficiencia de conversión acumulada de HC mostró un incremento relevante cuando se aplicó el modelo SP, evidenciando los beneficios esperados de la ausencia de limitaciones de transferencia de masa. Este cambio afecta a todo el ensayo debido a las altas tasas de consumo de HC, en primer lugar, debido a la adsorción y luego a causa de la oxidación. En el caso de CO, el modelo podría simplificarse al enfoque SP hasta el segundo 1160, apareciendo limitaciones por transferencia de masa en ese momento. En este caso, el pico instantáneo de emisión de CO afecta menos al modelo que considera la transferencia de masa, debido a que las limitaciones que aparecen conllevan una menor concentración de CO en el sustrato, lo que se traduce en una menor inhibición y, por lo tanto, una mayor eficiencia de conversión.



**Figura 7.** Sensibilidad de la eficiencia de conversión de CO y HC en el DOC al enfoque de modelado.

Los efectos de las limitaciones por transferencia de masa también provocan diferentes respuestas en el ASC en función de las especies consideradas, NH3 o NO, según se muestra en la Figura 8. Como se observa, cuando se eliminan las limitaciones de transferencia de masa, solo se ve afectada la fase final del ciclo, obteniéndose un acuerdo total entre ambos enfoques de modelado hasta el segundo 1500. En particular, la eficiencia de conversión de NH3 aumenta al despreciar la transferencia de masa debido a la mayor concentración de NH3 en la capa de Pt/Al2O3. Esta respuesta conlleva una reducción en la acumulación de NH3 que produce un descenso en la estimación de la conversión de NO. Esto produce que la eficiencia de conversión final acumulada de NH3 aumente de 79,4% a 92,6%, mientras que la de NO se reduzca de 72,1% a 48,4% cuando se desprecian las limitaciones por transferencia de masa.

## Sensibilidad del modelo al mallado

El modelado 1D implica un aumento en la precisión y mejores capacidades de predicción debido a la mayor resolución axial de las propiedades del flujo y de las temperaturas. Sin embargo, estos beneficios están inherentemente relacionados con la dependencia del tamaño de la malla, que también se relaciona con el coste computacional. Esta característica es importante en las tareas de análisis y se vuelve especialmente crítica en las aplicaciones OBD.

La Figura 9 ejemplifica la dependencia de la solución del modelo con el tamaño de la malla. Para ello se realizó la simulación con diferentes tamaños de malla en los sistemas DOC y ASC, imponiendo desde el cálculo en un único nodo, es decir, como modelo de valor medio, hasta con 20 nodos. La malla correspondiente a 10 nodos fue la que se aplicó para la calibración de ambos sistemas, observándose que el aumento del número de nodos a 20 no conlleva cambios significativos en las predicciones del modelo. Por otro lado, la disminución del número de nodos produjo una desviación con respecto a los resultados de la calibración, lo que refleja que se requiere de un número mínimo de nodos para reproducir los fenómenos que gobiernan la respuesta de los catalizadores.



**Figura 8.** Sensibilidad de la eficiencia de conversión de NH3 y NO al enfoque del modelado.



**Figura 9.** Sensibilidad de la eficiencia de conversión de al mallado en a) DOC y b) ASC.

Con respecto al coste computacional, la Figura 10 representa el número de veces que el modelo es más rápido que el tiempo real en función del número de nodos (tamaño de malla), el mecanismo de reacción y el enfoque de transferencia de masa. En este trabajo, el modelo se implementó en el entorno Matlab, software basado en cálculo matricial, para resolver todos los nodos simultáneamente en cada paso de tiempo. Como resultado, el esfuerzo computacional fue principalmente sensible al cambio de un modelo de valor medio a uno 1D, debido a la necesidad de calcular algunos aspectos de cada nodo individualmente. A pesar de lo anterior, la dependencia del coste computacional con la cantidad de nodos para el modelo 1D es casi insignificante para el enfoque de modelado MT (más complejo y, por lo tanto, menos dependiente de estas comprobaciones) y los modelos DOC y ASC se mantuvieron muy por encima del requisito de cálculo en tiempo real. Por otra parte, los modelos SP fueron significativamente más rápidos que los MT, especialmente para el DOC debido a su mecanismo de reacción más simple. En este caso, el modelo funcionó 247 veces más rápido que el tiempo real con 10 nodos en comparación con 115 veces del modelo MT. Para el caso del ASC, el modelo fue 167 y 83 veces más rápido que en tiempo real con los enfoques de modelado SP y MT, respectivamente.

# Conclusiones

En este trabajo se presenta un modelo de orden reducido para reactores monolíticos con recubrimientos catalíticos de doble capa. El modelo se orientó al cálculo en tiempo real para su aplicación en múltiples tareas que van desde el análisis de experimentos hasta su uso para OBD. Se ha derivado una solución explícita para la eficiencia de conversión de las especies químicas bajo el supuesto de flujo unidimensional cuasi-estacionario. Esta solución se combina con un modelo de transmisión de calor que incluía pérdidas de calor hacia el ambiente.



**Figura 10.** Coste computacional en función del mallado, mecanismo de reacción y enfoque del modelo.

El modelo se aplicó con éxito al modelado y análisis de las limitaciones de rendimiento y transferencia de masa en catalizadores DOC y ASC. A pesar de los mecanismos de reacción muy diferentes en cuanto a la complejidad y al impacto de las condiciones de contorno, el modelo funcionó en ambos casos con gran exactitud. Además, el modelo propuesto evidenció el potencial para discutir la naturaleza de los fenómenos que rigen la respuesta del catalizador, pudiendo ser usado para identificar cuándo las limitaciones de transferencia de masa se vuelven relevantes. En cuanto a los requerimientos computacionales, se realizó un estudio de sensibilidad de malla que evidenció la importancia del enfoque 1D para reproducir correctamente el comportamiento de los catalizadores. Sin embargo, los resultados también mostraron que la capacidad de cálculo en tiempo real del concepto no se ve comprometida por el tamaño de la malla.

# Agradecimientos

Esta investigación ha sido apoyada por Grant PID2020-114289RB-I00 financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

# Referencias

[1] B. Giechaskiel, V. Valverde, A. Kontses, R. Suarez-Bertoa, T. Selleri, A. Melas, M. Otura, C. Ferrarese, G. Martini, A. Balazs, J. Andersson, Z. Samaras, P. Dilara. “*Effect of Extreme Temperatures and Driving Conditions on Gaseous Pollutants of a Euro 6d-Temp Gasoline Vehicle*”. Atmosphere, vol. 12, n.º 8, pp. 1011, 2021.

[2] Y. Wang, X. Zhou, L. Liu. “*Theoretical investigation of the combustion performance of ammonia /hydrogen mixtures on a marine diesel engine*”. International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, n.º 27, pp. 14805-14812, 2021.

[3] G. Kalghatgi, A.K. Agarwal, K. Senecal, F. Leach. Introduction to engines and fuels for future transport. En: Engines and Fuels for Future Transport (pp. 1-5). Springer, Singapur (2022).

[4] M. Borchers, K. Keller, P. Lott, O. Deutschmann. “*Selective Catalytic Reduction of NOx with H2 for Cleaning Exhausts of Hydrogen Engines: Impact of H2O, O2, and NO/H2 Ratio*”. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 60, nº. 18, pp. 6613-6626, 2021.

[5] P. Piqueras, R. Burke, E.J. Sanchis, B. Diesel. “*Fuel efficiency optimisation based on boosting control of the particulate filter active regeneration at high driving altitude*”. Fuel, vol. 319, pp. 123734, 2022.

[6] M. Tu, R. Ratnakar, V. Balakotaiah. “*Multi-mode reduced order models for real time simulations of monolith reactors with micro-kinetics*”. Chemical Engineering Journal, vol. 430, pp. 132532, 2022.

[7] B. Sarkar, S.R. Gundlapally, P. Koutsivitis, S. Wahiduzzaman. “*Performance evaluation of neural networks in modeling exhaust gas aftertreatment reactors*”. Chemical Engineering Journal, vol. 433, pp. 134366, 2022.

[8] P. Piqueras, B. Pla, E.J. Sanchis, A. Aronis. Ammonia slip estimation based on ASC control-oriented modelling and OBD NOx sensor cross-sensitivity analysis. In ICEF Internal Combustion Engine Division Fall Technical Conference, Conferencia Virtual, Octubre 13–15, 2021.

[9] R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski, P.K.C. Li, S. Awdry. “*Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith*”. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 25, pp. 93-104, 2000.

[10] E.J. Bisset. “*An asymptotic solution for washcoat pore diffusion in catalytic monoliths*”. Emission Control Science and Technology, vol. 1, pp. 3-16, 2015.

[11] S.Y. Joshi, M.P., Harold, V. Balakotaiah. “*Overall mass transfer coefficients and controlling regimes in catalytic monoliths*”. Chemical Engineering Science, vol. 65, nº. 5, pp. 1729-1747, 2010.

[12] R.R. Ratnakar, R.K. Dadi, V. Balakotaiah. “*Multi-scale reduced order models for transient simulation of multi-layered monolith reactors*”. Chemical Engineering Journal, vol. 352, pp. 293-305, 2018.

[13] J. Rink, B. Mozaffari, S. Tischer, O. Deutschmann, M. Votsmeier. “*Real-time simulation of dual-layer catalytic converters based on the internal mass transfer coefficient approach*”. Topics in Catalysis, vol. 60, pp. 225-229, 2017.

[14] J. Martín Díaz, F.J. Arnau Martínez, P. Piqueras, Á. Auñón-García. Development of an integrated virtual engine model to simulate new standard testing cycles. SAE 2018 World Congress Experience (WCX). Paper 2018-01-1413. Detroit, MI, Abril 10-12, 2018.

[15] P. Piqueras, M.J. Ruiz, J.M. Herreros, A. Tsolakis. “*Influence of the cell geometry on the conversion efficiency of oxidation catalysts under real driving conditions*”. Energy Conversion and Management, vol. 233, pp. 113888, 2021.

[16] P. Piqueras, M.J. Ruiz, J.M. Herreros, A. Tsolakis. “*Sensitivity of pollutants abatement in oxidation catalysts to the use of alternative fuels*”. Fuel, vol. 297, pp. 120686, 2021.

[17] J. Galindo, J.R. Serrano, P. Piqueras, Ó. García-Afonso. “*Heat transfer modelling in honeycomb wall-flow diesel particulate filters*”. Energy, vol 43, nº. 1, pp. 201-213, 2012.

[18] F. Zhang, R.E. Hayes, S.T. Kolaczkowski. “*A new technique to measure the effective diffusivity in a catalytic monolith washcoat*”. Chemical Engineering Research and Design, vol. 82, nº. 4, pp. 481-489, 2004.

[19] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. Transport phenomena. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1960).

[20] E.N. Fuller, K. Ensley, J.C. Giddings. “*Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections*”. The Journal of Physical Chemistry, vol. 73, nº. 11, pp. 3679-3685, 1969.

[21] C.G. Hill. An introduction to chemical engineering kinetics & reaction design. John Wiley and Sons, Inc., Nueva York (1977).

[22] S.H. Oh, J.C. Cavendish. “*Transient of monolithic catalytic converters. Response to step changes in feedstream temperature as related to controlling automobile emissions*”. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, vol. 2, nº. 3, pp. 124-136, 1969.

[23] M. Colombo, G. Koltsakis, I. Nova, E. Tronconi. “*Modelling the ammonia adsorption-desorption process over an Fe–zeolite catalyst for SCR automotive applications*”. Catalysis Today, vol. 188, nº.1, pp. 42-52, 2012.

Nomenclatura

Constante en la solución de la concentración

Constante en la solución de la concentración

Concentración

Calor específico

Capacitancia térmica

Constante en la solución de la concentración

Difusividad efectiva

Energía de activación

Término de inhibición

Coeficiente de transmisión de calor

Entalpia de formación

Entalpia de adsorción/desorción

Coeficiente de flujo interfacial

Flujo interfacial

Constante cinética de Arrhenius

Constante de equilibrio

Longitud

Peclet

Factor pre-exponencial

Potencia térmica de las reacciones

Caudal volumétrico

Coeficiente de la tasa de reacción linealizada

Tasa de reacción

Número de Reynolds

Superficie específica

Número de Sherwood

Tiempo

Tiempo de difusión

Temperatura

Velocidad

Coeficiente estequiométrico

Dirección axial

Dirección axial adimensional

Zeolita

*Subíndice y superíndice*

Axial

Flujo cruzado

Encamisado

Externo

Gas

Entrada

Interno

Orden de reacción

Monolito

Radial

Salida

Paso de tiempo

Sustrato

Sustrato catalítico

Valor asintótico

*Letras griegas*

Variación

Constante de desorción de Temkin

Fracción de acumulación superficial

Densidad

Tiempo de residencia

Módulo de Thiele

Capacidad de acumulación