

ANÁLISIS DE LA REACTIVIDAD DEL HOLLÍN EMITIDO POR UN MOTOR DIÉSEL OPERANDO CON DIFERENTES BIOCARBURANTES

RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ, José; HERNÁNDEZ ADROVER, Juan José *;

SÁNCHEZ-VALDEPEÑAS GARCÍA-MORENO, Jesús

* JuanJose.Hernandez@uclm.es

Universidad de Castilla-La Mancha, E.T.S. Ingenieros Industriales

Avda. Camilo Jose Cela sn. 13071 Ciudad Real (España)

RESUMEN

Las estrictas normativas anticontaminantes impuestas a los vehículos diésel (EURO 6) han obligado al uso de complejos sistemas de post-tratamiento para reducir la emisión de NOx y partículas. En relación a estas últimas, el uso de filtros de partículas (DPF) se ha establecido como la única técnica capaz de cumplir con las comentadas normativas, a pesar de los problemas derivados de la regeneración de los mismos. Dicha regeneración provoca tanto un aumento en el consumo del vehículo (y por tanto mayor emisión de CO₂) como posibles problemas operacionales derivados de la acumulación excesiva de partículas en el filtro. Unido a lo anterior, la aparición de combustibles alternativos de elevado potencial, como el HVO (Hydrotreated Vegetable Oil), GTL (Gas-to-Liquid) y las mezclas de diésel con etanol (e-diésel), obligan a conocer las propiedades de las partículas emitidas con el objetivo de optimizar el diseño del DPF y determinar las necesidades térmicas requeridas para una correcta regeneración.

En este trabajo se analiza la reactividad (temperaturas características del proceso de oxidación) de las partículas emitidas por un motor diésel operando tanto con combustible diésel como con diferentes biocarburos (biodiésel convencional, HVO, GTL y e-diésel). Los ensayos para la recolección de partículas se han llevado a cabo sobre un motor comercial instalado en banco de ensayos, y se han evaluado varias modificaciones en el proceso de inyección. El análisis de reactividad de las partículas recogidas se ha efectuado empleando una balanza termogravimétrica (TGA) y un calorímetro diferencial de barrido (DSC), ambas técnicas habituales en bibliografía. Los resultados obtenidos muestran que ambas técnicas de caracterización (TGA y DSC) conducen a conclusiones similares y que los combustibles con oxígeno en su estructura molecular (biodiésel y e-diésel) generan partículas más reactivas que aquellos que no lo poseen. También se ha comprobado que la presencia de oxígeno en forma de alcohol (e-diésel) posibilita la regeneración a menor temperatura que cuando se emplea biodiésel convencional (oxígeno en forma de éster).

Palabras clave: Reactividad, hollín, DPF, biocarburos.

1. Introducción

Las medidas propuestas por gobiernos y otros entes en torno a la reducción de emisiones en el transporte y el uso de combustibles alternativos de menor impacto ambiental se han fortalecido durante los últimos años [1-4]. En la actualidad, los límites de emisiones vigentes (Euro 6) hacen obligatorio el uso de técnicas de post-tratamiento. En el caso de vehículos diésel, la reducción de partículas (PM) se consigue mediante trampas o filtros instalados en la línea de escape, que retienen eficientemente el hollín [5]. Periódicamente es necesario eliminar dicho hollín para evitar un excesivo consumo de combustible y un aumento de emisiones ocasionado por una peor combustión. Este proceso se conoce como regeneración del filtro [5-6], durante el cual se oxida el hollín acumulado previamente.

La regeneración está afectada por diversos parámetros, relacionados con el gas de escape (caudal, composición y temperatura), las características del filtro y las propiedades del hollín acumulado [7]. La reactividad del hollín, entendida ésta como la capacidad del mismo para oxidarse en presencia de agentes como el O_2 o el NO_2 (ambos gases presentes en el escape de motores diésel), es un factor a considerar en el diseño de filtros y en el desarrollo de estrategias de regeneración. Cuanto mayor es esta reactividad, menor es el tiempo necesario para regenerar el filtro y/o menor es la temperatura de escape necesaria para la reacción de oxidación, derivando en última instancia en un menor consumo de combustible y menores emisiones de CO_2 .

Las propiedades del hollín, y en consecuencia su reactividad, dependen directamente del combustible alimentado. Además del gasóleo convencional, el uso de biodiésel (ésteres metílicos de aceites y grasas) está extendido en todo el mundo. No obstante, para cumplir los ambiciosos objetivos de sostenibilidad y uso de fuentes renovables en el transporte, es necesario ampliar el espectro de combustibles alternativos: combustibles parafínicos derivados de procesos Fischer-Tropsch y conocidos genéricamente como XTL (*Biomass/Coal/Gas To Liquid*) [4], mezclas e-diésel (etanol y gasóleo) [8] o aceites tratados con hidrógeno para producir un combustible líquido compuesto de parafinas lineales y ramificados (*Hydrotreated Vegetable Oil* – HVO), entre otros. En general, todos ellos mantienen las prestaciones del motor al tiempo que reducen sus principales emisiones contaminantes. Sin embargo, su efecto sobre las características del hollín formado y consecuentemente sobre la carga y regeneración de los filtros de partículas está menos documentado. Al ser analizados separadamente, diversos grupos de investigación concluyen que el hollín derivado del biodiésel [7] o de mezclas e-diésel [9] se oxida a menor temperatura, resultado que puede tener relación con un mayor contenido de oxígeno en su superficie. También el hollín generado por combustibles parafínicos parece mostrar mejores características de regeneración. Sin embargo, no existen estudios que abarquen comparativamente todos estos combustibles, tal y como se propone en el presente trabajo, ni que estudien si la presencia de oxígeno en el combustible es más efectiva, desde el punto de vista de las propiedades del hollín generado en la combustión, en forma de un determinado grupo funcional.

Son muchas y de naturaleza muy diversa las técnicas empleadas para analizar el hollín. Entre todas ellas, el análisis térmico TGA/DSC del hollín es muy empleado por su facilidad de uso, versatilidad y capacidad de reproducir condiciones similares (temperatura, composición de atmósfera) a las de regeneración de una trampa [7]. Existen tanto métodos isotermos como con rampa de temperatura; estos últimos (como el empleado en el presente trabajo) presentan como ventaja la determinación de parámetros cinéticos y temperaturas características del proceso a partir de un único ensayo.

2. Instalación experimental

Las muestras de hollín analizadas se generaron en un motor diésel Nissan M1D de 2 L Euro 4, cuatro cilindros en línea, *common-rail* de alta presión, EGR frío (controlado externamente) y turbocompresor de geometría variable. Los sistemas de post-tratamiento equipados son un catalizador de oxidación (*Diesel Oxidation Catalyst* - DOC) y un filtro de partículas (*Diesel Particle Filter* - DPF) de tipo flujo-pared. Las principales especificaciones del motor se muestran en la Tabla 1. Para el control y la medida del par y el régimen del motor se utilizó un freno asíncrono Schenck GMBH modelo Dynas3

LI250. Para fijar las condiciones operativas evaluadas en este trabajo se empleó el hardware ETAS ES591.1 y el programa INCA PC v6.2, que permite la comunicación con la ECU (*Electronic Control Unit*) abierta del motor para la lectura, adquisición y modificación de su cartografía.

Especificaciones técnicas del motor Nissan M1D.

<i>Cilindrada</i>	1994 cm ³
<i>Diámetro de cilindro</i>	84 mm
<i>Carrera</i>	90 mm
<i>Relación de compresión</i>	16:1
<i>Potencia máxima</i>	111 kW (a 4000 rpm)
<i>Par máximo</i>	323.5 Nm (a 2000 rpm)

El sistema de escape del motor original fue modificado para hacer posible la recogida de hollín. Se instaló una segunda línea de escape para evitar el paso del gas a través del DPF original del motor. En esta segunda línea, se instaló una válvula de paso, un laminador para evitar la aparición de turbulencias y un armazón en cuyo interior se introdujo malla que actúa como medio filtrante en el que se atrapa el hollín (Fig.1). Tanto la malla como el armazón son de acero inoxidable 18/10 para reducir la posible contaminación del hollín. En todos los ensayos se empleó la misma cantidad de malla, para asegurar así la misma contrapresión de escape. Una vez finalizado el ensayo, se desmonta el armazón, se extraen las mallas y se agitan suavemente para recoger el hollín por gravedad.



Figura 1: Armazón y mallas de acero inoxidable para recogida de hollín.

Especificaciones técnicas de la balanza (TGA) y el calorímetro (DSC) empleados.

<i>BALANZA DE TERMOGRAVIMETRÍA</i>		<i>CALORÍMETRO DIFERENCIAL</i>	
<i>Marca/Modelo</i>	TA Q500	<i>Marca/Modelo</i>	TA Q20
<i>Resolución</i>	0.1 µg	<i>Rango de control de temperatura</i>	ambiente – 725 °C
<i>Peso máximo</i>	1.0 g	<i>Exactitud de temperatura</i>	±0.1 °C
<i>Estabilidad isoterma</i>	0.1 °C	<i>Precisión de temperatura</i>	±0.05 °C
<i>Precisión temperatura isoterma</i>	1 °C	<i>Reproducibilidad calorimétrica</i>	± 1%
<i>Velocidad de calentamiento</i>	0.1 – 50 °C/min	<i>Precisión calorimétrica</i>	± 1%
<i>Precisión velocidad de calentam.</i>	±0.1 °C/min	<i>Sensibilidad</i>	1.0 µW

Para el análisis de la reactividad del hollín se emplearon dos equipos de análisis térmico: una balanza de termogravimetría (TGA) TA Q500 y un calorímetro diferencial de barrido (DSC) TA Q20 del tipo flujo de calor, cuyas especificaciones aparecen en la Tabla 2. Ambos equipos permiten controlar la temperatura y la atmósfera de ensayo según el programa detallado en la Tabla 3, donde las dos primeras etapas son un pre-tratamiento de desvolatilización para eliminar el agua e hidrocarburos que

se encontraran adsorbidos en el hollín. Este programa fue optimizado previamente [7] para el análisis de hollín. Los resultados mostrados en este artículo se refieren a la oxidación de hollín y, por tanto, se obtienen a partir de la última etapa del programa térmico (Tabla 3). En todos los ensayos se empleó una masa inicial de 3 mg de hollín. Este valor fue seleccionado en trabajos previos para asegurar la repetitividad de los resultados y evitar que la reacción de oxidación esté parcialmente controlada por la difusión de oxígeno en el interior de las celdas y la muestra.

Programa térmico usado en TGA y DSC para análisis de hollín.

1	Calentamiento hasta 400°C	Inerte (N ₂)
2	Isoterma a 400°C durante 60 minutos	Inerte (N ₂)
3	Enfriamiento desde 400°C a 100°C	Inerte (N ₂)
4	Rampa de calentamiento 1°C/min desde 100°C hasta 650°C	Oxidante (gas según ensayo)

3. Plan de ensayos y metodología

3.1. Plan de ensayos

Los ensayos de recogida de hollín se realizaron en un modo de funcionamiento de baja carga (1667 rpm, 78 Nm, 22 % tasa de EGR, inyección piloto y principal, esta última con inicio en 5 °CA dPMS), seleccionado a partir de la traducción del ciclo de homologación de vehículos ligeros en Europa (ciclo NEDC) a modos de funcionamiento estacionarios. El modo de trabajo es representativo de conducción urbana y está caracterizado por una baja temperatura de escape y alta emisión de partículas (por tanto, condiciones típicas de carga de hollín en la trampa de partículas). Sobre este modo, se ensayaron tres modificaciones en la inyección para evaluar su impacto sobre la reactividad del hollín: adelantar y retrasar en 2 grados el proceso de inyección (tanto la piloto como la principal), e incluir una post-inyección (60 °CA dPMS) de combustible.

Se ensayaron cinco combustibles: un gasóleo de referencia (REF), un biodiésel producido a partir de grasas animales donado por Stocks del Vallés, un combustible Fischer-Tropsch producido a partir de gas natural (GTL) donado por Sasol, un aceite hidrotratado (HVO) proporcionado por Neste Oil y una mezcla con un 10 % (vol.) de etanol (proporcionado por Abengoa) y 90 % de gasóleo convencional. Las principales propiedades de estos combustibles se muestran en la Tabla 4.

Propiedades de los combustibles.

	REF	HVO	GTL	E-DIÉSEL	BIODIÉSEL
Densidad (15 °C) kg/m ³	811	790	774	839.4	877.2
Viscosidad (40 °C) cSt	2	2.99	2.34	n.d.	4.36
Poder calorífico inf. MJ/kg	43.16	43.95	44.03	40.84	36.56
Fórmula molecular promedio	C _{13.3} H _{26.5}	C _{13.95} H _{28.70}	C _{16.89} H _{35.77}	C _{10.65} H _{20.3} O _{0.37}	C _{18.73} H _{34.86} O ₂
Número de cetano	58.1	94.8	89.2	40	54.5

El análisis de hollín en TGA y DSC se realizó con tres atmósferas oxidantes diferentes (cuarta etapa de la Tabla 3): aire, por ser éste el gas típicamente usado en bibliografía; una mezcla al 15 % (vol.) de O₂ y resto N₂, por ser aproximadamente la concentración de O₂ presente en el escape del motor en el modo ensayado; y la mezcla anterior adicionando 300 ppm de NO₂ (para estudiar el efecto de este gas oxidante también presente en los gases de escape).

3.2. Metodología

Para facilitar la comparación entre distintos ensayos, los resultados proporcionados directamente por la TGA (pérdida de masa) y el DSC (calor liberado) durante la oxidación del hollín fueron normalizados mediante las variables grado de reacción – α y velocidad normalizada de reacción – $d\alpha/dT$ (Fig. 2). Como ejemplo y en el caso de la masa, la definición del grado de reacción atiende a la ecuación (1), donde m_0 es la masa al inicio de la oxidación (etapa 4, Tabla 3), m es la masa medida por el equipo en cada instante y m_f es la masa residual al finalizar la oxidación del hollín. De esta forma,

se trabaja siempre con grados de reacción que varían entre 0 y 1 y curvas de velocidad de reacción cuyas áreas bajo las mismas son la unidad. A partir de la curva de velocidad de reacción se han determinado dos temperaturas características del proceso de oxidación [7]: la temperatura de inicio (*Starting Oxidation Temperature – SOT*), cuando la velocidad de oxidación alcanza un valor umbral de 0.001, y temperatura de velocidad máxima de oxidación (*maximum Oxidation Rate Temperature – ORTmax*).

$$\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f) \tag{1}$$

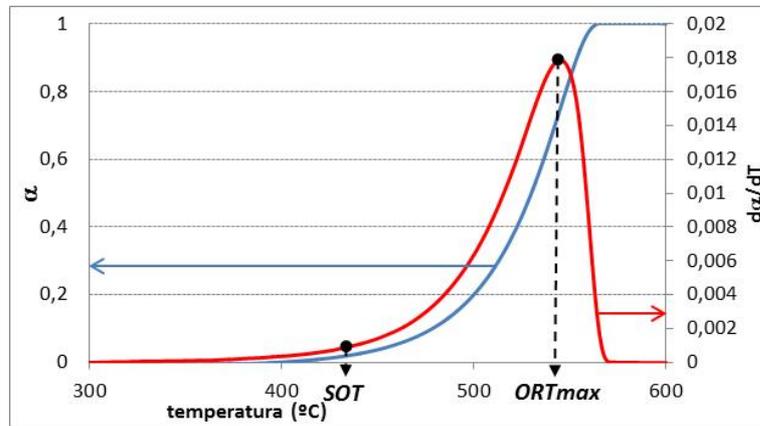


Figura 2: Determinación de temperaturas características de la oxidación del hollín.

15. Resultados

15.1. Efecto del combustible y los parámetros de inyección

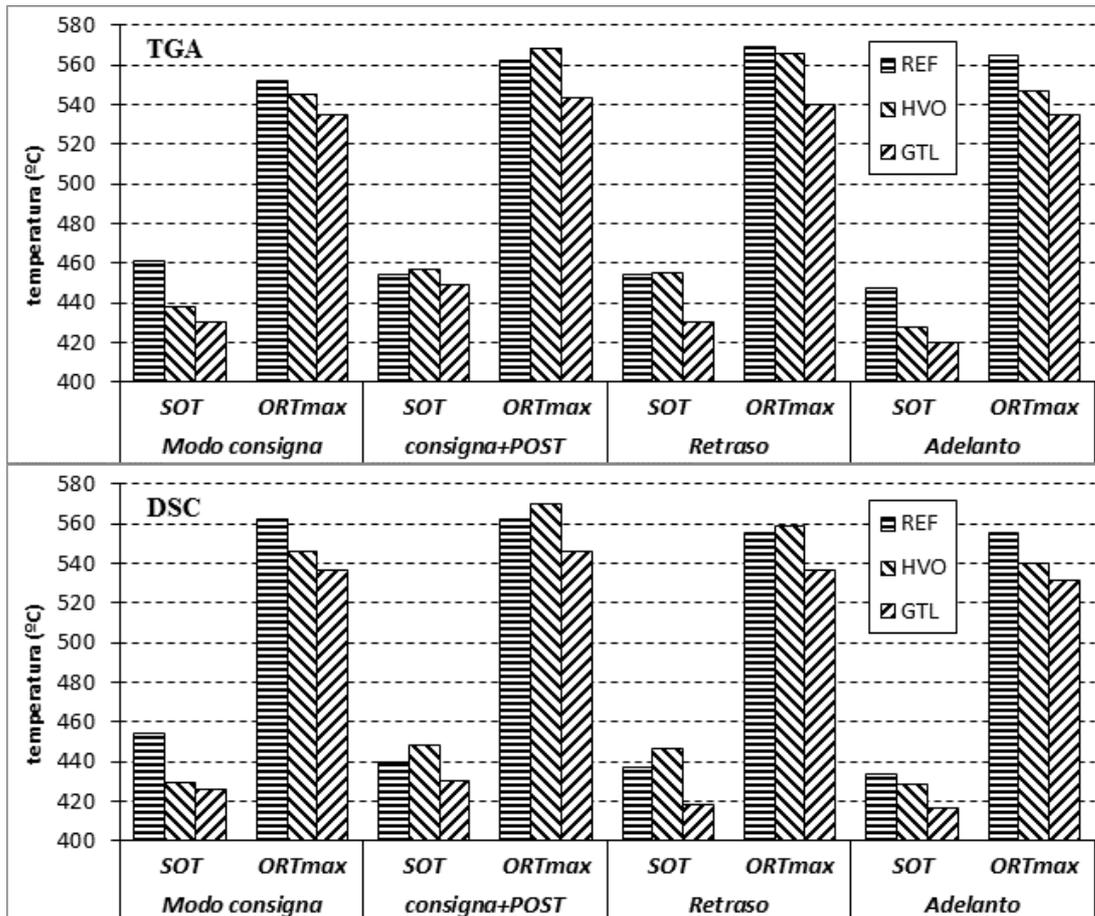


Figura 3: Efecto de los combustibles no oxigenados.

En la Fig. 3 se compara el hollín de los combustibles parafínicos con el del diésel de referencia, tanto en TGA (gráfica superior) como en DSC (inferior). Con ambas técnicas proporcionan resultados afines, revelando que el hollín de los combustibles parafínicos presenta, en general, una mayor reactividad (menores temperaturas de oxidación) que el del combustible REF, si bien esta ventaja es más acusada en el caso del GTL. En relación al efecto de los parámetros de inyección, éste es poco significativo en comparación con el del combustible. Cabe destacar el efecto del adelanto de la inyección, que disminuye la temperatura de inicio de la oxidación para los tres combustibles sin alterar sensiblemente la temperatura de máxima velocidad de reacción (incluso aumenta en el caso del combustible de referencia).

La Fig. 4 muestra los resultados correspondientes a los dos combustibles oxigenados. Aunque la poca cantidad de hollín generada y recogida en algunos ensayos con biodiésel impidió completar la matriz de ensayos, se concluye que el hollín de los combustibles alternativos oxigenados resultó más reactivo que el del combustible de referencia, siendo esta reactividad incluso superior a la mostrada anteriormente para los combustibles parafínicos. Si se comparan e-diésel y biodiésel entre sí, ambos presentan reactividades muy similares, a pesar de que la molécula de biodiésel tiene mayor contenido en oxígeno (ver Tabla 4). El efecto de los parámetros de inyección es nuevamente menos significativo. Como en el caso anterior, el adelanto de la inyección ocasiona un adelanto de la temperatura de inicio de la oxidación.

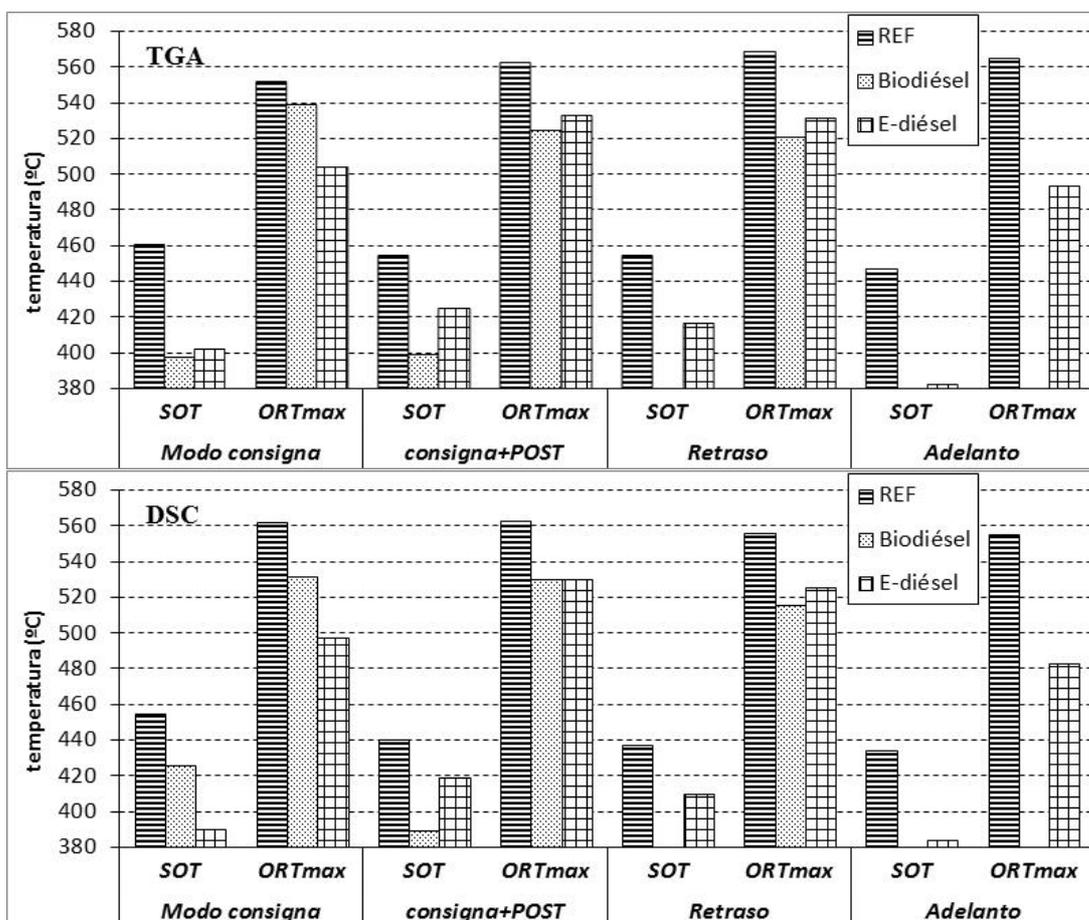


Figura 4: Efecto de los combustibles oxigenados.

3.3. Efecto de la atmósfera oxidante

Se muestra en la Fig. 5 el efecto de la atmósfera empleada para oxidar el hollín recogido en el modo de consigna usando el combustible de referencia y los combustibles oxigenados (por ser el hollín de

estos últimos el más reactivo según los resultados anteriores). Se observa que al disminuir la presencia de oxígeno en el gas oxidante, las temperaturas de oxidación aumentan, por lo que ésta es una variable a considerar cuando se diseñan estrategias de regeneración de filtros. La presencia adicional de NO₂ en una concentración de 300 ppm no modificó el perfil de temperaturas, a pesar de su carácter fuertemente oxidante. Es posible que el efecto de este gas fuese más notorio en procesos largos a temperatura más reducida (por ejemplo, ensayos isoterms en el rango de 300-400 °C), ya que el efecto de regeneración continua de trampas se consigue por la presencia de este gas [5]. Algunos estudios [10] que emplean oxígeno y NO₂ para oxidar hollín muestran que el efecto oxidante del NO₂ es más fácil de determinar a temperaturas reducidas, en torno a 300 °C, donde la oxidación de carbón por oxígeno es prácticamente nula. A mayores temperaturas y en presencia de ambos gases, el efecto del NO₂ puede ser enmascarado por la alta velocidad de la reacción del hollín con oxígeno. Más aún, el llamado mecanismo de regeneración continua (*Continuously Regenerating Trap - CRT*), que se basa en la presencia de NO₂ en el escape del vehículo, se consigue a partir de 275 °C, aproximadamente [11].

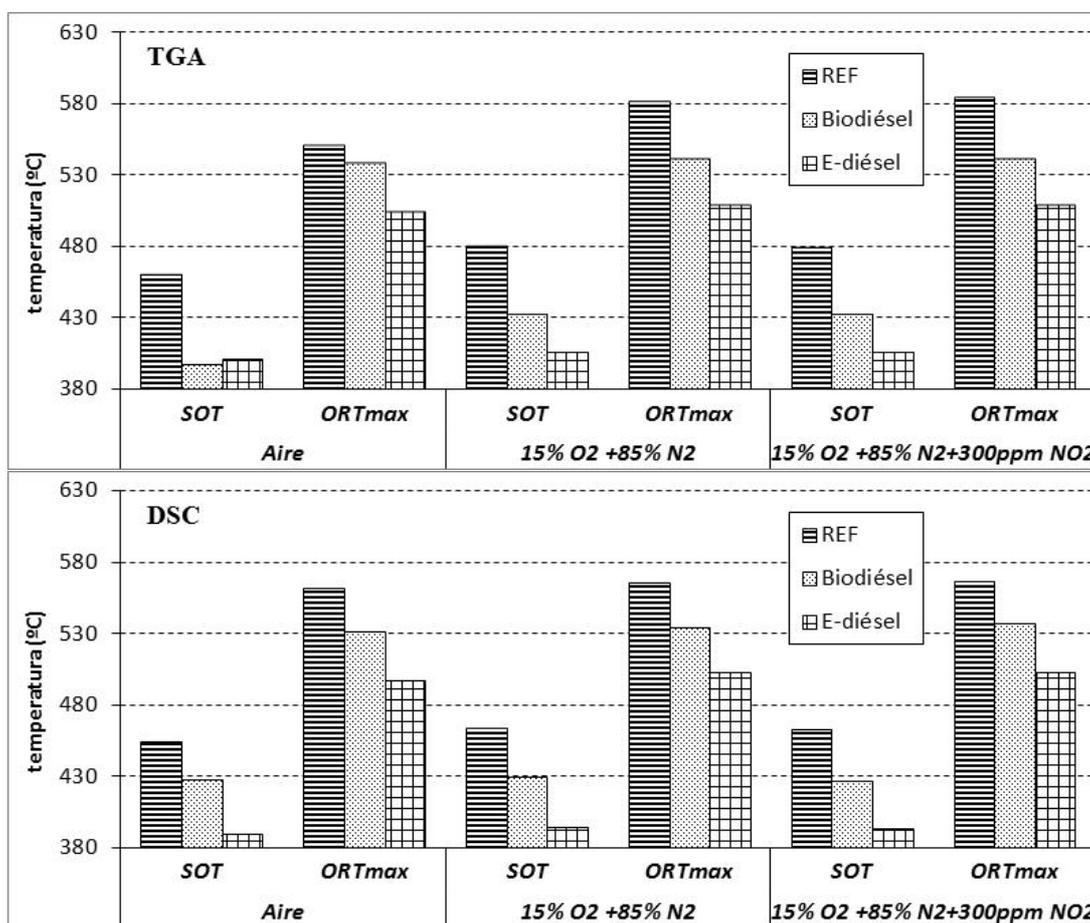


Figura 5: Efecto de la atmósfera oxidante.

4. Conclusión

En este trabajo se ha caracterizado mediante técnicas de análisis térmico hollín diésel generado en un motor de automoción con diferentes combustibles y parámetros de inyección. Los resultados han permitido concluir que todos los combustibles alternativos ensayados presentan un interesante potencial de regeneración de trampas de partículas, resultado relevante para el sector de automoción, combustibles y cuerpos legisladores. Los combustibles oxigenados (e-diésel y biódiésel) presentaron mejores características que los parafínicos (HVO y GTL). El e-diésel, con menor contenido en oxígeno molecular que el biódiésel, generó hollín tan reactivo como el biódiésel, lo que permite concluir que la presencia de oxígeno en el combustible es más beneficiosa en forma de alcohol. La

concentración de oxígeno en el gas oxidante es determinante, por lo que las estrategias de regeneración de filtros en vehículos deben buscar aumentar esta concentración (eliminando EGR, por ejemplo). La presencia de NO₂ no aportó beneficios adicionales, aunque éstos pueden ser importantes en condiciones de ensayo/operación diferentes.

5. Agradecimientos

Se agradece a Nissan la cesión del motor, y a Repsol, Stock del Vallés, Sasol, Neste Oil y Abengoa la de los combustibles. Agradecimientos al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación de este trabajo a través del proyecto CINBIOLT (TRA2010-18876). Se agradece a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha – JCCM la concesión de una ayuda para la Formación de Personal Investigador [ref. 2014/10620] para la contratación de Jesús Sánchez-Valdepeñas García-Moreno.

6. Referencias

- BANDYOPADHYAY, G.; BAGHERI, F.; MANN, M. Reduction of fossil fuel emissions in the USA: A holistic approach towards policy formulation. *Energy Policy*, 2007, vol. 35 (2), pp. 950–965.
- PIELKE, R. A., Jr. An evaluation of the targets and timetables of proposed Australian emissions reduction policies. *Environmental Science and Policy*, 2011, vol. 14 (1), pp. 20–27.
- NIGAM, P. S.; SINGH, A. *Production of liquid biofuels from renewable resources*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37 (1), pp. 52–68.
- GILL, S. S.; TSOLAKIS, A.; DEARN, K. D.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J. *Combustion characteristics and emissions of Fischer–Tropsch diesel fuels in IC engines*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2011, vol. 37(4), pp. 503-523.
- EASTWOOD, P. *Critical Topics in Exhaust Gas Aftertreatment*, 1st ed., 2000, Research Studies Press, Ltd.: Baldock, U.K.
- ZHANG-STEENWINKEL, Y.; VAN DER ZANDE, L. M.; CASTRICUM, B. A.; VAN DEN BRINK, R. W.; ELZINGA, G. D. *Microwave-assisted in-situ regeneration of a perovskite coated diesel soot filter*. *Chemical Engineering Science*, 2005, vol. 60, pp. 797–804.
- RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, J.; OLIVA, F.; VÁZQUEZ, R.A. *Characterization of the Diesel Soot Oxidation Process through an Optimized Thermogravimetric Method*. *Energy and Fuels*, 2011, vol. 25(5), pp. 2039-2048.
- GIAKOUMIS, E.G.; RAKOPOULOS, C.D.; DIMARATOS, A.M.; RAKOPOULOS, D.C. *Exhaust emissions with ethanol or n-butanol diesel fuel blends during transient operation: A review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, vol. 17, pp. 170-190.
- GARGIULO, V.; ALFÈ, M.; DI BLASIO, G.; BEATRICE, C. *Chemico-physical features of soot emitted from a dual-fuel ethanol–diesel system*. *Fuel*, 2015, vol. 150, pp. 154-161.
- ZOUAOU, N.; LABAKI, M.; JEGUIRIM, M. Diesel soot oxidation by nitrogen dioxide, oxygen and water under engine exhaust conditions: Kinetics data related to the reaction mechanism. *Comptes Rendus Chimie*, 2014, vol. 17, pp. 672-680.
- HAWKER, P.N. Diesel emission control technology: system containing platinum catalyst and filter unit removes particulate from diesel exhaust. *Platinum Metals Review*, 1995, vol. 39(1), pp. 2-8.