



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Modelo del Transporte y Reacción de Gases de Combustión en Convertidores Catalíticos de Tres Vías de Paladio y Rodio**

**I.Q. David Camilo Rosero Chicaíza**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2016



# **Modelo del Transporte y Reacción de Gases de Combustión en Convertidores Catalíticos de Tres Vías de Paladio y Rodio**

**David Camilo Rosero Chicaíza**

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:  
**Magister en Ingeniería Química**

Director:  
Ph.D., Bibian Alonso Hoyos Madrigal

Línea de Investigación:  
Fenómenos de transporte  
Grupo de Investigación:  
Termodinámica aplicada y energías alternativas (TAYEA)

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia

2016



## ***Dedicatoria***

*A mi mamá, quien nunca pidió nada para darme todo a mí.*

*A mis abuelos, Amparo con amor y Miguel,  
quien me enseñó a ver el mundo con ojos de curiosidad.*

*A mis hermanos Gabriel y Santiago,  
cuyas sonrisas me mantienen cerca de mi hogar.*

*A mis tíos, Diego mi compañero en la aventura del conocimiento  
y Darío mi ejemplo.*

***Si he visto más lejos es porque estoy sentado  
sobre los hombros de gigantes.***

*Isaac Newton*



## **Agradecimientos**

A mi grupo de investigación TAYEA, cuyos integrantes siempre me brindaron una mano, desde lo técnico hasta lo humano y por supuesto a líder de este grupo el profesor Farid Chejne Jana.

Al profesor Bibian Alonso Hoyos Madrigal mi tutor, quien creyó en mí, que me enseñó y guió para que pudiera alcanzar mis metas.

Finalmente me gustaría agradecer a la lista interminable de amigos, que siempre me apoyaron.

## Resumen

Los catalizadores de tres vías (TWC) se ubican en el escape de los vehículos para capturar especies nocivas (CO, NO<sub>x</sub> e hidrocarburos inquemados), y transformarlas en productos menos perjudiciales. El dispositivo cuenta con una serie de canales, generalmente de sección transversal cuadrada o hexagonal, cuyas paredes están recubiertas por un material poroso que tiene en su interior catalizadores de paladio y rodio. El gas que entra en el canal, se difunde en las porosidades del recubrimiento catalítico y reacciona con los pequeños cúmulos de los catalizadores.

En la actualidad se ha reportado que el espesor del recubrimiento en las esquinas de los canales puede llegar a ser entre 10 a 15 veces mayor que en la pared lateral y existen dispositivos comerciales con espesores entre 60  $\mu\text{m}$  (en los lados) y 360  $\mu\text{m}$  (en las esquinas), con lo cual se evidencia la necesidad de generar un modelo que permita evaluar el desempeño del convertidor con diferentes espesores de recubrimiento.

En este trabajo se presenta un modelo matemático bidimensional para el transporte y reacción de gases de combustión en canales de TWC, considerando los efectos difusivos en el recubrimiento catalítico, con el fin de obtener un nuevo conjunto de parámetros cinéticos independientes del espesor del recubrimiento catalítico y así cuantificar el efecto de la difusión efectiva en el recubrimiento. Para el desarrollo del modelo se consideraron 11 especies fluyendo por el canal y dentro del recubrimiento catalítico. Se realizaron los balances de masa para cada especie en las dos zonas y se calculó la generación (o consumo) de cada una mediante un mecanismo de 16 reacciones dentro de los recubrimientos de TWC comerciales de Pd/Rh.

Se encontró que un conjunto de parámetros cinéticos desarrollados en un modelo agrupado, no reproducen los resultados experimentales, cuando se usan en un modelo distribuido del canal y el recubrimiento. Se obtuvo un nuevo conjunto de parámetros cinéticos que reproduce la conversión de las especies en un canal de un convertidor TWC con una desviación de solo 2.18%.

El modelo obtenido muestra que el aumento en el espesor del recubrimiento incrementa la resistencia al flujo de las especies a lo largo del canal y demuestra que la resistencia a la difusión y los gradientes de concentración deben ser tenidos en cuenta a la hora de evaluar el desempeño del convertidor.

**Palabras clave:** catalizadores de tres vías, modelo matemático, difusión, parámetros cinéticos



## Abstract

The three-way catalysts (TWC) are located in the vehicle exhaust to capture harmful species (CO, NO<sub>x</sub> and unburned hydrocarbons), and transform them into less harmful products. The device has a number of channels, usually of square or hexagonal cross section, whose walls are coated with a porous material having therein palladium and rhodium catalysts. The gas entering the channel, diffuses into the porosities of the catalytic coating and reacts with the small clusters of catalysts.

At present it has been reported that the coating thickness at the corners of the channels can be between 10 to 15 times greater than in the side walls and there are commercial devices with thicknesses between 60  $\mu\text{m}$  (on the sides) and 360  $\mu\text{m}$  (in the corners), thus appears the need to generate a model to evaluate the performance of the catalytic converter with different coating thicknesses.

In this work, a two-dimensional mathematical model for the transport and reaction of combustion gases in the channels of TWC is presented, considering the diffusive effects on the catalytic coating, in order to obtain a new set of thickness-independent kinetic parameters and to quantify the effect of the effective diffusion. For the development of the model, 11 species flowing through the canal and into the catalytic coating were considered. Mass balances for each species were made in both areas and the generation (or consumption) of each species was calculated by a mechanism of 16 reactions within the coatings of commercial TWC with Pd and Rh.

The study shows that the kinetic parameters calculated with a clustered model does not reproduce the experimental data if the parameters are used in a distributed model. Also, it was found a new set of thickness-independent kinetic parameters and it was validated with the conversion standard deviation of the objective function equivalent to 2,18%. Finally, it demonstrated by an efficiency factor differences between coating 30  $\mu\text{m}$  and 130  $\mu\text{m}$  one, and was determined that the diffusion resistance is relevant.

**Keywords:** three-way catalysts, mathematical model, diffusion, kinetic parameters

## Contenido

Introducción.....	15
1. Modelo .....	23
1.1. Modelo físico y geométrico. ....	23
1.2. Suposiciones y modelo matemático.....	27
1.3. Esquema de solución del modelo.....	35
2. Resultados y discusión .....	38
3. Conclusiones .....	54
4. Referencias .....	56
Apéndice A. Parámetros de la cinética de reacción en el recubrimiento catalítico.....	59
Apéndice B. Parámetros para el cálculo de la difusividad binaria en fase gaseosa. ....	61
Apéndice C. Pruebas con exceso de oxígeno. ....	62

## Lista de Figuras.

Figura 1. Estructura de los TWC., Elaboración propia basado en [13], [15], [16] .....	17
Figura 2. Geometrías de sección transversal de los canales de los TWC a) Hexagonal y b) cuadrada [26], [29]. .....	24
Figura 3. Imagen en SEM que caracteriza el recubrimiento poroso en las paredes de un canal de sección trasversal cuadrada [33]. .....	24
Figura 4. Esquema en perspectiva de una geometría con un canal cilíndrico rodeado por recubrimiento con diferentes espesores (cilindro en prisma) y geometría modelada con un único espesor promedio (cilindro hueco). .....	26
Figura 5. a) Corte lateral del cilindro modelado. b) Dominio modelado, dividido por las zonas I recubrimiento catalítico y II el canal por el que fluyen los gases de combustión. ....	27
Figura 6. Esquema de sistema de celdas para un dominio dado, tomado de [37]. .....	36
Figura 7. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 $\mu\text{m}$ . Los resultado experimentales son tomados de [12]. Resultados del modelo con los parámetros cinéticos del modelo agrupado [12]. La línea punteada es una guía que conecta los resultados del modelo para la muestra a de recubrimiento. ....	39
Figura 8. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 1 y 30 $\mu\text{m}$ . Los resultado experimentales son tomados de [12]. Resultados del modelo con los parámetros cinéticos del modelo agrupado [12]. ....	40
Figura 9. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 $\mu\text{m}$ con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultados experimentales son tomados de [12]. .....	44
Figura 10. Conversiones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 $\mu\text{m}$ con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultados experimentales son calculados a partir de los presentados en [12]. .....	47
Figura 11. Concentraciones de los gases de escape para la prueba con exceso de oxígeno en canales con recubrimientos de 30 $\mu\text{m}$ con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultado experimentales son tomados de [12]. ....	49
Figura 12. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 y 130 $\mu\text{m}$ con los nuevos parámetros cinéticos. ....	51

Figura 13. Factores de eficacia calculados con el nuevo conjunto de parámetros cinéticos para recubrimientos de 30 y 130  $\mu\text{m}$  de espesor. .... 53

**Lista de Tablas**

Tabla 1. Espesores promedio de recubrimientos catalíticos de TWC. ....	25
Tabla 2. Composición de las especies en la entrada del canal, tomado de [12]. ....	30
Tabla 3. Reacciones y expresiones de velocidad de reacción involucradas en el recubrimiento catalítico[12]. ....	31
Tabla 4. Características morfológicas de los macroporos y difusividades efectivas del CO en tres diferentes recubrimientos catalíticos a 298 K ( $\epsilon_{\mu} = 0.54$ , $d_{\mu} = 10$ nm) [36]. ....	35
Tabla 5. Parámetros del enmallado para la discretización del modelo bidimensional. ....	37
Tabla 6. Energía de activación, factores de desplazamiento y factores de frecuencia ajustados para cada reacción. ....	43
Tabla 7. Desviación estándar de conversión para diferentes especies evaluadas con el nuevo conjunto de parámetros cinéticos. ....	48

## Lista de símbolos y abreviaturas

Símbolo	Término	Unidad SI
$D_h$	Diámetro hidráulico	mm
$R_h$	Radio hidráulico	mm
$\delta$	Espesor promedio del recubrimiento	$\mu\text{m}$
$\omega_i$	Fracción másica por especie	adimensional
$r_i$	Velocidad de reacción por especie	$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$
$D_i^{\text{II}}$	Difusividad binaria de la especie $i$ en el gas	$\text{m}^2/\text{s}$
$v_z^{\text{II}}$	Velocidad de flujo del gas	$\text{m}/\text{s}$
$\rho$	Densidad del gas	$\text{m}^3/\text{kg}$
$\psi_n$	Velocidad de reacción global	$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$
$L$	Longitud del panal catalítico	mm
$k_n$	Constante de velocidad de reacción	$1/\text{s}$
$F$	Factor de inhibición	
$E_a$	Energía de activación	$\text{kJ}/\text{mol}$
$A$	Factor de frecuencia	
$R$	Constante universal de los gases	$\text{J}/\text{kmolK}$
$T$	temperatura	K
$M_i$	Peso molecular de la especie $i$	$\text{g}/\text{mol}$
$\sigma_{ij}$	longitud molecular característica combinada	$\text{Å}$
$\Omega_D$	integral de colisión para la difusión	adimensional
$\varepsilon_{ij}$	Parámetro energético binario	
$k$	constante de Boltzmann	$\text{J}/\text{K}$
$D_{i,Dudák}^{\text{I}}$	Difusividad efectiva según Dudák	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{i,Hayes}^{\text{I}}$	Difusividad efectiva según Hayes	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{\mu,i}$	difusividad en meso poros	$\text{m}^2/\text{s}$
$D_{M,i}$	difusividad en macro poros	$\text{m}^2/\text{s}$
$\varepsilon_M$	macro porosidad	adimensional
$\varepsilon_\mu$	meso porosidad	
$d_p$	Diámetro de poro	nm
$D_K$	Difusividad de Knudsen	$\text{m}^2/\text{s}$
$A_p$	Matriz de coeficientes en la celda central $P$	
$Q_{i,p}$	Valores calculados de propiedades conocidas en la celda $P$	
$R$	Residual	
$F_{oi}$	flujo de la especie $i$	

## Introducción

Los gases de combustión producidos por los vehículos que consumen derivados del petróleo son una importante fuente de contaminación [1], pues expulsan gases nocivos para la salud [2] y cambian la composición natural de la atmosfera [3].

Para controlar el problema de las emisiones de gases contaminantes se han presentado diferentes soluciones para evitar que los gases sean expulsados a la atmosfera [4], [5]. Por ejemplo para regular las emisiones, en algunas ciudades se ha empezado a implementar controles de tráfico lento para automóviles mediante sistemas inteligentes [6]. También, se han publicado estudios enfocados en análisis económicos para cambiar totalmente el parque automotor a vehículos con cero emisiones en países como Colombia [7]. Sin embargo, estas soluciones urbanas requieren de grandes inversiones por parte de los gobiernos y su implementación suele tardar mucho.

Una forma de presión de los gobiernos hacia las empresas fabricantes de autos ha sido impulsar regulaciones que limitan la cantidad de gases emitidos a la atmosfera por vehículo, lo que tiene un impacto similar a las medidas urbanas, pero exigen menos costo y tiempo de implementación. Con este fin se han desarrollado múltiples tecnologías para producir vehículos menos contaminantes y debido a que una de las principales fuentes de contaminación en los vehículos se debe a una combustión incompleta, la implementación de sistemas de control para regular el flujo de aire en el motor y así obtener una combustión más eficiente, se ha convertido en una opción viable [5], [8]. Otros esfuerzos para hacer una combustión más limpia se han enfocado en la modificación de la composición de los combustibles para que emitan, por ejemplo, menos especies sulfurosas. Lo que ciertamente tiene un límite que está en función de la composición del petróleo, pues este, como parte de su estructura, contiene especies que pueden ser venenosas.

Por su parte, la respuesta de la industria ha sido permitir que los motores de los vehículos trabajen como fueron diseñados e intentar resolver el problema una vez se han generado los gases contaminantes, lo que es más barato. Por ello algunos fabricantes empezaron a utilizar filtros que capturan los gases de combustión, para lograr una mejor disposición final de estos residuos. Sin embargo, aunque estos filtros no suelen ser muy costosos, su esperanza de vida

es corta y su eficiencia disminuye rápidamente debido a que una vez el filtro de satura, este pierde sus propiedades de adsorción y tiene que ser rápidamente reemplazado [9].

Otra opción como sistemas de postratamiento ha sido el uso de convertidores catalíticos, que no solo capturan el monóxido de carbono (CO), los hidrocarburos inquemados (HC) y los óxidos nitrosos (NO<sub>x</sub>), que son especies venenosas, si no que las transforman en compuestos menos perjudiciales para la salud (como agua, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, entre otros)[9], [10]. Este esquema ha sido exitoso, pues es económico a gran escala, efectivo y fácil de implementar [10], [11].

Los convertidores catalíticos han mejorado desde las primeras regulaciones ambientales alrededor de 1970 [12]. Para lograr esto, múltiples combinaciones de metales catalíticos se han probado, pero solo una fracción de estas propuestas ha sido bien acogida por la industria. Esto se debe principalmente a los costos de los metales catalíticos que típicamente emplean tierras raras en su composición [10], [13], [14].

Al principio, y por su buen desempeño como catalizador, se popularizó el uso del platino como principal componente de los convertidores catalíticos. Pero a pesar de su efectividad, su costo no permitía una producción fácil y económica, por lo que en la actualidad, en las mezclas comerciales de catalizadores, se emplea principalmente paladio que resulta ser más rentable. El sistema catalítico usado hoy en los vehículos es un sistema formado principalmente por tres materiales (paladio, rodio y óxido de cerio), la mezcla recibe el nombre de catalizadores de tres vías o TWC ( three way catalyst, por sus siglas en inglés), debido a las tres funciones que cumple: El paladio se emplea para la adsorción y oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos inquemados, mientras que la función principal del rodio está en la reducción de los NO<sub>x</sub> y el óxido de cerio regula el oxígeno en algunas condiciones de operación [9].

Para entender los efectos del cambio de metal precioso en los TWC, en 2005 se comparó la actividad catalítica de mezclas de Pd/Rh y Pt/Rh mediante simulaciones Montecarlo y se determinó que las mezclas de Pd/Rh reducen mejor el CO en mezclas enriquecidas de O<sub>2</sub> y que la mezcla Pt/Rh lo hace mejor en mezclas empobrecidas de O<sub>2</sub> [14]. Por lo que cada combinación es más eficiente en diferentes condiciones de operación, lo que hace relevante



el uso del Ce en ciclos de operación típicos del motor en los cuales existen variaciones en la cantidad de  $O_2$  disponible.

Para explicar mejor el diseño de un panel catalítico, la Fig. 1 esquematiza a diferentes escalas este dispositivo. Inicialmente se muestra un panel catalítico completo, que se ubica entre el motor y el escape del vehículo, las mezclas de los catalizadores de Pd/Rh se dispersan en un recubrimiento catalítico que se impregna sobre un panel cerámico (típicamente hecho de cordierita). Las mezclas porosas de  $\gamma-Al_2O_3$  y CZO ( $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$ ) que contienen los catalizadores, se impregnan en las paredes de los pequeños canales en todo el panel. Los gases de combustión viajan a lo largo del canal, difunden hacia el recubrimiento poroso, y dentro de este se encuentran con los pequeños cúmulos de los metales catalíticos, en donde se producen las reacciones.

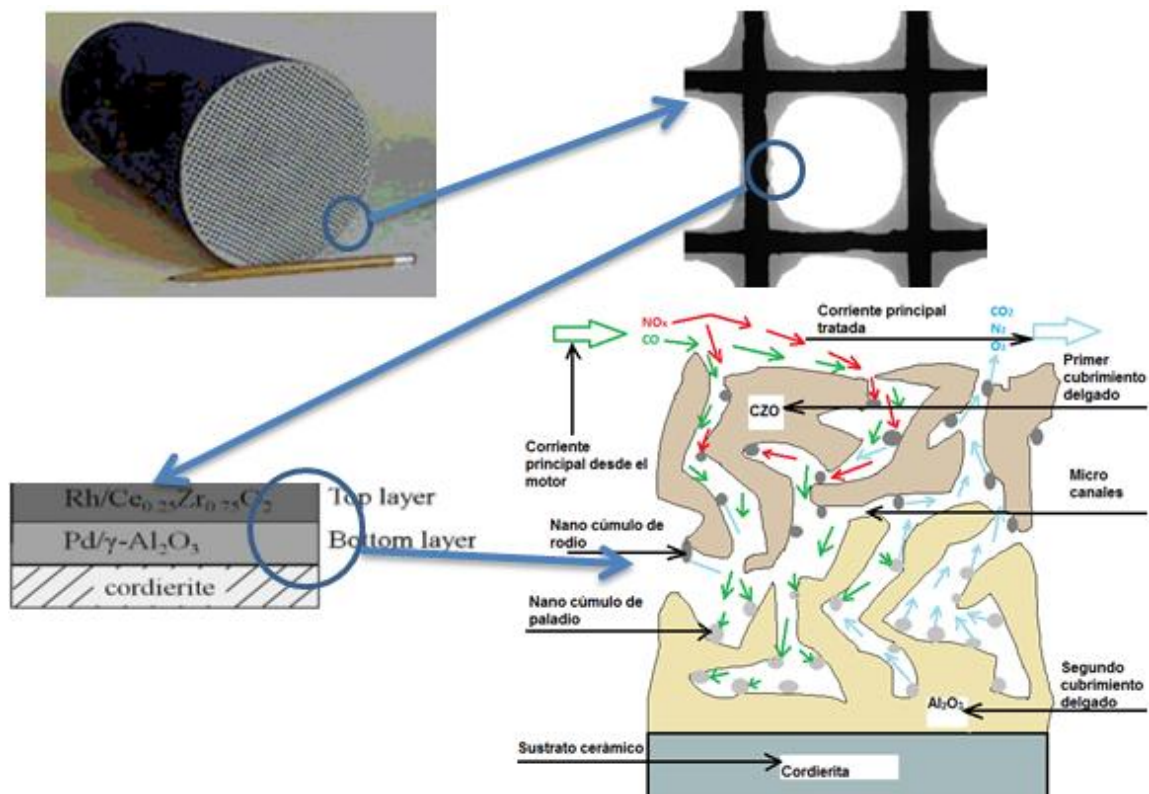


Figura 1. Estructura de los TWC., Elaboración propia basado en [13], [15], [16]

Para impregnar los canales del panel se usa el método de humectación, con el fin de impregnar el Pd sobre  $\gamma-Al_2O_3$  (CATALOX SBA-200, Sasol), o el Rh sobre CZO

( $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.7}\text{O}_2$ ), o ambos metales sobre CZO, según lo decida del fabricante. Luego, la mezcla impregnada sobre las paredes se seca a 110 °C por unas 12 horas y se calcina a 500 °C por 5 horas [13], [17].

Entender el diseño y la construcción de los TWC es de gran importancia, sin embargo los fabricantes de estos dispositivos han comprendido que desarrollar modelos que describan los fenómenos de reacción y difusión que ahí se dan, les permite diseñar de una forma más adecuada y con menos especulación. Es por ello que, desde la década de 1990, el debate sobre la manera más adecuada para modelar los fenómenos en los TWC ha venido en aumento, pues gracias a los avances en la informática, muchos investigadores comenzaron a aproximarse al comportamiento real de la difusión y reacción en estos dispositivos.

Existen múltiples modelos para describir el comportamiento de los TWC y las diferencias en los modelos planteados se deben principalmente a la escala y a los fenómenos que se pretenden describir. Para algunas investigaciones es relevante el comportamiento del flujo de los gases en el panel completo, mientras otros modelos se enfocan en el comportamiento del flujo en cada canal. Otros trabajos se enfocan en describir los fenómenos de difusión y reacción en las paredes catalíticas de cada canal.

Para describir el comportamiento de un panel catalítico completo se ha acudido a la técnica de fluidinámica computacional o CFD (computational fluid dynamics, por sus siglas en inglés) [18]–[21], que modela los fenómenos de transporte y reúne técnicas de discretización de las ecuaciones de transporte y métodos de solución numérica para aproximarse a una solución del modelo. Usando esta técnica, para el 2001 Tischer y colaboradores, desarrollaron un modelo tridimensional de un panel catalítico completo [22], donde su interés se centraba en el cálculo tridimensional de la transferencia de calor entre las paredes del panel, mientras se acoplaba un modelo bidimensional para el flujo de los gases en un canal representativo con reacciones heterogéneas en las paredes. También por esa misma época, se empezaron a publicar estudios donde la resistencia al paso de las especies por todos los canales se reduce a una porosidad representativa para todo el dispositivo, de modo que el sistema no se representa como un monolito con canales. En vez de ello el flujo y las reacciones, se modelan como un medio continuo poroso y se analiza el efecto de la entrada de los gases al panel [23].

Por otra parte, modelos en una menor escala, sobre un solo canal, se han desarrollado desde hace tiempo y se siguen usando hasta hoy. Es por ello que la propuesta de algunos investigadores ha sido simplificar los cálculos a balances unidimensionales en un solo canal, en los cuales los fenómenos de transporte que ocurren en las paredes del canal, se representan mediante coeficientes globales de transferencia de masa y energía (típicamente calculados a partir de los números de Sherwood (Sh) y Nusselt (Nu), respectivamente [24], en un término de generación o consumo en el modelo del canal. A este tipo de modelos se les conoce como modelos agrupados unidimensionales.

En 1993 Lie y colaboradores [25], propusieron un modelo agrupado unidimensional que incluye una cinética simple para el CO y el O<sub>2</sub>, con el fin de determinar los efectos de la conversión en estado transitorio, a medida que se variaba las condiciones de alimentación en los canales.

Para 1994, Hayes [26], propone un modelo agrupado y bidimensional en el canal, para la oxidación del propano y el CO, en corrientes con exceso de oxígeno. El estudio asegura que la forma convencional de calcular los números de Sh y de Nu no es adecuada, pues hasta ese momento se consideraba que el espesor del recubrimiento se podía despreciar, dado que se partía de la suposición de que para estos sistemas se tenían valores del factor de eficacia ( $\eta$ ) aproximadamente de 1. Este estudio demostró que la suposición es incorrecta y que los valores de  $\eta$  son mucho menores a 1, inclusive para temperaturas de más de 700 K. El estudio también proporciona una relación del número de Sh en función del largo del monolito, así como del espesor del recubrimiento.

Posteriormente, Holder propuso un modelo agrupado con un mecanismo de reacción compuesto de cinco reacciones superficiales y 16 reacciones homogéneas [12], lo que constituye un modelo más detallado que sus predecesores en cuanto a la cinética de reacción, sobre una canal unidimensional y en condiciones isotérmicas. En línea con lo que otros autores proponen [13], [24], se destaca que Holder considera que no debe modelarse la reacción de las especies en la fase gaseosa y además mantiene la idea de validar la cinética de reacción en condiciones isotérmicas.

Las simulaciones con modelos agrupados se han seguido desarrollando y en 2014 se propuso un modelo unidimensional y una cinética con 8 reacciones superficiales y 16 reacciones homogéneas para cada capa de catalizador, que busca, como sus antecesores, encontrar coeficientes globales de transferencia de materia y de energía, pero con un modelo más detallado de las reacciones químicas [13]. Este trabajo plantea un modelo no isotérmico en el canal que se presenta como apropiado para capas de recubrimiento catalítico delgadas (entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ ) en las cuales se ha despreciado la resistencia a la difusión.

Por otro lado, los modelos agrupados no son la única opción para predecir la composición de las especies al final de cada canal, pero se les reconoce que reducen el tiempo de cálculo al no tener que modelar detalladamente el recubrimiento catalítico. Ninguno de los llamados modelos agrupados contempla como significativa la resistencia a la difusión ni los gradientes de concentración dentro del recubrimiento catalítico. Es decir, en estos modelos se considera que en todo el espesor del recubrimiento catalítico la concentración de las especies es la misma que la de la superficie exterior en contacto con el canal de flujo de gases. Por lo que los coeficientes globales de transferencia, determinados con este tipo de modelos agrupados, solo son válidos para un único valor del espesor del recubrimiento catalítico.

A los modelos que resuelven completamente los fenómenos de transporte en el recubrimiento catalítico se les conoce como modelos distribuidos y son típicamente modelos CFD aplicados a la escala del recubrimiento catalítico en un solo canal.

En 1996, Leung y Hayes [27] encontraron mediante pruebas de laboratorio que para la oxidación de CO, propano y metano, las variaciones de la temperatura dentro del canal son a lo sumo de 5 K, por lo que propusieron un modelo distribuido isotérmico a lo largo del canal.

En 1998 se propuso un modelo de cinética isotérmica, para la oxidación del CO sobre recubrimientos de Pt/Rh/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para temperaturas entre 393 a 433 K [28]. Esta investigación señala que las reacciones de almacenamiento del O<sub>2</sub> sobre el Ce no son importantes a las temperaturas estudiadas. Por otro lado, el almacenamiento de oxígeno juega un papel importante cuando se estudian los ciclos de conducción a diferentes temperaturas.

En 1999, Hayes y sus colaboradores [29], hacen un cambio de enfoque basado en los análisis previos de canales de sección transversal cuadrada y proponen modelar el fenómeno de difusión en canales de sección transversal hexagonal. La idea de ese estudio nace en las notables diferencias en los espesores del recubrimiento catalítico en las esquinas, con respecto a los lados del canal, que se presentan en los canales de sección transversal cuadrada. Este mismo investigador asegura posteriormente [30], que el modelo de poro aleatorio para el cálculo de difusividades efectivas en el recubrimiento catalítico es el modelo más adecuado.

Para 2014, Kočí y colaboradores [31], resaltan la importancia que tiene la resistencia a la difusión en el recubrimiento catalítico, y demuestran que si se modela con detalle cada una de las irregularidades en el recubrimiento poroso, se puede obtener valores más precisos de la difusividad efectiva, por lo que englobar en un término de transferencia los efectos difusivos, como lo proponen los modelos agrupados, estaría aún más alejado de la realidad. En este caso los cálculos fueron llevados a cabo para el n-decano y el CO sobre catalizadores de Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De lo anterior se destaca que la simplificación de los modelos es necesaria para describir sistemas con una gran variedad de fenómenos involucrados. Sin embargo, si no se hace con cuidado, el uso de una simplificación puede hacer que el modelo pierda generalidad. Una de las simplificaciones más ampliamente usadas en los modelos agrupados unidimensionales, es la de no tener en cuenta la resistencia a la difusión. Esta suposición fue desvirtuada para sistemas con propano y CO inclusive para temperaturas altas y debería evaluarse para el hidrogeno y otras especies en cinéticas más complejas y en los rangos de temperatura de arranque en frío del motor. También sería útil determinar el intervalo de espesores para los cuales la resistencia a la difusión es despreciable, pues en espesores de recubrimiento grandes, como los que se presentan en las esquinas de los canales, los efectos difusivos pueden ser importantes.

El objetivo de este estudio es desarrollar un modelo distribuido bidimensional de las especies, tanto en el canal como en el recubrimiento catalítico, para los fenómenos de reacción y difusión, con el fin de determinar la importancia de la resistencia a la difusión de las especies en los recubrimientos catalíticos dentro de los canales de los TWC, considerando una cinética

de reacción detallada en catalizadores de Pd y Rh. Por lo que en este trabajo se propone y valida un nuevo conjunto de parámetros cinéticos independientes del espesor del recubrimiento catalítico. Estos parámetros permiten simular recubrimientos catalíticos de diferentes espesores y por lo tanto analizar de manera independiente el efecto de la resistencia a la difusión de las especies. Finalmente, los cálculos obtenidos con el modelo desarrollado en este trabajo, se compararán con resultados experimentales para las mismas condiciones evaluadas.

## 1. Modelo

En este capítulo se presentan los detalles del sistema físico y las simplificaciones y suposiciones realizadas, con el fin de modelar los fenómenos de reacción y difusión dentro de los recubrimientos catalíticos de paladio y rodio de los TWC comerciales. También se dan detalles de la simulación mediante la técnica CFD.

### 1.1. Modelo físico y geométrico.

La estructura de los reactores monolíticos usados en el escape de los vehículos consiste de varios canales pequeños ordenados en paralelo. La matriz que soporta la capa catalítica y que da forma a los canales y al panal está hecha de un material cerámico, especialmente diseñado para soportar fuertes variaciones en la temperatura. Para este fin, el material de la matriz cerámica usado es la cordierita, que es un aluminosilicato poroso con muy baja conductividad térmica y es usado entre otras razones debido a su baja expansión a altas temperaturas [32].

Las paredes de la matriz cerámica se recubren con una capa de  $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$  (CZO), que es un material poroso en el cual están dispersas las pequeñas partículas de los catalizadores metálicos. De este modo, a medida que las especies fluyen a través del canal, se difunden dentro del recubrimiento poroso (a través de los poros), hasta alcanzar los sitios reactivos en los que están localizados los catalizadores de paladio, rodio y cerio. Una vez las especies reaccionan, los productos se difunden en sentido contrario y emergen al canal, donde se mezclan con la corriente principal de los gases de combustión.

Los dispositivos suelen tener longitudes de entre 15 a 20 cm, misma longitud que alcanza cada pequeño canal. En la Fig. 2 se presentan cortes transversales que muestran diferentes geometrías que suelen usarse en dispositivos comerciales [26], [29]. Estas geometrías suelen ser canales hexagonales o cuadrados, donde el objetivo de la primera geometría es reducir el grosor del recubrimiento poroso que contiene a los catalizadores, para que exista una menor

cantidad de material acumulado en las esquinas. Sin embargo, la geometría cuadrada de los canales es la más común [26].

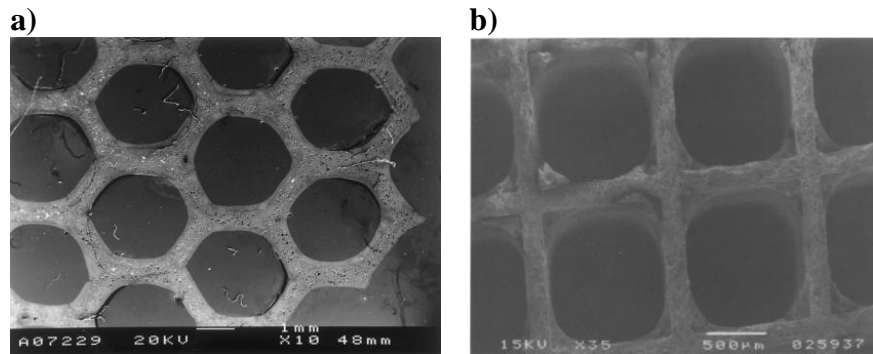


Figura 2. Geometrías de sección transversal de los canales de los TWC a) Hexagonal y b) cuadrada [26], [29].

Los canales son impregnados con el recubrimiento poroso de CZO mediante distintos métodos y en función de éstos varía el grosor y las propiedades del recubrimiento[13]. Así, los espesores de los recubrimientos catalíticos sobre los canales de cordierita de sección transversal cuadrada, son diferentes en las esquinas y en los lados del canal, donde siempre el primero es mayor. La Fig. 3 ilustra lo explicado para un canal de sección trasversal cuadrada mediante una imagen en SEM [33].

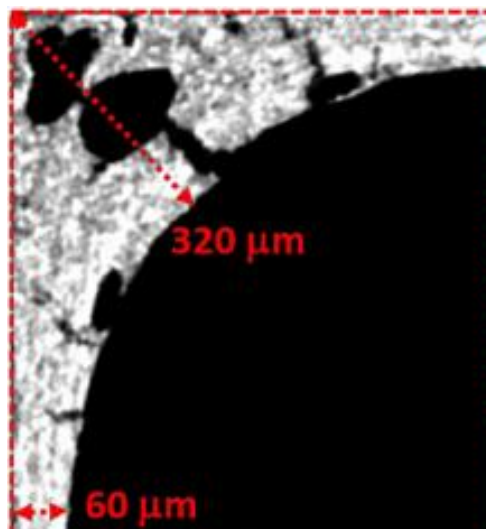


Figura 3. Imagen en SEM que caracteriza el recubrimiento poroso en las paredes de un canal de sección trasversal cuadrada [33].



Para los canales de sección transversal cuadrada, se puede decir que existe un espesor mínimo del recubrimiento, en los lados del canal, que típicamente varía de 10 a 60  $\mu\text{m}$  y así mismo existe un espesor máximo, en las esquinas, que puede ser entre 10 y 15 veces mayor que el recubrimiento en los lados del canal [29]. En la tabla 1 se reportan valores de espesor promedio de recubrimiento poroso. Allí, se aprecia que existe una gran variedad de espesores para el recubrimiento catalítico. Sin embargo, espesores de alrededor de 30  $\mu\text{m}$  suelen requerir de una preparación especial y son denominados ultra delgados. La mayoría de recubrimientos comerciales supera a estos espesores. Por otra parte, también existen TWC comerciales con recubrimientos catalíticos de hasta 130  $\mu\text{m}$  de espesor promedio.

Tabla 1. Espesores promedio de recubrimientos catalíticos de TWC.

Espesor mínimo ( $\mu\text{m}$ )	Espesor máximo ( $\mu\text{m}$ )	Espesor promedio ( $\mu\text{m}$ )	Tipo	Referencia
-	-	45.68	Comercial estándar	
-	-	43.3	Comercial delgado	
-	-	41.54	Comercial delgado	[34]
-	-	36.18	Comercial ultra delgado	
-	-	35.34	Comercial ultra delgado	
-	-	28.5	Comercial ultra delgado	
10	150	-	Comercial	[26]
-	-	59.7	Laboratorio	[13]
60	360	130	Comercial	[33]
-	-	79.9	Comercial	[30]
-	-	30	Laboratorio	[12]

No es difícil asemejar el canal por el que fluyen los gases de combustión y el recubrimiento catalítico, con un cilindro encerrado por un prisma rectangular. Para efectos de desarrollo del modelo, esta geometría se puede simplificar aún más considerando al canal como un cilindro hueco con un espesor de recubrimiento constante, por dentro del cual fluyen los gases de combustión y con la superficie exterior compuesta por el material de la matriz de soporte. Para este trabajo se consideraran canales de 152 mm de longitud, con un diámetro hidráulico interior de 1.2 mm como se puede ver en la Fig. 4. Las variaciones en estas dimensiones entre

dispositivos producidos por diferentes fabricantes son pequeñas y siempre se escogen en función de la conversión de las especies de los gases de combustión buscando la máxima conversión posible [33].

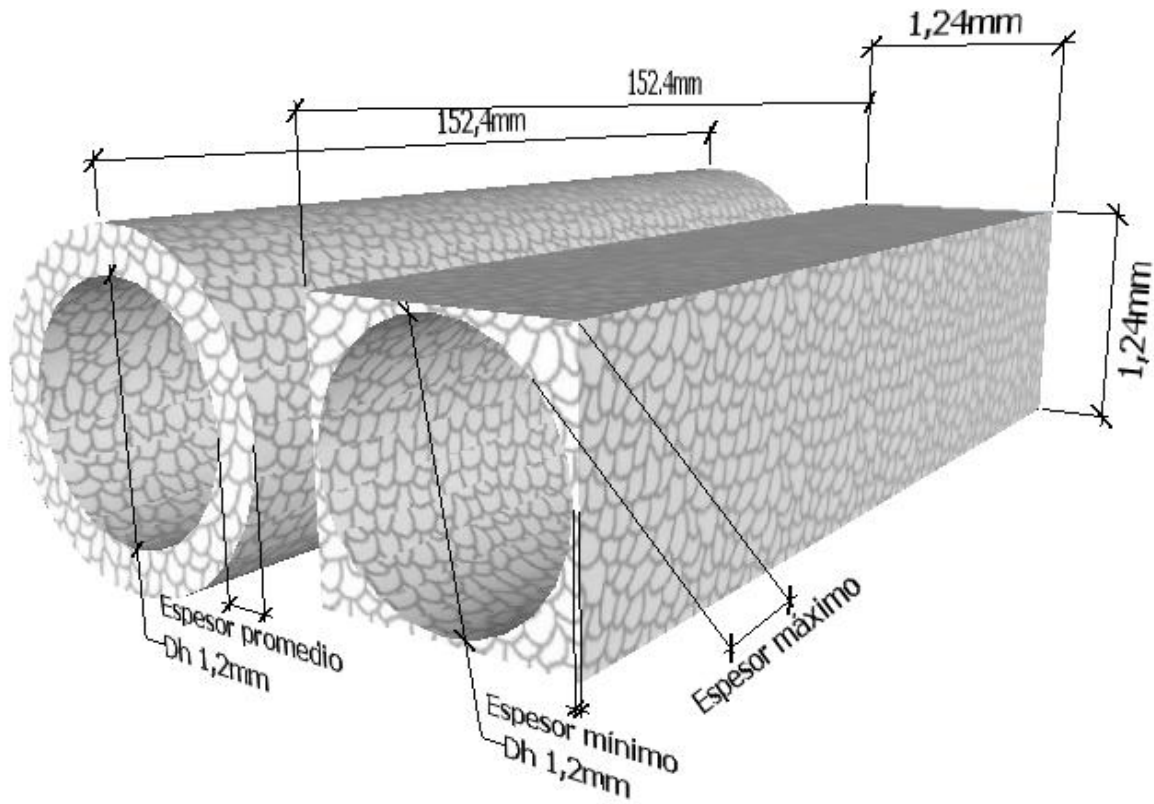


Figura 4. Esquema en perspectiva de una geometría con un canal cilíndrico rodeado por recubrimiento con diferentes espesores (cilindro en prisma) y geometría modelada con un único espesor promedio (cilindro hueco).

En la Fig. 5 a) se presenta un corte transversal del cilindro hueco que representa a cada canal del convertidor catalítico. Adicionalmente, en la Fig. 5 b) se aprecia el dominio que se pretende simular y que se divide en la zona I, que representa el canal por el que fluyen los gases, y la zona II que representa el recubrimiento catalítico que rodea al canal. Teniendo en cuenta la simetría axial existente en el cilindro, solo se requiere desarrollar el modelo para medio canal.

Un aspecto adicional que se considerará en este trabajo será la simplificación de los cálculos de un modelo tridimensional (como el cilindro hueco mostrado en la Fig. 4) a uno

bidimensional (placa plana, Fig. 5 b), donde  $R_h$  es el radio hidráulico y  $\delta$  es el espesor promedio del recubrimiento catalítico. Esto se hace pues, a pesar de que el canal tiene un radio pequeño, el espesor del recubrimiento es muy pequeño respecto diámetro del canal y los efectos de curvatura no son importantes.

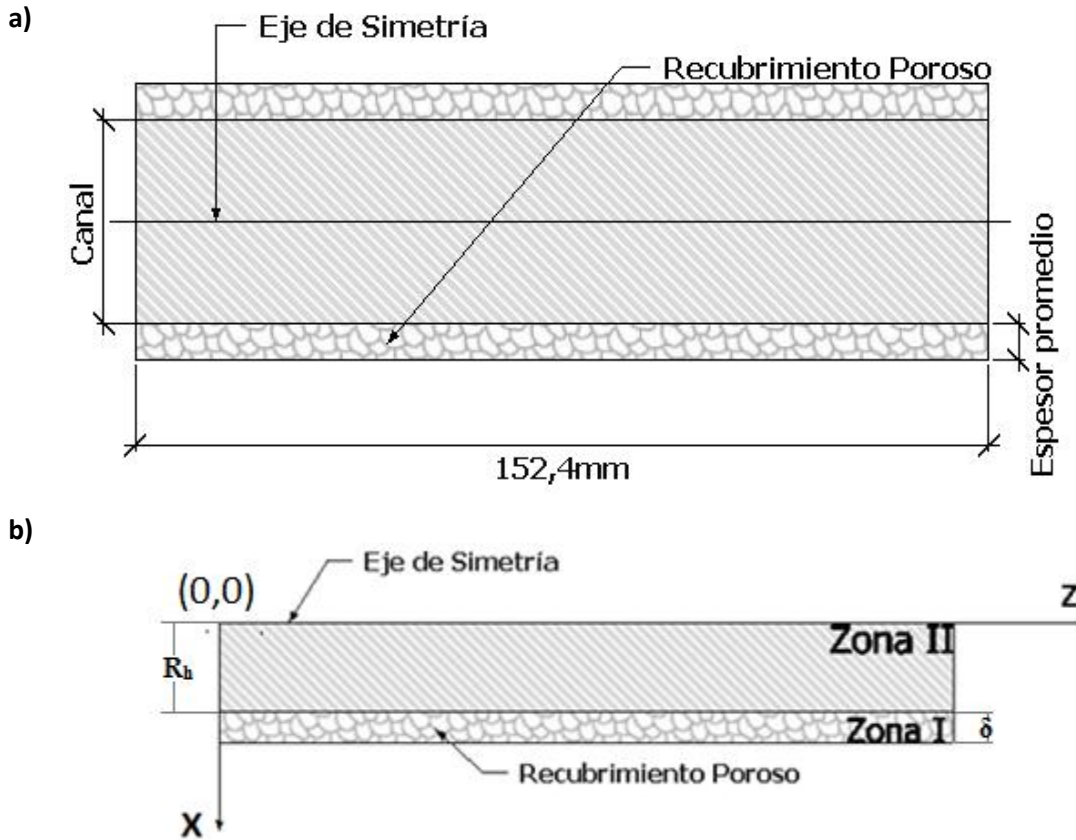


Figura 5. a) Corte lateral del cilindro modelado. b) Dominio modelado, dividido por las zonas I recubrimiento catalítico y II el canal por el que fluyen los gases de combustión.

El espesor promedio del recubrimiento catalítico de  $30 \mu\text{m}$ , es empleado en otros trabajos en los cuales se realizan pruebas experimentales [12], las cuales se van a comparar con los resultados del modelo.

## 1.2. Suposiciones y modelo matemático.

- Se supone que por cada canal fluirá la misma cantidad de reactivos, por lo que si bien se modela un solo canal, los resultados se pueden extrapolar a todos los demás canales.

- Se considera régimen laminar, como han calculado y corroborado otros trabajos para flujo en canales de TWC [24], [34].
- Se considera estado estacionario, para entender el comportamiento cuando el sistema se estabiliza en un tiempo posterior a uno en el cual los efectos de inicio frío en un ciclo de conducción son importantes [34].
- Debido a la simetría del canal no se consideraran flujos ni variaciones en la dirección angular. Las variaciones en dirección axial de la velocidad de los gases dentro del canal tampoco son tenidas en cuenta y la velocidad de los gases en todo el canal es aproximadamente constante.
- Se supone un modelo isotérmico pues no existen gradientes de temperatura importantes en el dominio [13], [22], [27]. Con la difusividad y la densidad función de la temperatura y la densidad función de la concentración como un gas ideal. El modelo se evalúa a diferentes temperaturas con el fin de comparar con valores medidos en laboratorio en condiciones isotérmicas [12].
- En fase gaseosa se considera a la mezcla como un gas ideal. Esta es una aproximación, adecuada debido a las concentraciones de las especies y las temperaturas de operación.
- En la fase gaseosa, dentro del canal, no se considera reacción homogénea de las especies debido a los pequeños tiempos de residencia y a las temperaturas de operación, que no son lo suficientemente altas en las condiciones de operación convencionales del dispositivo.
- Para el modelo en el recubrimiento, se usa la aproximación de campo medio, con la cual no se intenta describir la difusión y reacción en cada poro, sino que se describe el paso de las especies a través de todo el recubrimiento mediante una difusividad efectiva  $\mathcal{D}_i^l$ , con las reacciones ocurriendo en fase homogénea.
- No se consideraran variaciones en el flujo de las especies debido al efecto de la adsorción (o desorción) específica sobre la superficie.

El balance de masa para cada especie en las zonas del recubrimiento catalítico y del canal, quedan expresadas mediante las ecuaciones 1 y 2, respectivamente, donde se expresan los gradientes de concentración tanto en la dirección axial como en la dirección del espesor del

recubrimiento.  $\omega_i$ ,  $r_i$  y  $D_i$  son la fracción másica, la velocidad de reacción y la difusividad de la  $i$ -ésima especie, respectivamente. Los súper índices  $I$  y  $II$  representan las zonas en las que está dividido el dominio del modelo.

$$0 = \rho D_i^I \left[ \frac{\partial^2 \omega_i^I}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega_i^I}{\partial z^2} \right] + r_i \quad (1)$$

$$\rho \left( v_z^{II} \frac{\partial \omega_i^{II}}{\partial z} \right) = \rho D_i^{II} \left[ \frac{\partial^2 \omega_i^{II}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega_i^{II}}{\partial z^2} \right] \quad (2)$$

Para establecer las condiciones de frontera del modelo, en la región del recubrimiento catalítico, modelado mediante la Ec. 1, se considera que no existe transporte de materia a través de ninguna frontera excepto en la que está en contacto con el canal, tal y como aparece en las Ecs. 3a, 3b, 3c y 3d. Donde solo la última de estas ecuaciones hace referencia al flujo de materia en la interface. Para las condiciones de frontera de la zona II, se conoce la concentración de las especies a la entrada del canal (Ec. 3e), se considera que no hay flujo de especies en la frontera simétrica (Ec. 3f) y se realiza un balance de masa global para asegurar que la masa que entra sea igual a la que sale (Ec. 3g). Finalmente, se considera continuidad de la concentración en la frontera de las dos zonas (Ec. 3h).

$$\frac{\partial \omega_i^I}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (3a)$$

$$\frac{\partial \omega_i^I}{\partial x} \Big|_{x=R_h+\delta} = 0 \quad (3b)$$

$$\frac{\partial \omega_i^I}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3c)$$

$$D_i^I \frac{\partial \omega_i^I}{\partial x} \Big|_{x=R_h} = D_i^{II} \frac{\partial \omega_i^{II}}{\partial x} \Big|_{x=R_h} \quad (3d)$$

$$\frac{\partial \omega_i^{II}}{\partial z} \Big|_{z=0} = \omega_i^0 \quad (3e)$$

$$\frac{\partial \omega_i^{II}}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0 \quad (3f)$$

$$\sum_1^n \rho^{II} \omega_i^{II} |_{z=0} = \sum_1^n \rho^{II} \omega_i^{II} |_{z=L} \quad (3g)$$

$$\omega_i^I |_{x=R_h} = \omega_i^{II} |_{x=R_h} \quad (3h)$$

Para el desarrollo del modelo de este trabajo se consideraron 11 especies fluyendo por el canal, con una composición de entrada usada experimentalmente para estudiar la cinética de reacción en catalizadores de paladio y rodio [12] (tabla 2) y con 16 reacciones químicas que tienen lugar en el recubrimiento catalítico en fase homogénea.

Tabla 2. Composición de las especies en la entrada del canal, tomado de [12].

Especie	Fracción mol
CO	$6.80 \times 10^{-03}$
O <sub>2</sub>	$5.20 \times 10^{-03}$
CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub>	$2.00 \times 10^{-03}$
H <sub>2</sub> O	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$1.20 \times 10^{-04}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$4.80 \times 10^{-04}$
CH <sub>4</sub>	$5.00 \times 10^{-03}$
NO	$3.00 \times 10^{-03}$
N <sub>2</sub> O	$5.00 \times 10^{-05}$
N <sub>2</sub>	$9.77 \times 10^{-01}$
Flux másico (kg/m <sup>2</sup> S)	5.171

Las reacciones consideradas y sus respectivas expresiones de velocidad ( $\psi_n$ ) se presentan en la tabla 3. Donde  $\psi_n$  (con  $n$  siendo el número de la reacción) es función de la concentración de las especies involucradas, de una constante de reacción ( $k_n$ ) y de un factor de inhibición ( $F$ ). Las velocidades de reacción  $r_i$  para cada especie se presentan en el apéndice A (tabla A1).

La constante de velocidad para cada reacción se puede calcular mediante la expresión de Arrhenius (Ec. 4).

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

Para recubrimientos con catalizadores de paladio y rodio se han propuesto [12] valores de factor de frecuencia ( $A$ ) y energía de activación ( $E_a$ ), necesarios para el cálculo de la constante de velocidad, así como expresiones y parámetros para calcular los factores de inhibición ( $F_1$  a  $F_3$ ). Estos valores originalmente propuestos se obtuvieron mediante un modelo agrupado en un recubrimiento catalítico de 30  $\mu\text{m}$  de espesor.

Tabla 3. Reacciones y expresiones de velocidad de reacción involucradas en el recubrimiento catalítico[12].

Número	Reacción	Expresión de velocidad
1	$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\psi_1 = \frac{k_1 X_{\text{CO}} X_{\text{O}_2}}{F_1}$
2	$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\psi_2 = \frac{k_2 X_{\text{H}_2} X_{\text{O}_2}}{F_1}$
3	$\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	$\psi_3 = \frac{k_3 X_{\text{C}_3\text{H}_8} X_{\text{O}_2}}{F_3}$
4	$\text{C}_3\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\psi_4 = \frac{k_4 X_{\text{C}_3\text{H}_6} X_{\text{O}_2}}{F_1}$
5	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\psi_5 = \frac{k_5 X_{\text{CH}_4} X_{\text{O}_2}}{F_1}$
6	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\psi_6 = \frac{k_6 X_{\text{CO}} X_{\text{H}_2\text{O}}}{F_2}$
7	$\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 7\text{H}_2$	$\psi_7 = \frac{k_7 X_{\text{C}_3\text{H}_8} X_{\text{H}_2\text{O}}}{F_2}$
8	$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 6\text{H}_2$	$\psi_8 = \frac{k_8 X_{\text{C}_3\text{H}_6} X_{\text{H}_2\text{O}}}{F_2}$
9	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	$\psi_9 = \frac{k_9 X_{\text{CH}_4} X_{\text{H}_2\text{O}}}{F_2}$
10	$\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + 0.5\text{N}_2$	$\psi_{10} = \frac{k_{10} X_{\text{CO}} X_{\text{NO}}}{F_2}$
11	$\text{H}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$	$\psi_{11} = \frac{k_{11} X_{\text{H}_2} X_{\text{NO}}}{F_2}$
12	$\text{C}_3\text{H}_6 + 9\text{NO} \rightarrow 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2 + 4.5\text{N}_2$	$\psi_{12} = \frac{k_{12} X_{\text{C}_3\text{H}_6} X_{\text{NO}}}{F_2}$
13	$\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$	$\psi_{13} = \frac{k_{13} X_{\text{H}_2} X_{\text{NO}}}{F_2}$
14	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	$\psi_{14} = \frac{k_{14} X_{\text{N}_2\text{O}} X_{\text{H}_2}}{F_2}$
15	$\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2\text{O}$	$\psi_{15} = \frac{k_{15} X_{\text{CO}} X_{\text{NO}}}{F_2}$
16	$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	$\psi_{16} = \frac{k_{16} X_{\text{N}_2\text{O}} X_{\text{CO}}}{F_2}$

La constante de velocidad para cada reacción se puede calcular mediante la expresión de Arrhenius (Ec. 4).

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

Para recubrimientos con catalizadores de paladio y rodio se han propuesto [12] valores de factor de frecuencia ( $A$ ) y energía de activación ( $E_a$ ), necesarios para el cálculo de la constante de velocidad, así como expresiones y parámetros para calcular los factores de inhibición ( $F_1$  a  $F_3$ ). Estos valores originalmente propuestos se obtuvieron mediante un modelo agrupado en un recubrimiento catalítico de 30  $\mu\text{m}$  de espesor.

Como se mencionó anteriormente, los coeficientes globales de transferencia y los parámetros para describir la cinética de las reacciones, determinados con los modelos agrupados, no consideran la resistencia a la difusión de las especies en el recubrimiento catalítico y por lo tanto los valores encontrados solo son válidos para un valor específico del espesor del recubrimiento. El valor de los parámetros y las expresiones para el cálculo de los factores de inhibición [12] se presentan en el apéndice A (tablas A2 a A4)

El cálculo de la difusividad de las especies que fluyen en la corriente de gas del canal se basa en la teoría de difusión binaria de gases a baja presión (Ec. 5a), donde la difusividad de una especie  $i$  en otra  $j$  ( $\mathcal{D}_i^H$ ), es función de los pesos moleculares ( $M_i$  y  $M_j$ ), de la temperatura ( $T$ ), la presión ( $P$ ), la longitud molecular característica ( $\sigma_{ij}$ ) y la integral de colisión para la difusión ( $\Omega_D$ ) [29], [35]. Se adopta en este trabajo  $\mathcal{D}_i^H$  y no  $\mathcal{D}_{ij}^H$  pues para la solución del modelo se considerará que, en el canal, todas las especies difunden en nitrógeno que es la especie más abundante (es decir que  $j$  es  $N_2$  para todas las especies). Los parámetros empleados para el cálculo de la difusividad de cada especie se reportan en el apéndice B (tabla B1).

$$\mathcal{D}_i^H = \frac{0,00266T^{3/2}}{PM_{ij}^{1/2}\sigma_{ij}^2\Omega_D} \quad (5a)$$

con

$$M_{ij} = 2[(1/M_i) + (1/M_j)]^{-1} \quad (5b)$$



$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (5c)$$

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(DT^*)} + \frac{E}{\exp(FT^*)} + \frac{G}{\exp(HT^*)} \quad (5d)$$

$$T^* = kT/\varepsilon_{ij} \quad (5e)$$

y  $k=1,3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ , es la constante de Boltzmann.

$$\varepsilon_{ij} = (\varepsilon_i \varepsilon_j)^{1/2} \quad (5f)$$

Los parámetros para el cálculo de la integral de colisión para la difusión  $\Omega_D$  de las especies se presentan en el apéndice B (Tabla B2).

Para calcular la difusividad efectiva en el recubrimiento catalítico, se han usado dos modelos: el de poro paralelo y el de poro aleatorio. El modelo de poro paralelo supone que existe solo un tamaño característico de poros en el sistema y basa sus cálculos en la tortuosidad y permeabilidad del recubrimiento. Sin embargo, análisis mediante imágenes han demostrado que para estos sistemas, la difusión efectiva es en realidad afectada por dos tamaños de poro, por lo que las expresiones para el cálculo de la difusividad efectiva como las de poro aleatorio, son más adecuadas [30], [36].

Para la realización de este trabajo se consideraron dos modelos de poro aleatorio para calcular la difusividad de las especies en el recubrimiento: el propuesto por Dudák y colaboradores [36] (presentado en la Ec. 6), y el modelo de Hayes y colaboradores [30] (Ec. 7).

$$D_{i,\text{Dudák}}^I = D_{M,i} \varepsilon_M^2 + D_{\mu,i} \varepsilon_\mu^2 + \frac{4(\varepsilon_M - \varepsilon_M^2)}{\left( \frac{1}{D_{M,i}} + \frac{(1 - \varepsilon_M)^2}{\varepsilon_\mu^2 D_{\mu,i}} \right)} \quad (6)$$

$$\mathcal{D}_{i,Hayes}^I = \mathcal{D}_{M,i}\varepsilon_M^2 + \frac{\varepsilon_\mu^2(1 + 3\varepsilon_M)}{1 - \varepsilon_M}\mathcal{D}_{\mu,i} \quad (7)$$

En estos modelos, la difusividad en cada tipo de poro (difusividad en meso poros  $\mathcal{D}_{\mu,i}$  y en macro poros  $\mathcal{D}_{M,i}$ ) se calcula de la misma manera y solo varían en función del tamaño del poro y la porosidad ( $\varepsilon_M$  macro porosidad y meso porosidad  $\varepsilon_\mu$ ) tal y como se ve en las Ecs. 8 a 10.

$$\frac{1}{\mathcal{D}_{\mu,i}} = \frac{1}{\mathcal{D}_i^{II}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{K,\mu,i}} \quad (8)$$

$$\frac{1}{\mathcal{D}_{M,i}} = \frac{1}{\mathcal{D}_i^{II}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{K,M,i}} \quad (9)$$

$$\mathcal{D}_{K,i} = 48,5 d_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (10)$$

En las cuales  $\mathcal{D}_i^{II}$  difusividad binaria en la corriente de gas (Ec. 5a),  $\mathcal{D}_{k,i}$ , es la difusión de Knudsen (Ec. 10) [29],  $d_p$  es el diámetro del poro (según sea macro o meso poro),  $M_i$  es el peso molecular de la especie  $i$  que se difunde y  $T$  es la temperatura del medio.

La diferencia de la función que expresa ambos modelos (Ecs. 6 y 7) se debe a que en cada propuesta se realizó un procedimiento de optimización diferente con el fin de ajustar los parámetros del modelo a los resultados experimentales.

En la tabla 4 se presentan valores de diámetro promedio de macroporos y su correspondiente fracción de espacio vacío (macroporosidad) para tres tipos de recubrimientos catalíticos ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) [36]. Para estos tres recubrimientos, el diámetro de los mesoporos y la meso porosidad son 10 nm y 54%, respectivamente. En esta tabla también se presentan los resultados experimentales de las difusividades efectivas del CO para cada muestra [36], así como el porcentaje de desviación generado por los dos modelos considerados.

Tabla 4. Características morfológicas de los macroporos y difusividades efectivas del CO en tres diferentes recubrimientos catalíticos a 298 K ( $\epsilon_\mu = 0.54$ ,  $d_\mu = 10$  nm) [36].

Muestra	$\epsilon_M$	$d_M$ (nm)	$D_{CO, experimental}^I \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s)	$D_{CO, Dudák}^I \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s)	Desv (%)	$D_{CO, Hayes}^I \times 10^{-6}$ (m <sup>2</sup> /s)	Desv (%)
<i>a</i>	0.35	957	3.6	2.8	22.3	3.6	1.9
<i>b</i>	0.54	571	6.4	5.5	13.5	7.3	14.4
<i>c</i>	0.17	190	1.4	0.9	32.9	1.1	19.3

De los resultados se puede observar que, excepto para el caso del material con la mayor macroporosidad (muestra *b*), los resultados empleando el modelo de Hayes presentan una desviación significativamente menor con respecto a los datos experimentales que los resultados del modelo de Dudák. Para la muestra *b*, la desviación del modelo de Hayes es solo ligeramente mayor. Con base en estos resultados se escogió el modelo de poro aleatorio propuesto por Hayes como el método más adecuado para el cálculo de la difusión de las especies en el recubrimiento catalítico.

### 1.3. Esquema de solución del modelo.

En CFD las ecuaciones de transporte se resuelven en un dominio espacial mediante algún método numérico. El método por excelencia para resolver las ecuaciones de flujo, es el de elementos finitos, debido a que las ecuaciones resueltas por este método exigen la conservación de la propiedad dada, sea cantidad de materia (continuidad), energía o cantidad de movimiento. Además el método no se limita a la forma de la celda ni a la geometría del sistema lo que permite resolver una amplia variedad de problemas.

A groso modo, el método de elementos finitos puede resumirse en una serie de pasos que se deben llevar a cabo para resolver las ecuaciones que modelan un sistema. Inicialmente el dominio a modelar se divide en pequeños elementos bidimensionales o tridimensionales, que se conocen como celdas. Luego las ecuaciones diferenciales se escriben como una contribución algebraica en cada celda, para obtener un sistema de ecuaciones lineales algebraicas. Hecho esto, se resuelve el sistema de ecuaciones algebraicas de forma numérica mediante iteraciones. Finalmente, se verifica el valor del error para permitirle al sistema converger.

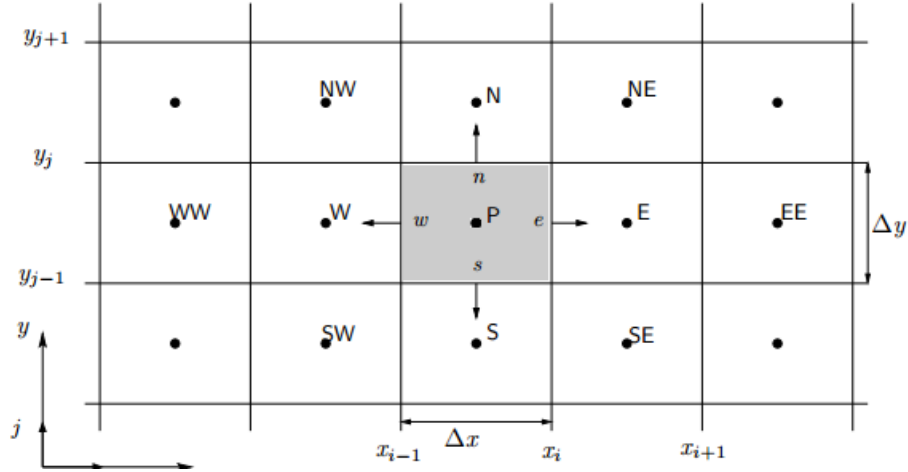


Figura 6. Esquema de sistema de celdas para un dominio dado, tomado de [37].

Una vez se divide en las celdas, se organiza como se aprecia en la Fig. 6, donde P es el nodo central y está rodeado por celdas nombradas según una convención de brújula y donde las letras en minúsculas representan la ubicación de los planos en la frontera según su dirección.

Para la solución numérica del modelo presentado en este trabajo se usó el esquema de corriente arriba (upwind) de primer orden. El esquema, se eligió debido a que al existir una dirección preferencial de flujo, este tipo de discretización permite una mayor velocidad de convergencia que un esquema como el de diferencias centrales. Las Ecs. 11 y 12 ilustran la discretización de las Ecs. 1 y 2, respectivamente.

$$0 = \rho D_{i,N,M}^I \left[ \frac{\omega_{i,N,M}^I - 2\omega_{i,N-1,M}^I + \omega_{i,N-2,M}^I}{\Delta x^2} + \frac{\omega_{i,N,M}^I - 2\omega_{i,N,M-1}^I + \omega_{i,N,M-2}^I}{\Delta z^2} \right] + r_{i,N,M} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} & \rho \left( v_{z,N,M}^{II} \frac{\omega_{i,N,M}^{II} - \omega_{i,N,M-1}^{II}}{\Delta z} \right) \\ & = \rho D_{i,N,M}^I \left[ \frac{\omega_{i,N,M}^I - 2\omega_{i,N-1,M}^I + \omega_{i,N-2,M}^I}{\Delta x^2} \right. \\ & \quad \left. + \frac{\omega_{i,N,M}^I - 2\omega_{i,N,M-1}^I + \omega_{i,N,M-2}^I}{\Delta z^2} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Cada celda provee una ecuación algebraica y se resuelve el sistema para todo el dominio con las entradas conocidas y un vector de incógnitas, como se indica en la Ec. 13

$$A_p \omega_{i,p} + \sum_l A_l \omega_{i,l} = Q_{i,p} \quad (13)$$

Donde se busca determinar el valor de la fracción másica en la celda  $p$  ( $\omega_{i,p}$ ), mediante la suposición de algún valor inicial de la fracción másica en las  $l$  celdas aledañas ( $\omega_{i,l}$ ). En este esquema,  $Q_{i,p}$  son los valores calculados de las otras propiedades en la celda  $p$ .  $A_p$  y  $A_l$  son las matrices de coeficientes en las celdas. Esto se conoce como el método de Gauss- Seidel.

El criterio de convergencia usado se basa en la verificación de un valor residual ( $R$ ) cada vez que una iteración termina (Ec. 14).

$$R = \sum_l Q_p - \sum_l A_l \omega_{i,l} \quad (14)$$

Sin embargo estos valores residuales tienen unidades de la ecuación integrada de flujo, por lo que se debe normalizar como se indica en la Ec. 15. En la que  $\varepsilon$  es un número pequeño empleado como criterio de convergencia y  $F_{\omega_i}$  es el flujo total de la especie  $i$ .

$$\frac{R}{F_{\omega_i}} < \varepsilon \quad (15)$$

Las simulaciones en este trabajo se llevaron a cabo mediante el programa de simulación en dinámica de fluidos computacional ANSYS Fluent. El enmallado (número de elementos y de nodos) empleados para cada zona se reporta en la tabla 5.

Tabla 5. Parámetros del enmallado para la discretización del modelo bidimensional.

Zona	Número de elementos	Número de nodos
I	15000	47031
II	100000	302201

## 2. Resultados y discusión

Como una primera etapa en la determinación de nuevos parámetros cinéticos que no dependan del espesor del recubrimiento, se evaluaron los resultados de concentración de las especies, al final del canal, que se obtienen con el modelo matemático empleando los parámetros cinéticos originalmente determinados mediante un modelo agrupado [12]. El modelo se resolvió para las tres muestras de recubrimiento catalítico presentadas en la tabla 4, usando un espesor de 30  $\mu\text{m}$ , en un intervalo de temperatura de 350 a 600K. Los resultados de estos cálculos se pueden observar en la Fig. 7, donde aparecen las concentraciones de seis especies: CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O, y la mezcla de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> denominada NMOG (Non Methane Organic Gases, por sus siglas en inglés). Los resultados del modelo se comparan con los valores experimentales reportados por Holder y colaboradores, obtenidos con recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$  de espesor con catalizadores de paladio y rodio [12].

Lo primero que se nota en la Fig. 7, es que los cálculos realizados con las diferentes muestras de recubrimiento producen datos prácticamente iguales. Esto quiere decir que aunque las diferencias morfológicas de las muestras producen valores diferentes de la difusividad de las especies, estas variaciones no generan diferencias significativas en los resultados de concentración al final del canal. Este resultado está en concordancia con otras investigaciones en las cuales se encontró que solo aparecen diferencias apreciables en las concentraciones si el valor de la difusividad varía al menos en un orden de magnitud [30]. Debido a esto, se seleccionó el recubrimiento tipo *a* para realizar el resto de las simulaciones ya que es el tipo de recubrimiento más común y presenta el valor intermedio en el rango de macroporosidad de las muestras [36].

Otro resultado que es remarcable de la figura 7, es el notable desfase entre los datos calculados y los experimentales, que no coinciden para ninguna especie y que parecieran estar desplazados hacia temperaturas más bajas. Como se mencionó anteriormente, en el desarrollo de los modelos agrupados se supone que no hay resistencia a la transferencia de masa de las especies dentro del recubrimiento catalítico, lo que es equivalente a considerar que no hay gradientes de concentración. El modelo distribuido presentado en este trabajo

puede representar esa situación si se considera un espesor de recubrimiento pequeño en el cual no se generen gradientes de concentración importantes.

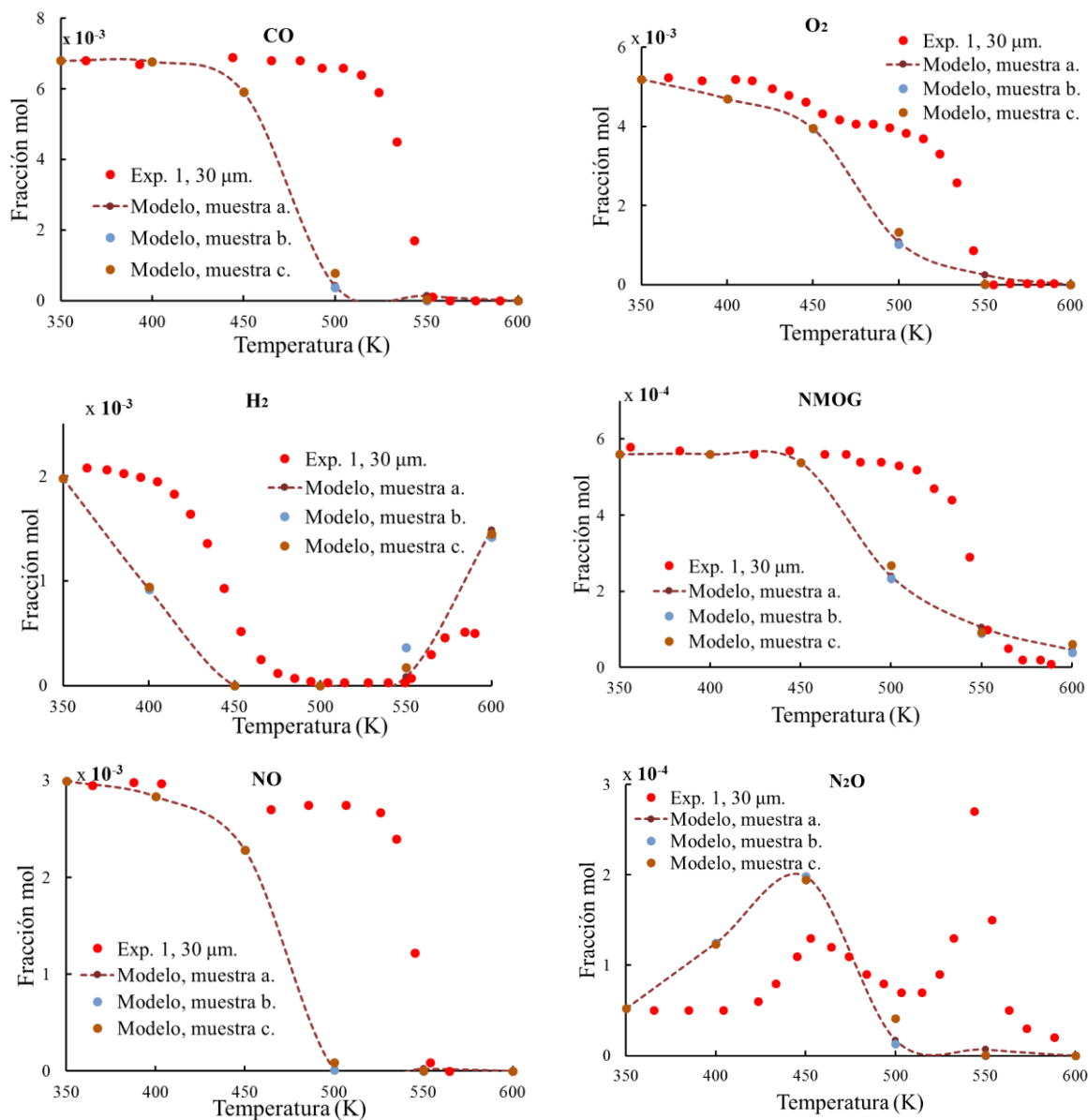


Figura 7. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$ . Los resultados experimentales son tomados de [12]. Resultados del modelo con los parámetros cinéticos del modelo agrupado [12]. La línea punteada es una guía que conecta los resultados del modelo para la muestra *a* de recubrimiento.

En la Figura 8 se presentan los resultados del modelo para un recubrimiento de 1  $\mu\text{m}$  de espesor, empleando los parámetros cinéticos originalmente determinados con el modelo agrupado. Con este pequeño espesor los efectos difusivos no son significativos.

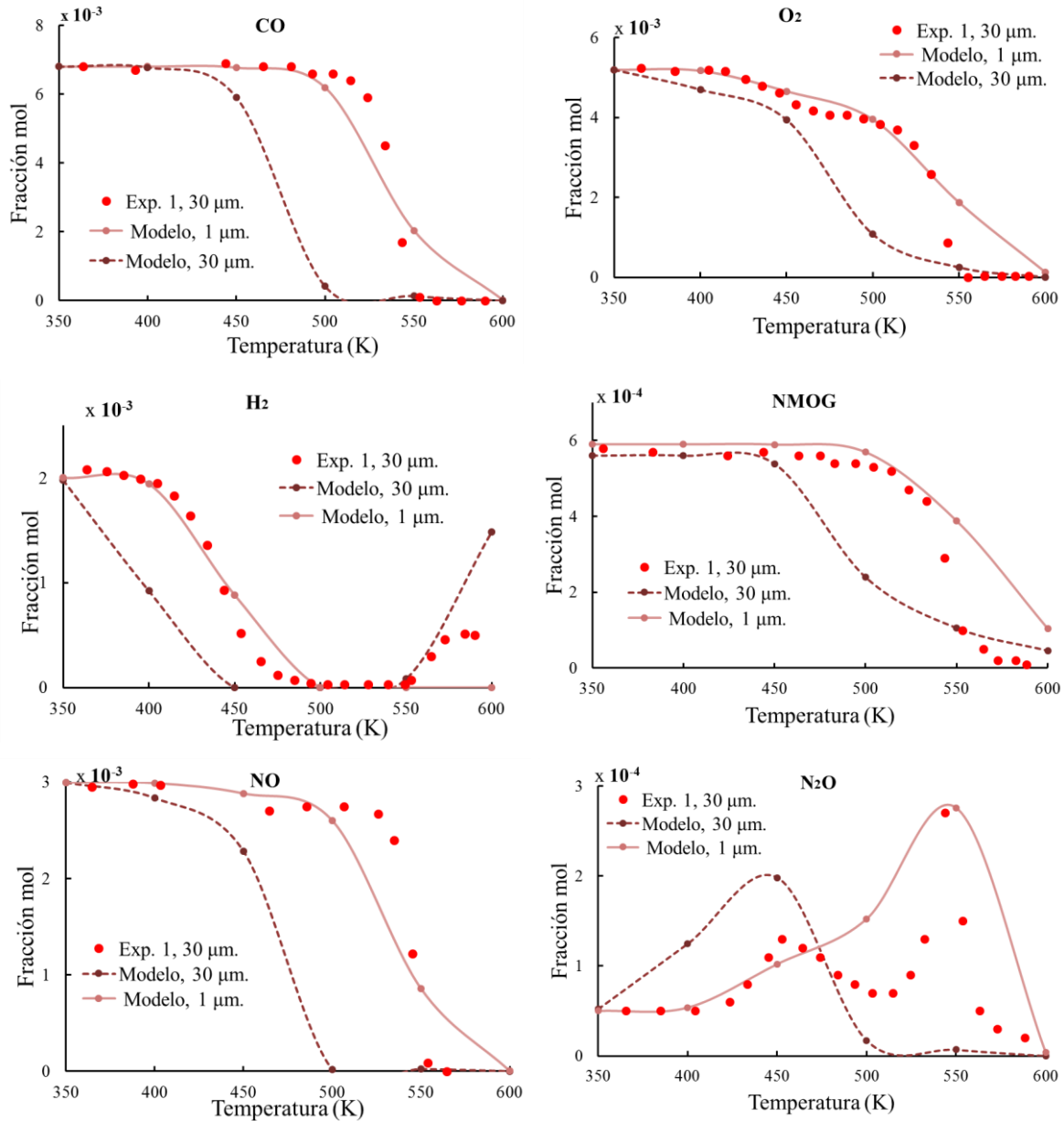


Figura 8. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 1 y 30  $\mu\text{m}$ . Los resultado experimentales son tomados de [12]. Resultados del modelo con los parámetros cinéticos del modelo agrupado [12].



En la Fig. 8 es notoria la cercanía entre los resultados del modelo calculados con 1  $\mu\text{m}$  de espesor y los datos experimentales con 30  $\mu\text{m}$ . Esto permite confirmar que las constantes cinéticas de los modelos agrupados no son capaces describir adecuadamente los cambios en el espesor en un modelo distribuido, pues se contará dos veces el efecto de la difusión, una vez en la cinética y otra en el mismo cálculo de los gradientes de concentración.

Teniendo en cuenta que se desea conocer el efecto del espesor en el recubrimiento catalítico sobre las concentraciones de los gases de combustión. Esto no se puede hacer si el conjunto de parámetros cinéticos ya incluye el efecto de la difusión en el recubrimiento catalítico. Lo que es inconveniente, ya que si se desea modelar un sistema con un espesor diferente se debería determinar un nuevo conjunto de parámetros cinéticos. Es por esto que en este trabajo se pretende generar un nuevo conjunto de parámetros cinéticos que sea independiente del efecto del espesor del recubrimiento.

Para encontrar el nuevo conjunto de parámetros, se ajustaron los 16 parámetros cinéticos de las reacciones consideradas y los siete parámetros de los factores de inhibición, basándose en el método propuesto por Kang y colaboradores [13]. El algoritmo genera un nuevo conjunto de factores de frecuencia  $A_N$  y energías de activación  $E_{aN}$ , sin modificar el mecanismo de reacción. A continuación se puede apreciar un esquema general del algoritmo:

- Se usa un proceso iterativo, que busca corregir el desplazamiento de los datos calculados respecto a los experimentales (desplazamiento observado en las curvas de las Figs. 7 y 8).
- Inicialmente se usan los datos de conversión del CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O y el NMOG a 20 diferentes temperaturas entre 400 K y 600K.
- Luego, se supone un factor de desplazamiento  $F_d$  (medido en K), que es el valor promedio que se desplazan todas las curvas en la temperatura a una misma conversión para cada especie. Así se obtuvo un factor de desplazamiento  $F_d=37\text{ K}$  para todas las reacciones y factores de inhibición. Esta suposición inicial resulta de considerar que si todas las curvas se desplazan en promedio 37 K, los datos calculados serían muy cercanos a los encontrados experimentalmente. Lo que lo hace un buen punto de inicio de la iteración.

- Luego, cada factor de desplazamiento se ajusta individualmente de la siguiente manera.
- El algoritmo calcula el logaritmo natural de la constante de velocidad de reacción  $K$ , para 20 temperaturas ( $T$ ) en el intervalo de evaluación (desde 400 hasta 600 K) según la Ec. 16.

$$\ln K = \ln A - E_a/RT \quad (16)$$

- Una vez obtenidos los valores del  $\ln K$ , estos se tabulan contra  $1/T_N$  donde  $T_N = T + F_d$ . En otras palabras, se emplea el factor de desplazamiento supuesto para obtener un nuevo conjunto de parámetros cinéticos que corrigen el desplazamiento de las curvas. De esta manera se obtiene el nuevo factor de frecuencia  $A_N$  como el intercepto de la Ec. 17 que en el intervalo evaluado es prácticamente una línea recta y una nueva energía de activación  $E_{aN}$  como la pendiente de esa misma recta.

$$\ln K = \ln A_N - E_{aN}/RT_N \quad (17)$$

- Con  $A_N$  y  $E_{aN}$  se calcula la nueva conversión de cada  $i$  especie  $X_{i,N}$ , usando el modelo propuesto en este trabajo.
- Luego se usa la desviación estándar de una función de objetivo (Ec. 18) para determinar el grado de aproximación entre la conversión alcanzada en el experimento y la conversión alcanzada por el modelo. En la que el índice  $i$  corresponde a las especies consideradas en el algoritmo para el cálculo de los nuevos parámetros cinéticos (en este caso CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>O y el NMOG), mientras la  $j$  son 20 diferentes temperaturas entre 400 y 600 K.
- 

$$\text{Función objetivo} = \min \sum_{i=1}^6 \sum_{j=1}^{20} (X_{i,j}^{exp} - X_{i,j}^{calculado})^2 \quad (18)$$

- La desviación estándar de la función objetivo se calcula para todas las reacciones y se usa como criterio de convergencia. Sin embargo, la desviación también se calcula

para cada reacción y factor de inhibición. Por lo que si la desviación de una reacción es mayor que el criterio de convergencia, se genera un nuevo factor de desplazamiento para cada reacción y la iteración vuelve a iniciar, hasta que algún conjunto de factores de desplazamiento sea aceptado por el criterio de convergencia de la desviación estándar de la función objetivo.

En la tabla 6, se observa los valores ajustados del factor de frecuencia y la energía de activación para cada reacción así como los factores de desplazamiento usados en cada reacción.

Tabla 6. Energía de activación, factores de desplazamiento y factores de frecuencia ajustados para cada reacción.

Constante cinética	$F_d$ (K)	$A_N$	$E_{aN}$ (Kj/mol)
$K_1$	62	37,59	121,80
$K_2$	42	36,00	85,00
$K_3$	30	38,72	129,92
$K_4$	30	37,29	121,80
$K_5$	62	30,29	140,37
$K_6$	42	20,61	67,55
$K_7$	30	27,70	136,00
$K_8$	30	29,90	116,00
$K_9$	42	26,00	136,00
$K_{10}$	62	30,11	92,80
$K_{11}$	42	26,62	82,36
$K_{12}$	30	25,51	92,80
$K_{13}$	42	29,80	71,00
$K_{14}$	42	31,00	80,00
$K_{15}$	100	28,71	92,80
$K_{16}$	62	27,10	79,80
$K_{a,1}$	62	1,76	-14,79
$K_{a,2}$	62	6,74	-3,48
$K_{a,3}$	62	4,31	-11,48
$K_{a,4}$	62	5,53	-14,79
$K_{a,5}$	62	6,74	-3,48
$K_{a,6}$	62	4,31	-11,48
$K_{a,7}$	62	11,00	0,00

Con los nuevos parámetros cinéticos, se determinan las concentraciones a diferentes temperaturas como se indica en la Fig. 9.

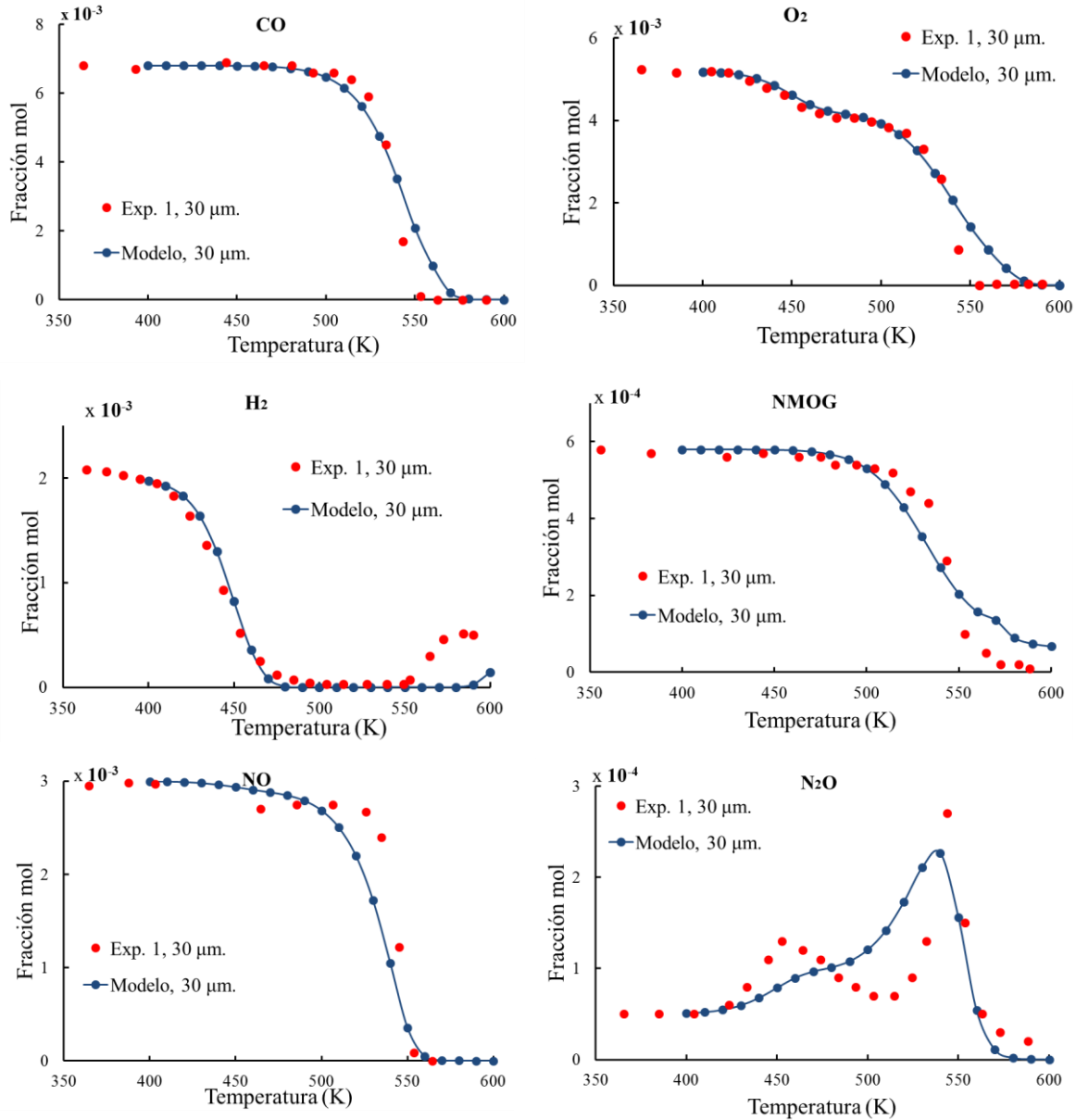


Figura 9. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 μm con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultados experimentales son tomados de [12].

El intervalo de temperaturas escogido en todos los cálculos, se eligió debido a que en ese intervalo se aprecian los cambios más importantes en la concentración de las especies. Este intervalo de temperaturas es conocido como temperatura de arranque o inicio. A temperaturas

superiores la velocidad de reacción es muy alta y todas las especies sufren conversión completa y si las temperaturas son muy bajas ninguna especie habrá reaccionado, por lo que un ajuste de una cinética de reacción sería imposible.

En general se aprecia que los resultados del modelo, con los nuevos parámetros cinéticos, se ajustan bastante bien a los datos experimentales. Globalmente se ha conseguido que el modelo reproduzca los cambios más importantes de la concentración de las especies en el intervalo de temperatura de arranque, pues la mayoría de las especies desaparecen al aumentar la temperatura. Esto no es de extrañar pues las especies escogidas para seguir su comportamiento son especies que actúan como reactivos en las 16 reacciones y son en su mayoría las especies que se quiere eliminar con los TWC. Este comportamiento presenta algunas excepciones como en el caso del  $N_2O$  que alcanza un pico alrededor de 540 K y el  $H_2$  que se genera a partir de los 550 K.

En el caso del  $N_2O$  existe una competencia entre las reacciones que generan y las que consumen el  $N_2O$  (reacciones 13 a 16) siendo las reacciones de generación más favorecidas a bajas temperaturas, mientras las de consumo son más efectivas en altas temperaturas, lo que finalmente permite que el  $N_2O$  desaparezca.

En el caso del  $H_2$  son las reacciones 6 a 9 las que generan hidrógeno y estas reacciones se favorecen a altas temperaturas. La producción neta de hidrógeno se produce porque las reacciones que lo consumen (principalmente la reacción 2), a esa temperatura consume rápidamente el oxígeno disponible y por lo tanto el consumo de hidrógeno se detiene. Los resultados obtenidos a partir de los parámetros cinéticos determinados aquí, presentan el aumento en la concentración de hidrógeno a partir de los 590 K, en lugar de los 550 K de la determinación experimental.

Otro aspecto de los resultados obtenidos con las nuevas constantes cinéticas es el comportamiento del  $N_2O$ , que si bien alcanza un pico como en los datos experimentales, el modelo no reproduce el decrecimiento que se da a partir de los 450 K. Holder y colaboradores aseguran que esto se debe a una formulación incompleta del mecanismo de reacción [12].

También es notable la diferencia entre las temperaturas a las cuales la conversión de las especies comienza. Para el CO, el NMOG y el NO esta temperatura es aproximadamente 500

K. Sin embargo, el  $H_2$ , el  $N_2O$  y el  $O_2$  empiezan su transformación a una temperatura menor. Es por esta razón que el  $O_2$  se consume a un ritmo diferente a medida que aumenta la temperatura.

Con los datos calculados se puede apreciar que a temperaturas bajas el  $H_2$  es el principal responsable del consumo de  $O_2$ , pues a los 480 K, temperatura a la cual el  $H_2$  prácticamente desaparece, se reduce el consumo de oxígeno. Cuando la temperatura aumenta hasta los 500 K, el  $O_2$  se consume más rápidamente debido a las reacciones de consumo de  $CO$ ,  $NMOG$  y  $NO$ . Sin embargo, a temperaturas superiores a 550 K el modelo produce una velocidad de consumo de  $O_2$  más baja que la medida experimentalmente debido a que el  $CO$  y el  $NMOG$  también se consumen a una menor velocidad.

En la Fig. 10 se presenta la conversión de las especies a diferentes temperaturas. Se aprecia que en el intervalo de temperaturas considerado, la mayoría de las especies reaccionan por completo y que el comportamiento es similar al encontrado con las curvas de concentración. Sin embargo en este caso es posible comparar todas las especies de forma cuantitativa. En el caso del  $N_2O$  se resolvió tomar como valor de conversión mínima la concentración donde se da el pico de mayor concentración, esto con el fin de que la curva sea comparable con las otras especies.

Para mostrar cuantitativamente la aproximación de los cálculos con las nuevas constantes cinéticas, la tabla 7, indica el valor de la desviación estándar de la función objetivo para las conversiones de las diferentes especies.

Pese a las diferencias, la tabla 7 permite notar que la desviación promedio en la conversión de las especies, es de 0.0218 un valor pequeño para una conversión. Además se puede notar que en realidad es el  $N_2O$ , que con una desviación de 0.047, el que aleja más los resultados obtenidos. Esto está en concordancia con los resultados mostrados en la Fig. 10, que muestra que la conversión para el  $N_2O$  es la que más se aleja de los datos experimentales. Esto quiere decir, que el método de ajuste funcionó y que ahora existe un conjunto de parámetros cinéticos, desligados de los fenómenos físicos de transferencia de masa.

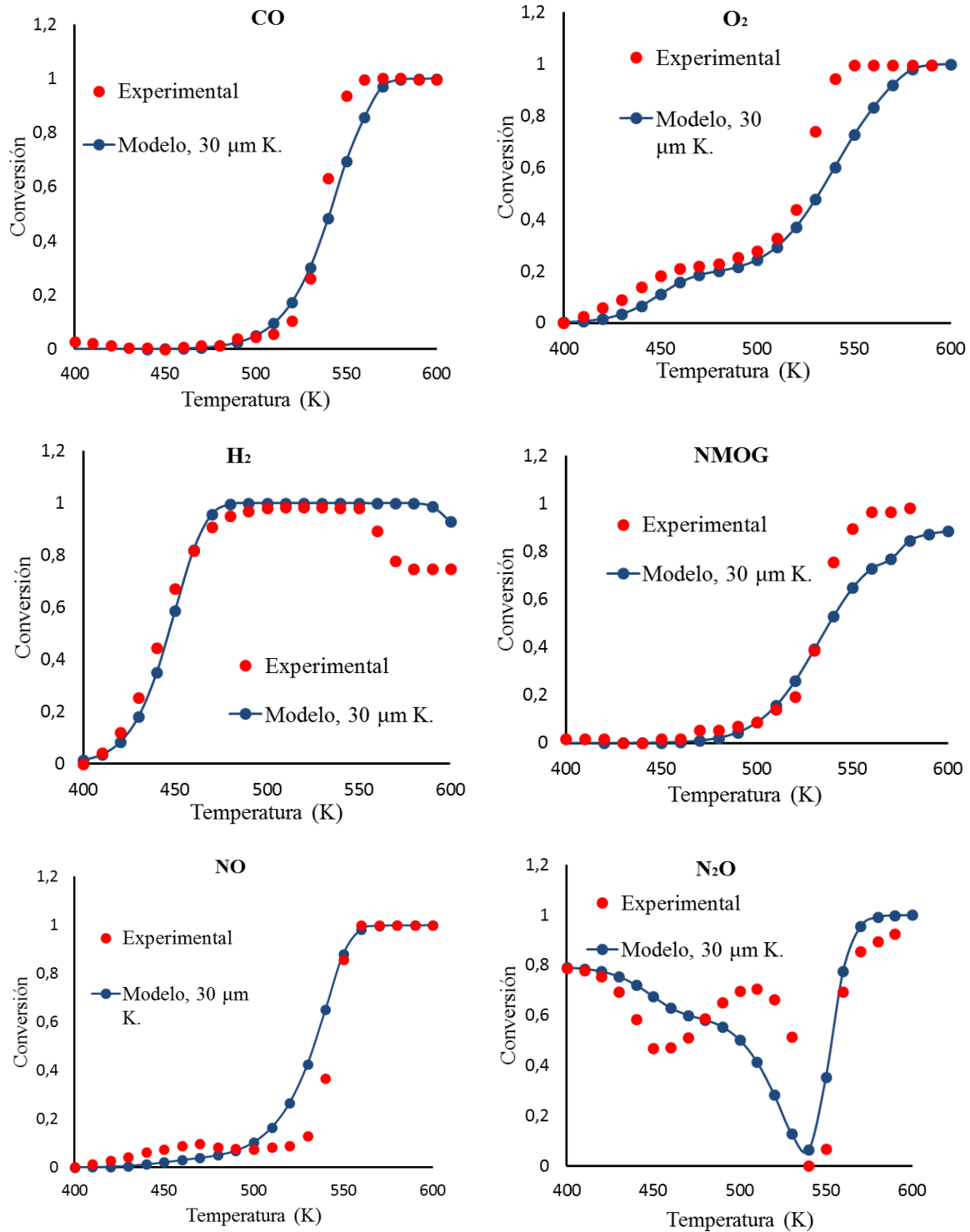


Figura 10. Conversiones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$  con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultados experimentales son calculados a partir de los presentados en [12].

Tabla 7. Desviación estándar de conversión para diferentes especies evaluadas con el nuevo conjunto de parámetros cinéticos.

Especie	Desviación estándar x $10^{-2}$
CO	1.37
O <sub>2</sub>	1.17
H <sub>2</sub>	2.03
NMGO	1.31
NO	2.52
N <sub>2</sub> O	4.70
Promedio	2.18

Para verificar el poder descriptivo del nuevo conjunto de parámetros, se aplicó el modelo y los nuevos parámetros cinéticos a una prueba realizada en condiciones de exceso de oxígeno (las concentraciones iniciales de esta prueba se encuentran 2 se encuentran en el apéndice C, tabla C1), los resultados se pueden apreciar en la Fig. 11.

En exceso de oxígeno, se destaca que los cambios más relevantes en las concentraciones calculadas con el modelo, se dan a las mismas temperaturas que se dan con los datos experimentales. Por otro lado, es muy particular el comportamiento medido para el NO, pues no se observó en esta prueba que su concentración disminuyera significativamente, mientras que con los resultados de la simulación, la concentración de esta especie disminuye al llegar a aproximadamente 500 K, de manera similar a como ocurre en la prueba sin exceso de oxígeno (Fig. 9).

Una vez que se ha desarrollado el modelo para considerar de manera independiente la reacción y la difusión, es posible evaluar cómo afecta el espesor del recubrimiento catalítico a la composición final de las especies en el canal y determinar si es significativo o no variar este espesor y así determinar si es o no despreciable la resistencia a la difusión.



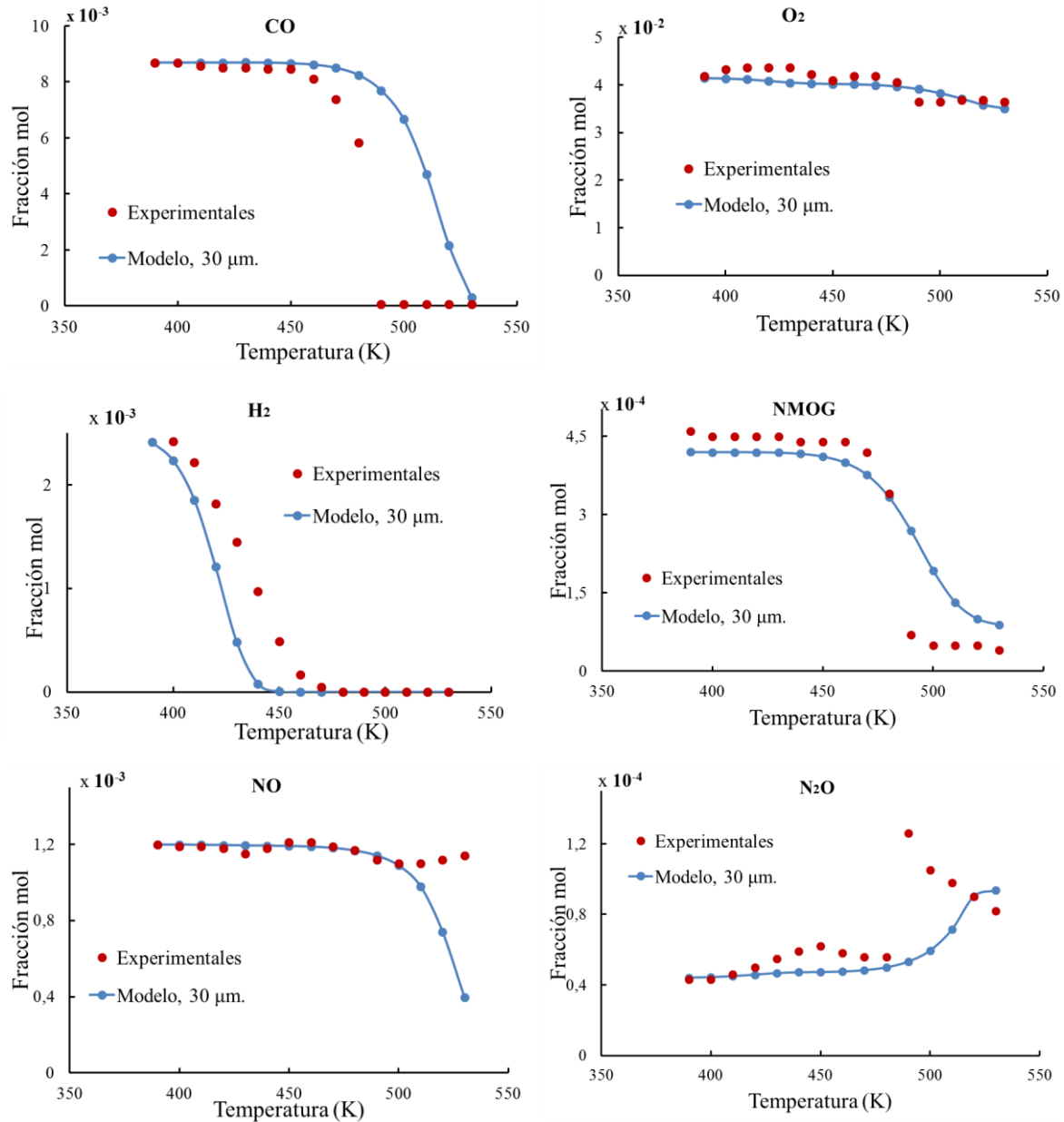


Figura 11. Concentraciones de los gases de escape para la prueba con exceso de oxígeno en canales con recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$  con los nuevos parámetros cinéticos. Los resultados experimentales son tomados de [12].

La Fig. 12, muestra los cálculos para el sistema con un espesor promedio de 130  $\mu\text{m}$ , que es el mayor espesor promedio reportado en este tipo de sistemas. Las concentraciones a la entrada son las reportadas en la tabla 2. Para estas simulaciones, el diámetro interno del canal fue el mismo que en las simulaciones anteriores (1.2 mm) y se cambió el diámetro exterior para lograr los 130  $\mu\text{m}$  de espesor. Esta determinación se tomó para evaluar solo el efecto del aumento del espesor del recubrimiento, sin modificar el flux de las especies. Los resultados

muestran un desplazamiento de las curvas hacia menores temperaturas. Esto significa que entre más grueso el recubrimiento, mayor será la conversión. Esto no es de extrañar pues, como ya se mencionó, se mantuvo igual flujo para las dos pruebas, pero un recubrimiento más grueso se traduce en un dispositivo con más volumen para reaccionar en el recubrimiento.

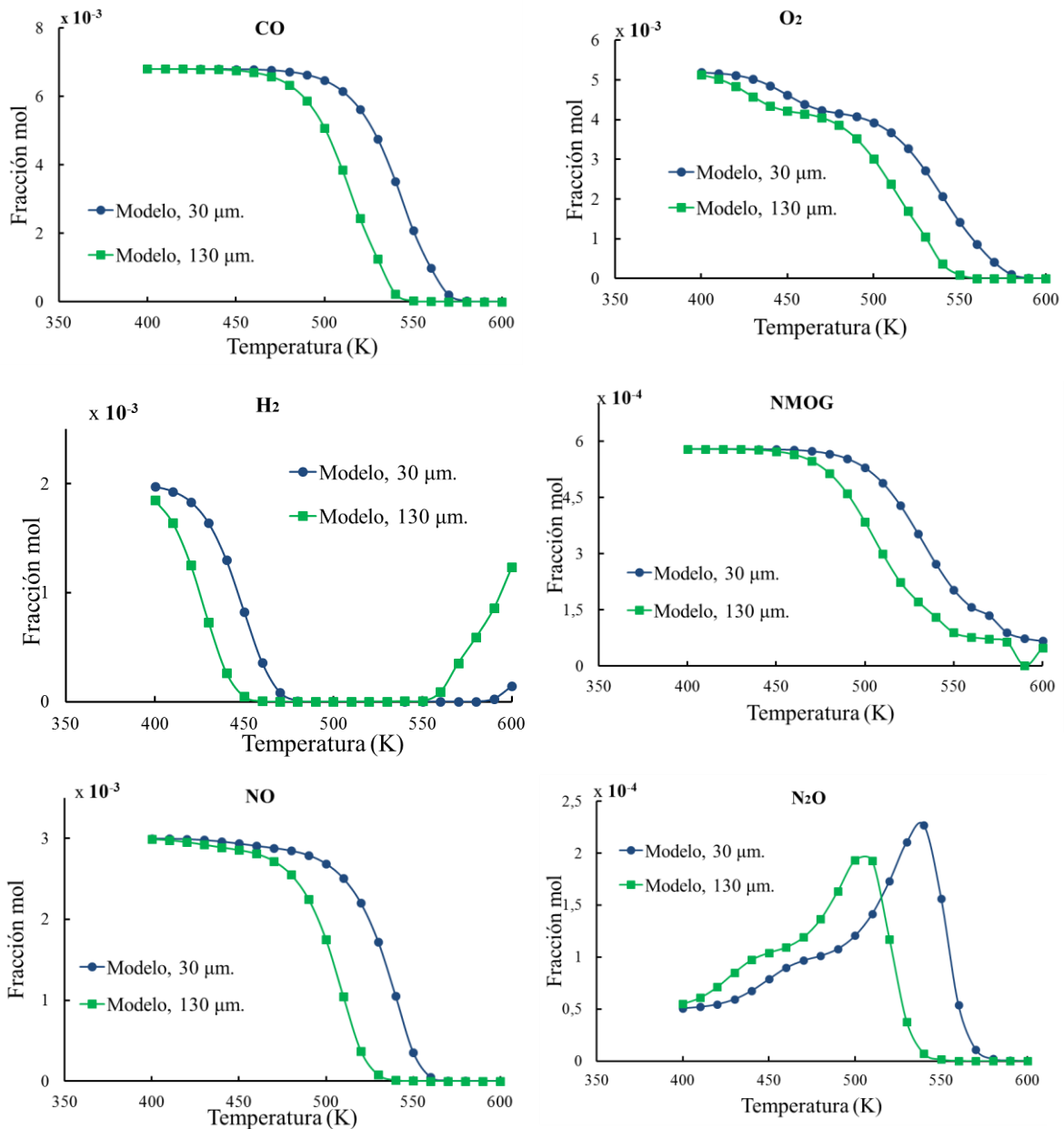


Figura 12. Concentraciones de los gases de escape para canales con recubrimientos de 30 y 130  $\mu\text{m}$  con los nuevos parámetros cinéticos

A pesar de lo tentador que parece usar un recubrimiento con un mayor espesor, en la práctica es poco deseable usar una configuración así, pues los dispositivos no varían las dimensiones del soporte cerámico y si se usa un mayor espesor y el mismo número de canales, el diámetro hidráulico de cada canal quedará reducido y con este el flujo, con lo que además se darían mayores caídas de presión en todo el canal, lo que acarrearía una serie de problemas técnicos en la operación. Finalmente un recubrimiento más grueso significa una mayor inversión por parte de los fabricantes, que no tendrían ninguna ventaja en producir de esta forma. Se debe resaltar que los resultados para los recubrimientos de 30 y 130  $\mu\text{m}$  se calcularon con un solo conjunto de parámetros cinéticos y cualquier espesor que se desee analizar se podrá hacer con este conjunto de parámetros.

Para comprender cuán importante es la resistencia a la difusión de las especies dentro del recubrimiento catalítico, se calculó el factor de eficacia  $\eta_i$ , que compara la cantidad que reacciona en el recubrimiento catalítico, con la cantidad que reaccionaría si el recubrimiento completo, se encontrara a la concentración de la superficie, tal y como se indica en la Ec. 19 [38]. Para calcular la velocidad de reacción de cada especie, se usaron las velocidades globales de reacción y el mecanismo de reacción, el cálculo de estas velocidades se puede ver en el apéndice A (Tabla A 1). Se usaron los nuevos parámetros cinéticos en espesores de 30 y 130  $\mu\text{m}$ , con las concentraciones de entrada reportados tabla 2.

$$\eta_i = \frac{\sum_{j=celdas} (r_{ij} V_j)}{r_{s,i} V_T} \quad (19)$$

En la cual  $r_{ij}$  es la velocidad de reacción de la especie  $i$  en la celda  $j$ ,  $V_j$  es el volumen de la celda,  $r_{s,i}$  es la velocidad de reacción a la concentración de la superficie y  $V_T$  es el volumen total del recubrimiento.

Los resultados de factor de eficacia se pueden ver en la Fig. 13. Se nota que para todas las especies el factor de eficacia es menor que 1 a partir de la temperatura donde la reacción empieza a ser significativa. Así que a estas temperaturas la resistencia a la difusión es importante dentro del recubrimiento catalítico. Por otro lado, entre más grueso es el

recubrimiento, más pequeño es el factor de eficacia para la misma temperatura, como se ve cuando se compara los resultados entre 30 y 130  $\mu\text{m}$  para cualquier especie.

Cuando se compara los resultados para los dos espesores de recubrimiento evaluados, se observa, que el factor de eficacia es menor para todas las especies a una misma temperatura cuando el recubrimiento es de 130  $\mu\text{m}$ . Esto se debe a que en un recubrimiento más grueso el efecto de la resistencia a la difusión es más notorio, pues se tienen concentraciones promedio dentro del recubrimiento más bajas. Por lo tanto, entre mayor sea el espesor, más notorio es el efecto de la difusión en el recubrimiento catalítico.

Otro aspecto notable, es que no todas las especies responden de la misma manera al cambio de temperatura. Por ejemplo el  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2$  presentan la caída del factor de eficacia a menor temperatura que las demás especies. Pues para el hidrógeno y el oxígeno, las temperaturas donde la reacción empieza a ocurrir es menor

En el caso del  $\text{NO}$  y el  $\text{N}_2\text{O}$ , el factor de eficacia tiene un valor menor a uno, incluso en la temperatura más baja evaluada. Por lo tanto, para especies como el  $\text{NO}$  y el  $\text{N}_2\text{O}$  la suposición que asegura que la resistencia a la difusión es despreciable no es aceptable en ninguna temperatura del rango evaluado. El aumento del factor de eficacia para el  $\text{NO}$  en temperaturas mayores a 460 K, se debe a la formación del  $\text{H}_2$ , pues esto aumenta las velocidades globales de reacción 11 y 13. Luego el  $\text{NO}$  se agota y el factor de eficacia para esta especie se reduce casi a cero.

Por otro lado, para especies como el  $\text{O}_2$  y el  $\text{H}_2$  la suposición de que la resistencia a la difusión es despreciable, no es válida en ninguna temperatura del rango evaluado para recubrimientos de 30  $\mu\text{m}$ .

Para las únicas especies que la suposición que la resistencia a la difusión es despreciable son el  $\text{CO}$  y el  $\text{C}_3\text{H}_6$  y sólo para temperaturas inferiores a 500 K, Sin embargo, muchos de estos dispositivos operan a temperaturas superiores, en las cuales el factor de eficacia disminuye y la suposición entonces no se puede aplicar.

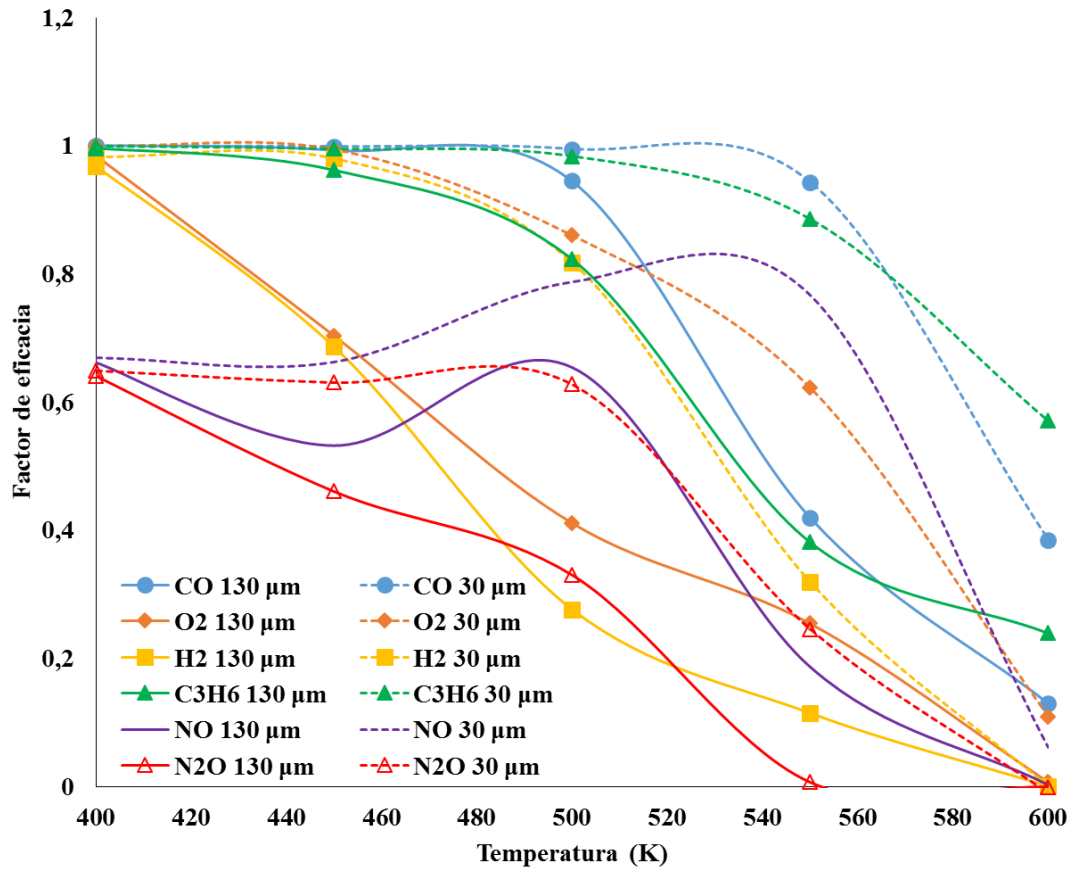


Figura 13. Factores de eficacia calculados con el nuevo conjunto de parámetros cinéticos para recubrimientos de 30 y 130  $\mu\text{m}$  de espesor.

### 3. Conclusiones

Se desarrolló un modelo distribuido bidimensional para un canal y su recubrimiento para un convertidor catalítico de paladio y rodio. El modelo incluye un nuevo conjunto de parámetros cinéticos independientes del espesor del recubrimiento. También se demostró la importancia de la resistencia a la difusión dentro del recubrimiento catalítico.

No se encontró que las diferencias de macroporosidad y tamaño de poro entre las muestras estudiadas del recubrimiento, modificaran suficientemente las concentraciones de las especies al final del canal, por lo que se eligió la muestra *a* por tener un valor intermedio de macroporosidad y ser la más común.

Los parámetros cinéticos de los modelos agrupados, están ligados al espesor del recubrimiento con el que se modelaron originalmente. Por lo que, no es posible usar estos parámetros para modelar otros espesores.

Los parámetros cinéticos de los modelos agrupados, pueden ser usados en un modelo distribuido siempre que el espesor del recubrimiento sea lo suficientemente pequeño para que los gradientes de concentración se consideren despreciables.

Se valida un nuevo conjunto de parámetros cinéticos que permiten modelar la concentración de salida y la conversión de las especies en canales de 30  $\mu\text{m}$  con una desviación de solo 2.18%.

El modelo desarrollado y los nuevos parámetros cinéticos permiten realizar simulaciones para pruebas con exceso de aire, con una buena aproximación a los datos experimentales. Adicionalmente permiten realizar simulaciones con diferentes espesores de recubrimiento para evaluar el efecto sobre la conversión de las especies.

La simplificación de considerar insignificante la resistencia a la difusión, empleada en los modelos agrupados, no es aceptable para el NO y el N<sub>2</sub>O en el intervalo de temperatura evaluado. Para el CO y el C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se puede considerar apropiada esta suposición para temperaturas inferiores a 500 K. Sin embargo, en muchos casos los TWC operan a temperaturas superiores, en las cuales el factor de eficacia disminuye.



#### 4. Referencias

- [1] H. Vafa-Arani, S. Jahani, H. Dashti, J. Heydari, and S. Moazen, "A system dynamics modeling for urban air pollution: A case study of Tehran, Iran," *Transp. Res. Part D Transp. Environ.*, vol. 31, pp. 21–36, Aug. 2014.
- [2] Y. L. Lee, W.-H. Wang, C.-W. Lu, Y.-H. Lin, and B.-F. Hwang, "Effects of ambient air pollution on pulmonary function among schoolchildren.," *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 214, no. 5, pp. 369–75, Sep. 2011.
- [3] E. M. Leibensperger, L. J. Mickley, D. J. Jacob, and S. R. H. Barrett, "Intercontinental influence of NO<sub>x</sub> and CO emissions on particulate matter air quality," *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 19, pp. 3318–3324, Jun. 2011.
- [4] C. Sweetapple, G. Fu, and D. Butler, "Multi-objective optimisation of wastewater treatment plant control to reduce greenhouse gas emissions.," *Water Res.*, vol. 55, no. 0, pp. 52–62, May 2014.
- [5] C. Dardiotis, G. Martini, A. Marotta, and U. Manfredi, "Low-temperature cold-start gaseous emissions of late technology passenger cars," *Appl. Energy*, vol. 111, pp. 468–478, Nov. 2013.
- [6] H. Yang and W.-L. Jin, "A control theoretic formulation of green driving strategies based on inter-vehicle communications," *Transp. Res. Part C Emerg. Technol.*, vol. 41, pp. 48–60, Apr. 2014.
- [7] J. C. González Palencia, T. Furubayashi, and T. Nakata, "Techno-economic assessment of lightweight and zero emission vehicles deployment in the passenger car fleet of developing countries," *Appl. Energy*, vol. 123, pp. 129–142, Jun. 2014.
- [8] W. K. Yap, T. Ho, and V. Karri, "Exhaust emissions control and engine parameters optimization using artificial neural network virtual sensors for a hydrogen-powered vehicle," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 10, pp. 8704–8715, May 2012.
- [9] N. Guill, V. Rico, A. Garc, D. Lozano, and A. Bueno, "Three-way Catalysts: Past, present and future," *DYNA, año 79, Espec. Ed.*, pp. 114–121, 2012.
- [10] H. Gandhi, "Automotive exhaust catalysis," *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 433–442, Jun. 2003.
- [11] I. Mavroidis and a. Chaloulakou, "Long-term trends of primary and secondary NO<sub>2</sub> production in the Athens area. Variation of the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio," *Atmos. Environ.*, vol. 45, no. 38, pp. 6872–6879, Dec. 2011.
- [12] R. Holder, M. Bollig, D. R. Anderson, and J. K. Hochmuth, "A discussion on transport phenomena and three-way kinetics of monolithic converters," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 24, pp. 8010–8027, Dec. 2006.
- [13] S. B. Kang, S. J. Han, I.-S. Nam, B. K. Cho, C. H. Kim, and S. H. Oh, "Detailed reaction kinetics for double-layered Pd/Rh bimetallic TWC monolith catalyst," *Chem. Eng. J.*, vol. 241, pp. 273–287, Apr. 2014.
- [14] A. De Sarkar and B. C. Khanra, "CO oxidation and NO reduction over supported Pt-Rh and Pd-Rh nanocatalysts: a comparative study," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 229, no. 1–2, pp. 25–29, Mar. 2005.
- [15] A. Kumar and S. Mazumder, "Toward simulation of full-scale monolithic catalytic converters with complex heterogeneous chemistry," *Comput. Chem. Eng.*, vol. 34, no. 2, pp. 135–145, Feb. 2010.



- [16] P. Kočí, F. Štěpánek, M. Kubíček, and M. Marek, "Meso-scale modelling of CO oxidation in digitally reconstructed porous catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 61, no. 10, pp. 3240–3249, May 2006.
- [17] N. Peng, J. Zhou, S. Chen, X. Luo, Y. Chen, and M. Gong, "Synthesis of neodymium modified CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support materials and their application in Pd-only three-way catalysts," *J. Rare Earths*, vol. 30, no. 4, pp. 342–349, Apr. 2012.
- [18] R. E. Hayes, a. Fadic, J. Mmbaga, and a. Najafi, "CFD modelling of the automotive catalytic converter," *Catal. Today*, vol. 188, no. 1, pp. 94–105, Jul. 2012.
- [19] J. Štěpánek, P. Kočí, M. Marek, and M. Kubíček, "Catalyst simulations based on coupling of 3D CFD tool with effective 1D channel models," *Catal. Today*, vol. 188, no. 1, pp. 87–93, Jul. 2012.
- [20] T. Nien, J. P. Mmbaga, R. E. Hayes, and M. Votsmeier, "Hierarchical multi-scale model reduction in the simulation of catalytic converters," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 93, pp. 362–375, Apr. 2013.
- [21] S.-J. Jeong, "A full transient three-dimensional study on the effect of pulsating exhaust flow under real running condition on the thermal and chemical behavior of closed-coupled catalyst," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 117, pp. 18–30, Sep. 2014.
- [22] S. Tischer, C. Correa, and O. Deutschmann, "Transient three-dimensional simulations of a catalytic combustion monolith using detailed models for heterogeneous and homogeneous reactions and transport phenomena," vol. 69, pp. 57–62, 2001.
- [23] W. Guojiang and T. Song, "CFD simulation of the effect of upstream flow distribution on the light-off performance of a catalytic converter," *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, no. 13–14, pp. 2010–2031, Aug. 2005.
- [24] G. Groppi, A. Belloli, and E. Tronconi, "A comparison of lumped and distributed models of monolith catalytic combustors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, no. 17, pp. 2705–2715, 1995.
- [25] A. B. K. Lie, J. Hoebink, and G. B. Marin, "The effects of oscillatory feeding of CO and O<sub>2</sub> on the performance of a monolithic catalytic converter of automobile exhaust gas : a modelling study," *Chem. Eng. J.*, vol. 53, pp. 47–54, 1993.
- [26] S. T. Kolaczkowski, "Mass and heat transfer effects in catalytic monolith," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 49, no. 21, pp. 3587–3599, 1994.
- [27] D. Leung and E. Hayes, "Diffusion Limitation Effects in the Washcoat of a Catalytic Monolith Reactor," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 74, pp. 94–103, 1996.
- [28] R. H. Nibbelke, A. J. L. Nievergeld, J. H. B. J. Hoebink, and G. B. Marin, "Development of a transient kinetic model for the CO oxidation by O<sub>2</sub> over a Pt / Rh / CeO<sub>2</sub> / g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> three-way catalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 19, pp. 245–259, 1998.
- [29] R. E. Hayes, S. T. Kolaczkowskib, P. K. C. Li, and S. Awdry, "Evaluating the effective diffusivity of methane in the washcoat of a honeycomb monolith," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 25, pp. 93–104, 2000.
- [30] R. E. Hayes, B. Liu, R. Moxom, and M. Votsmeier, "The effect of washcoat geometry on mass transfer in monolith reactors," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, no. 15, pp. 3169–3181, Aug. 2004.
- [31] P. Kočí, V. Novák, F. Štěpánek, M. Marek, and M. Kubíček, "Multi-scale modelling of reaction and transport in porous catalysts," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 1, pp. 412–419, Jan. 2010.

- [32] a. Shyam, G. Bruno, T. R. Watkins, a. Pandey, E. Lara-Curzio, C. M. Parish, and R. J. Stafford, "The effect of porosity and microcracking on the thermomechanical properties of cordierite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 16, pp. 4557–4566, Dec. 2015.
- [33] V. Novák, P. Kočí, T. Gregor, J.-S. Choi, F. Štěpánek, and M. Marek, "Effect of cavities and cracks on diffusivity in coated catalyst layer," *Catal. Today*, vol. 216, pp. 142–149, Nov. 2013.
- [34] A. Fadic, T.-W. Nien, J. Mmbaga, R. E. Hayes, and M. Votsmeier, "A case study in multi-scale model reduction: The effect of cell density on catalytic converter performance," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 92, no. 9, pp. 1607–1617, Sep. 2014.
- [35] B. E. Poling and J. M. Prausnitz, *The properties of gases and liquids*, Fifth. New York, 2001, p. 177.
- [36] M. Dudák, V. Novák, P. Kočí, M. Marek, P. Blanco-García, and G. Jones, "Prediction of diffusivity and conversion of n-decane and CO in coated Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst depending on porous layer morphology," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 150–151, pp. 446–458, May 2014.
- [37] P. K. Kundu and I. M. Cohen, *Fluid mechanics, Volume 10*, 4th ed. new, 2008, p. 872.
- [38] B. R. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, 2nd ed. Mexico, D.F.: Limusa Wiley, 2006, p. 1045.

## Apéndice A. Parámetros de la cinética de reacción en el recubrimiento catalítico

Tabla A 1. Expresiones para la velocidad de reacción de las especies.

$$\begin{aligned}
 r_{CO} &= \psi_1 + \psi_6 - 3\psi_7 - 3\psi_8 - \psi_9 + \psi_{15} + \psi_{16} \\
 r_{O_2} &= 0,5\psi_1 + 0,5\psi_2 + 5\psi_3 + 4,5\psi_4 + 2\psi_5 \\
 r_{CO_2} &= -\psi_1 - 3\psi_3 - 3\psi_4 - \psi_5 - \psi_6 - \psi_{10} - 3\psi_{12} - \psi_{15} - \psi_{16} \\
 r_{H_2} &= \psi_2 - \psi_6 - 7\psi_7 - 6\psi_8 - 3\psi_9 + \psi_{11} - \psi_{13} - \psi_{14} \\
 r_{H_2O} &= -\psi_2 - 4\psi_3 - 3\psi_4 - 2\psi_5 + \psi_6 + 3\psi_7 + 3\psi_8 - \psi_9 - \psi_{11} - 3\psi_{12} - \psi_{13} - \psi_{14} \\
 r_{C_3H_8} &= \psi_3 + \psi_7 \\
 r_{C_3H_6} &= \psi_4 + \psi_8 + \psi_{12} \\
 r_{CH_4} &= \psi_5 + \psi_9 \\
 r_{NO} &= \psi_{10} + \psi_{11} + 9\psi_{12} + 2\psi_{13} + 2\psi_{15} \\
 r_{N_2O} &= \psi_{14} - \psi_{13} - \psi_{15} + \psi_{16} \\
 r_{N_2} &= -0,5\psi_{10} - 0,5\psi_{11} - 4,5\psi_{12} - \psi_{14} - \psi_{16}
 \end{aligned}$$

Tabla A 2. Factores de frecuencia “A” y energías de activación “ $E_a$ ” para el cálculo de la constante de velocidad de reacción.

Constante cinética	A	$E_a$ (kJ/mol)
K <sub>1</sub>	35.6	105
K <sub>2</sub>	36	85
K <sub>3</sub>	36.6	112
K <sub>4</sub>	35.3	105
K <sub>5</sub>	28	121
K <sub>6</sub>	20.61	67.55
K <sub>7</sub>	27.7	136
K <sub>8</sub>	29.9	116
K <sub>9</sub>	26	136
K <sub>10</sub>	28.6	80
K <sub>11</sub>	25.28	71
K <sub>12</sub>	24	80
K <sub>13</sub>	29.8	71.35
K <sub>14</sub>	31	80
K <sub>15</sub>	27.2	80
K <sub>16</sub>	31	68.79

Tabla A 3. Factores de frecuencia y energías de activación para el cálculo de los factores de inhibición.

Constante cinética	A	$E_{a_N}$ (Kj/mol)
$K_{a,1}$	35.6	105
$K_{a,2}$	36	85
$K_{a,3}$	36.6	112
$K_{a,4}$	35.3	105
$K_{a,5}$	28	121
$K_{a,6}$	20.61	67.55
$K_{a,7}$	27.7	136

Tabla A 4. Ecuaciones para el cálculo de los factores de inhibición.

$$F_1(X, T_s) = T_s \left( 1 + K_{a,1} X_{CO}^{0.2} + K_{a,2} X_{C_3H_6}^{0.7} + K_{a,3} X_{NO}^{0.7} \right)^2 \quad (A1)$$

$$F_2(X, T_s) = T_s \left( 1 + K_{a,4} X_{CO} + K_{a,5} X_{C_3H_6}^{0.7} + K_{a,6} X_{NO}^{0.7} \right)^2 \quad (A2)$$

$$F_3(X, T_s) = T_s \left( 1 + K_{a,1} X_{CO}^{0.2} + K_{a,2} X_{C_3H_6}^{0.7} + K_{a,3} X_{NO}^{0.7} \right)^2 * (1 + K_{a,7} X_{O_2}) \quad (A3)$$

## Apéndice B. Parámetros para el cálculo de la difusividad binaria en fase gaseosa.

Tabla B 1. Parámetros moleculares de cada especie

Especie	Peso molecular $M$	Longitud característica $\sigma$ ( $\text{Å}$ )	Parámetro energético $\varepsilon/k$ ( $K$ )
CO	28,010	3,590	110
O <sub>2</sub>	31,999	3,433	113
CO <sub>2</sub>	44,010	3,996	190
H <sub>2</sub>	2,016	2,915	30,8
H <sub>2</sub> O	18,015	2,649	356
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42,080	4,678	298
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44,100	4,934	273
CH <sub>4</sub>	16,040	3,780	154
NO	30,006	3,470	119
N <sub>2</sub> O	44,012	3,879	220
N <sub>2</sub>	28,013	3,667	99,8

Tabla B 2. Parámetros para el cálculo de la integral de colisión para la difusión

A=1,06036	E=1,03587
B=0,15610	F=1,52996
C=0,19900	G=1,76474
D=0,47635	H=3,89411

## Apéndice C. Pruebas con exceso de oxígeno.

Tabla C 1. Concentraciones a la entrada en condiciones de exceso de oxígeno.

Especie	Fracción mol
CO	$8.69 \times 10^{-3}$
O <sub>2</sub>	$4.15 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	0
H <sub>2</sub>	$2.52 \times 10^{-3}$
H <sub>2</sub> O	0
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$8.4 \times 10^{-5}$
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	$3.36 \times 10^{-4}$
CH <sub>4</sub>	$5 \times 10^{-3}$
NO	$1.2 \times 10^{-3}$
N <sub>2</sub> O	$4.4 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	Balance
Flux másico (kg/m <sup>2</sup> S)	5.171

