

SIMULACIÓN DE UN CONVERTIDOR CATALÍTICO AUTOMOTOR

Martínez S. Olga
Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química
Valencia Venezuela
oagm@cantv.net

Palabras Clave: Convertidor catalítico, Combustión catalítica, Simulación

Introducción: Teóricamente, cuando ocurre la combustión, el hidrógeno y el carbono del combustible se combinan con el oxígeno del aire para producir calor, luz, dióxido de carbono (CO₂) y vapor de agua (H₂O), sin embargo las impurezas del combustible, una incorrecta relación de mezcla entre el aire y el combustible o temperaturas de combustión demasiado altas o bajas son causa de la formación de productos secundarios, tales como monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas (MP), hidrocarburos no quemados (HC), plomo y otros. Siendo éstas, las emisiones más importantes de los motores automotrices.

La manera más efectiva de reducir emisiones de escape (dañinas o no dañinas) es quemar menos combustible. Independientemente de las medidas que se tomen para reducir la toxicidad y otros efectos dañinos de los gases de escape, la eficiencia en el uso de combustible sigue siendo la tecnología clave.

Es por eso que para el control de las emisiones de escape y la reducción de sus efectos dañinos se busca su minimización a través de:

- Control de la combustión.
- Combustibles limpios.
- Eficiencia en el uso de combustible.

Las vías utilizadas para reducir las emisiones en los gases de escape de vehículos automotores son tres:

- Una especificación mejorada de los combustibles vehiculares que contribuyan a reducir emisiones dañinas.
- El control de la combustión para lograr una combustión más completa y reducir emisiones dañinas.
- El tratamiento posterior a los gases de escape para convertir los gases dañinos en gases inertes.

El tratamiento posterior a los gases de escape se realiza mediante un convertidor catalítico a través del cual se circulan los gases provenientes de la cámara de combustión.

Entre las soluciones estudiadas a escala mundial, el convertidor catalítico ha demostrado el mejor resultado en términos de funcionalidad, costo y confiabilidad a largo plazo para reducir el nivel de contaminantes contenidos en los gases de escape de automotores.

El término "convertidor catalítico" designa genéricamente a un reactor metálico instalado en el sistema de escape. Es un dispositivo en forma de silenciador, consta de un "panal" (normalmente de cerámica) que disminuye a niveles tolerables los elementos nocivos de los gases de escape de un vehículo; encierra un sustrato, con la mayor relación posible de superficie a volumen, que es impregnado con una emulsión que incorpora el material catalítico. Este material generalmente consiste en metales preciosos como platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) en diferentes mezclas y proporciones. Todo esto dentro de un envoltorio metálico (normalmente de acero inoxidable). Los compuestos inestables, producidos por combustión incompleta, dañinos al organismo humano, que salen del motor con los gases de escape, al entrar al panal, en presencia de calor, reaccionan y se transforman en otras moléculas estables, que no perjudican a los seres humanos.

El convertidor catalítico es considerado, a la fecha, como el dispositivo más eficiente para reducir las emisiones contaminantes de los gases de combustión generados por los vehículos con motor a gasolina: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados (HC) y óxidos de nitrógeno (NO_x). Hoy día se les considera como uno de los grandes triunfos de la ingeniería del siglo pasado.

Dada la importancia del uso del convertidor y por ende su masificación se realizan estudios que buscan encontrar alternativas más económicas y/o más eficientes para su producción. Una de esas alternativas la constituye las tecnologías emergentes basadas en los llamados sólidos mesoporosos. Estos son esponjas sólidas de materiales cerámicos que al haber ido simplificando y abaratando su construcción han pasado la etapa de ser utilizados como simples filtros físicos para usos de alta temperatura (coladas de aluminio y

otros metales), para comenzar a asomarse como soportes catalíticos para los llamados filtros catalíticos ambientales utilizados para la remoción de contaminantes tanto en efluentes gaseosos como líquidos.

De un punto de vista teórico, el convertidor catalítico es un pequeño reactor químico empacado con un catalizador sólido. Sin embargo, su estudio es complicado por la gran variabilidad en los volúmenes de flujo, alta variabilidad en las temperaturas de entrada e inclusive en las composiciones de la alimentación. Además, como es bien conocido, una vez alcanzada la temperatura de ignición de una mezcla de hidrocarburo-aire, la reacción es tan rápida que no es posible efectuar mediciones directas. En el caso de los convertidores catalíticos automotores los factores mencionados arriba hacen aún más compleja la determinación de los parámetros cinéticos que afectan el proceso. Por lo que la mayor parte de las regulaciones sobre contaminación ambiental vehicular se basan en mediciones integrables, es decir, la medición de emanaciones totales para ciclos de manejo simulados.

Los convertidores catalíticos que se utilizan en Venezuela son generalmente del tipo panal de abeja, o sea, un monolito con orificios longitudinales en los cuales se impregnan los ingredientes catalíticos. Todos estos convertidores catalíticos son importados.

Se plantea la posibilidad de estudiar un nuevo diseño basado en el uso de monolitos cerámicos mesoporosos, fabricables en el país, como soporte catalítico. Estos monolitos tendrían la particularidad de tener alta porosidad, mayor área activa por unidad de volumen y una mayor turbulencia que los del tipo panal de abeja. Esto debe mejorar los fenómenos de transporte en su seno y por lo tanto brindar la oportunidad de permitir otras formulaciones catalíticas de menor costo y formas más compactas.

En este trabajo se realizará la modelación matemática de un convertidor catalítico en el cual el elemento de soporte que fija el sistema catalítico es un panal de abeja.

La importancia del presente trabajo radica en que es necesario generar modelos matemáticos que consideren los parámetros más importantes que intervienen en las reacciones que se llevan a cabo en los convertidores catalíticos automotores, tales como: los efectos de turbulencia, difusividad de la fase gaseosa, efectos de transferencia de masa y posible difusividad bidireccional sobre la superficie sólida, efecto de la porosidad (área activa de los monolitos) y las velocidades absolutas de la reacción para la determinación de las velocidades de reacción y se centra en poder obtener resultados que puedan ser empleados en investigaciones subsiguientes dirigidas a seleccionar los sistemas catalíticos que permitan la producción de convertidores catalíticos con tecnología nacional.

Metodología: Para el logro de estos objetivos se siguió la siguiente metodología:

Se realizó una Revisión Bibliográfica para ello se estudiaron los trabajos previos en el área, asegurando así la consecución de datos experimentales que posteriormente permitieron la validación del modelo.

Seguidamente se realizó la formulación del modelo, donde se presentan las suposiciones básicas (o limitaciones) del modelo matemático que consistió en el desarrollo de las ecuaciones que describen los procesos que ocurren en un convertidor catalítico. Luego se realizó la resolución de este modelo para establecer la metodología de cálculo a ser empleada para el despeje de las constantes cinéticas.

Una vez resuelto el modelo se procedió a la programación de las soluciones encontradas empleándose el lenguaje Fortran, versión Visual Fortran 4.0, para la rutina matemática y los resultados obtenidos en este programa se llevan a un lenguaje más atractivo como lo es Visual Basic en su versión 6.0 para así crear una interfaz gráfica más amigable. Por último en el análisis de resultados, se realizó la comprobación del modelo y con las predicciones calculadas en este modelo se realiza su validación con datos experimentales obtenidos en la literatura previamente estudiada.

Para la formulación del modelo matemático se seguirán conceptos utilizados por los autores previos, pero considerando que el objetivo primordial del trabajo es el poder despejar del modelo los valores de los parámetros cinéticos fundamentales, por lo que el mismo se diseñará apegado a las relaciones básicas de los fenómenos de transporte.

El modelo emplea las mismas suposiciones básicas de otros autores que realizan modelos de esta naturaleza. En general esos autores dividen las suposiciones en tres grupos:

El primer grupo de suposiciones tiene aceptación general, ya que se trata de consideraciones con alta probabilidad de generar resultados confiables. Estas son:

- Que los monolitos están formados de tal manera que los canales son cilindros homogéneos.
- Que la fase gaseosa puede ser descrita por la ecuación de los gases ideales y que se mantienen a una presión uniforme y constante.
- Que los efectos de acumulación en la fase gaseosa contenida en los poros del sustrato pueden ser ignorados.
- Que los efectos de difusión transversal y la transferencia de calor en la fase gaseosa son considerados por las ecuaciones de transporte basadas en la capa límite.
- Que como los reactantes están muy diluidos, las variaciones en el flujo gaseoso por efectos de las reacciones químicas pueden ser ignorados.

Un segundo grupo de suposiciones, que si bien son de general aceptación, se hacen debido a que nadie ha tomado suficientes datos experimentales como para poder incorporar su efecto en los modelos. Estas son:

- Que la actividad de los catalizadores se mantiene constante durante el periodo de las pruebas.
- Que las ecuaciones que representan la cinética de las reacciones en estado estacionario pueden ser usadas en estado transitorio.
- Que las reacciones intermedias de óxido reducción en el catalizador (CeO_2 y Rh) pueden ser ignoradas, y que por lo tanto las reacciones se simularan con cinética simple de primer o segundo orden.

El tercer grupo de suposiciones lo constituyen aquellas que varían entre diferentes autores. Se mencionan solo las consideradas en este modelo, estas son:

- Que se ignora el efecto de transferencia de calor por radiación
- Que el aglomerado de hidrocarburos que llega al convertidor pueden ser representados por un solo compuesto (lumped specie).
- Que será suficiente la consideración de un máximo de cuatro reacciones para describir el funcionamiento de un convertidor
- Que los efectos hidrodinámicos de entrada del flujo gaseoso son despreciables.

Además de lo anterior, se hacen algunas simplificaciones ya estándares: por ejemplo, si los canales del monolito son rectangulares, se calcula el radio hidráulico equivalente y se continúa como si fuesen cilíndricos. Otros autores hacen suposiciones más cuestionables; tales como suponer que en la fase gaseosa dentro de un poro del sustrato catalítico no hay resistencia al transporte por efectos de difusión, (1), o que las ecuaciones del modelo pueden ser resueltas aplicando modelos pseudo-estacionarios.

La unidad básica del modelo será un canal del monolito, tal como se muestra en la figura

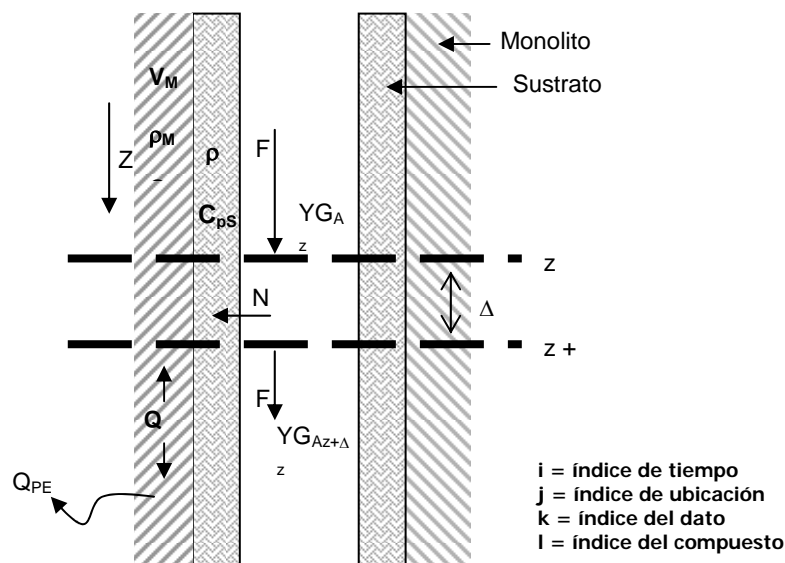


Figura 1 Unidad básica del modelo

La longitud del canal será del orden de unos 10 a 20 cm, el diámetro del orden de 0,1 cm y el espesor del sustrato catalítico del orden de 0,0015 cm. En términos de velocidad espacial se trabajará con velocidades de 3 a 30 seg^{-1} y números de Reynolds de 1.000 a 100.000, lo cual implica que en condiciones extremas el tiempo de residencia de las moléculas en el canal podría ser de tan solo 0,01 segundos, mientras que las difusividades de los gases serían de solo 0,1 cm^2/seg . De aquí, que la mayor parte de los autores a los fines de simplificar sus modelos, integran las ecuaciones bajo la suposición de que el sistema puede ser tratado como pseudo estacionario. Se considera que la velocidad de los cambios en la fase gaseosa será mucho más rápida que la velocidad de los cambios que se puedan generar en el interior del sustrato, donde operaran lentos procesos de difusividad molecular. Sin embargo, se debe tomar en consideración que el calor se generará (al menos a bajas temperaturas) en el sustrato sólido donde deben ocurrir las reacciones y en la fase gaseosa cuando se tengan muy altas temperaturas. Todo lo cual trae como consecuencia que los cálculos asociados a los convertidores catalíticos sean de mayor complejidad que los reactores químicos convencionales de lecho fijo a pesar de la sencillez de su operación.

NA representa en cualquier instante, altura o tiempo, la cantidad de moles que están saliendo de la fase gaseosa y entrando al sustrato, por lo tanto esta es la variable más importante en términos de masa.

Es necesario recordar que el monolito se construye de un material inerte que normalmente será metálico o cerámico cuyos canales se recubrirán con un sustrato poroso de muy poco espesor (del orden de 0,0015 cm). El calor de reacción se generará en el sustrato y migrará por conducción por el monolito y el propio sustrato y por conducción-convección al gas. El monolito puede ser la vía de escape de calor hacia la atmósfera. Además dependiendo del material del monolito (cerámico o metálico), el mismo puede convertirse en medio de mayor o menor importancia para la transferencia de calor. Evidentemente los monolitos metálicos por su alta conductividad térmica tendrán un efecto mucho mayor en el comportamiento del convertidor que sus equivalentes cerámicos.

Ecuaciones básicas del modelo

La descripción completa del sistema requerirá de cuatro balances:

1. Balances de materia en el gas.
2. Balances de materia en el sólido.
3. Balances de calor en el gas.
4. Balances de calor en el sólido.

Un balance completo en el sustrato debería reflejar la acumulación-desacumulación de materia en el mismo. Sin embargo, al término se desestima en razón al pequeño volumen de sustrato, a la alta temperatura y baja presión lo cual hace que la adsorción sea muy baja. Esto es una condición pseudo estacionaria que es aplicada por los modeladores, es muy importante notar que para resolver el sistema de ecuaciones, será necesario considerar que para que se concrete la reacción, el componente que circula con la masa de gas de escape, debe acercarse a la pared del canal (sustrato) por medio de mecanismos de convección, luego deberá "viajar" hasta el sitio activo por mecanismos difusionales (difusión en la fase gaseosa y difusión por migración sobre la fase sólida), deberá ser absorbido por la fase sólida y luego reaccionar. Según Costa, (2), la difusión por migración sobre la fase sólida puede ser hasta unas cinco veces mayor que la difusión en la fase gaseosa. Del punto de vista del proceso podemos afirmar que para una molécula reaccionar deberá vencer tres resistencias en serie, estas son:

- a) La resistencia convectiva, o sea, pasar de la masa promedio de gas que fluye por el canal a la interfase gas-sólido para ubicarse en la boca del poro.
- b) La resistencia difusiva, o sea, viajar por el sistema de macro y micro poros del sustrato por mecanismos difusivos.
- c) La resistencia al pase del estado gaseoso al estado sólido, o sea, el proceso de adsorción.

La solución del modelo deberá calcular las concentraciones de los diversos componentes a lo largo del tiempo y las temperaturas correspondientes al gas y al sustrato-monolito. Es de notar, que en la práctica solo podrán medirse con alguna precisión las concentraciones y temperaturas de salida y con cierta precisión las temperaturas del monolito, sin embargo las mediciones que se realicen a la salida serán las que al final determinen la validez del modelo.

Es de notar que en estas ecuaciones se conjugan los distintos parámetros que determinan la operación del convertidor catalítico, a altas temperaturas la velocidad de reacción será alta y controlarán los fenómenos de transporte de material. A bajas temperaturas, la velocidad de reacción será muy baja y controlarán los efectos cinéticos.

Resultados: Las ecuaciones fundamentales del modelo matemático están dadas por las ecuaciones que representan los balances de masa y energía de un canal del convertidor catalítico. Debemos recordar que a los fines de hacer integrables estas ecuaciones se realizó un cambio de variable. Donde el valor del coeficiente de z es del orden de 1×10^{-5} , y el máximo valor de z unos veinte centímetros (20 cm). Por ello solo afecta la cuarta parte o quinta cifra decimal. Su influencia en el valor de t es insignificante, por lo cual se puede despreciar.

Para cumplir el objetivo de este trabajo de formular de un modelo matemático que permita el despeje de valores de las constantes cinéticas, de las sustancias involucradas en las reacciones de oxidación-reducción catalítica, que se producen en un convertidor catalítico de tres vías, el modelo formulado se programó en lenguaje Fortran, versión Visual Fortran. Este programa se utiliza por ser muy versátil, ya que permite una rápida y mejor compilación a razón de ser un traductor de modelos matemáticos, otorgando mayor confiabilidad en la exactitud de los cálculos realizados.

El programa cuenta con una interface gráfica que muestra los resultados obtenidos de una manera clara y ordenada. Esta interface fue desarrollada en Visual Basic 6.0.

Para los fines demostrativos buscados, los datos presentados por Siemund y colaboradores (1), se tomaron como si el único contaminante presente fuese el propeno, debido a que de acuerdo con la literatura el propeno tiene la composición perfecta que cuadra con los gases de salida. Estos datos fueron alimentados al programa. La simulación se realizó con los datos del trabajo presentado por Siemund.

Los valores obtenidos para las constantes cinéticas de la ecuación de Arrhenius, empleada como modelo básico para describir el comportamiento de las reacciones fueron $KRA = 4,93 \times 10^{11}$ gmol / seg cm^3 y $HRA = 16.895,54$ cal gmol / R, estos valores están en línea con las constantes cinéticas obtenidas por otros autores (3,4).

Este resultado es muy interesante ya que demuestra que las soluciones matemáticas pseudo estacionarias empleadas por la mayoría de los autores, y sobre las cuales se han expresado dudas, arrojan resultados correctos; ya que el efecto de esas aproximaciones en los resultados, es despreciable.

Así mismo, se debe notar que es necesario inicializar los valores de las constantes cinéticas con pares de valores que puedan describir el encendido (ligthoff) dentro del rango de temperatura especificado. Si se inicializa el cálculo con valores de los parámetros cinéticos que generen valores fuera de los rangos lógicos, se produce divergencia. Esto, sin embargo no es una limitación mayor ya que si se escoge un valor para la energía de activación puede ir variando en múltiplos de diez el valor del coeficiente, hasta que el programa comience a mover los coeficientes hacia el valor óptimo.

Con los mismos datos y estas constantes cinéticas obtenidas, el simulador construye una grafica, donde se comparan los perfiles de concentración calculados a lo largo del monolito en función del tiempo, se puede observar que con el porcentaje remanente de propeno, a tiempos muy cortos, el catalizador no ha tenido suficiente tiempo de calentamiento y la reacción es muy lenta, por lo tanto no hay conversión del contaminante. A medida que aumenta el tiempo el catalizador empieza a calentarse debido a la temperatura de los gases del escape y el contaminante comienza a reaccionar. Como la reacción que ocurre es exotérmica el catalizador alcanza la temperatura apropiada para la conversión hasta que a los 20 segundos se observa la casi totalidad de la conversión del propeno.

Para la validación de los parámetros cinéticos encontrados con los datos del primer experimento se calcularon los resultados correspondientes al segundo juego de datos aportados por Siemund(1), obteniéndose una corroboración exitosa al compararlos con los datos de salida de este autor. Y también se construye la grafica donde se muestra como se desplazan los perfiles de temperatura a medida de que se desplaza el frente calórico de ignición, observándose, al igual que en el experimento anterior donde el catalizador necesita un tiempo de calentamiento para lograr convertir el propeno. Pero que una vez que el catalizador alcanza la temperatura de reacción la conversión es casi completa.

Al comparar punto a punto el perfil de temperatura reportado en la bibliografía y los resultados que aporta el programa se obtienen las desviaciones para cada uno de los casos tratados, se encontró que el promedio de las desviaciones fue de 1,15 % para la simulación y de 0,62 % para la validación.

Una vez encontrados los parámetros cinéticos, el modelo permite variar otros parámetros tales como, flujo, concentraciones o temperaturas y determinar el efecto de los mismos en la conversión y en los perfiles de temperatura a lo largo del monolito, podemos notar que se incrementará la velocidad de calentamiento de la alimentación, la curva de temperaturas de entrada se desplazarán hacia la izquierda y la temperatura de salida de gases del monolito también se desplazaría tendiendo a acercarse a la temperatura de los gases de entrada al monolito. En cambio si se aumenta la concentración de hidrocarburo la parte inicial de la curva de calentamiento (temperatura de salida) sería la misma, mientras que la parte asintótica de la curva mostrará temperaturas mayores, ya que las mismas son dependientes de la cantidad de calorías que genera la combustión.

Los resultados indicados arriba demuestran que el modelo logra un ajuste muy bueno a los parámetros cinéticos y con excelente reproducibilidad dentro de los supuestos del modelo. Se debe notar que por la naturaleza de las ecuaciones empleadas, es decir, una rutina basada en el principio de ajuste empleando la técnica de mínimos cuadrados, en la cual en lugar de trabajar directamente con los valores experimentales y sus derivadas de primer orden, se trabaja con derivadas de primer y de segundo orden, la convergencia es más lenta que en el caso en el cual se pueda trabajar con el valor real y la primera derivada.

El modelo permite un cálculo muy rápido (unos 3 a 4 minutos) en una computadora IBM Pentium IV, 256 Kb de memoria RAM. Además permite que se consideren para fines de cálculo la existencia de múltiples componentes. Si se emplea el modelo en su versión de despeje de constantes será necesario conocer las constantes cinéticas de todos menos uno de los componentes (al cual se le calcularán las constantes), pero para fines de predicción se pueden considerar mezclas sin límite de componentes (siempre que se conozcan las constantes cinéticas de cada uno de los componentes de la mezcla). De aquí que la condición ideal es ir determinando los parámetros de los compuestos uno a uno.

El modelo permite también considerar cinéticas distintas a primer orden y realizar cambios en las ecuaciones para el cálculo de las propiedades de los materiales con gran facilidad.

Conclusiones:

El modelo presentado logra simular satisfactoriamente el comportamiento de los convertidores catalíticos automotores.

El efecto de la temperatura en los valores de las propiedades termofísicas es muy importantes dados los drásticos cambios de temperatura que se producen en el convertidor.

La rutina matemática empleada, combinación de mínimos cuadrados con la formulación de Newton, para la búsqueda de convergencia es confiable y logra alta reproducibilidad independientemente de la dirección de la aproximación de las iteraciones (ya sea de mayor a menor o de menor a mayor).

La simulación obtenida arrojó excelentes resultados en concordancia con las obtenidas por otros autores. Los valores obtenidos para los parámetros cinéticos de la ecuación de Arrhenius son de órdenes de magnitud similares y en general se obtienen desviaciones de menos de dos por ciento en relación a los datos experimentales.

Bibliografía:

1. Siemund, S., Schweich, D. (1996) "Three way monolithic converter: Simulation versus experiments." Chem. Eng. Sci. Vol. 51, No 15, 3709.
2. Costa, Calleja, G. y Domingo, F. (1985) "Adsorption of gaseous hydrocarbon on activated carbon: Characteristic kinetic curve." AIChE Journal, Vol. 31, 982.
3. Oh, S.H. y Cavendish, J.C. (1985) "Mathematical modeling of catalytic converted lighthoff. Part II: Model verification by engine-D nanometer experiments.", AIChE Journal, Vol. 31, 935.
4. Heyes, R.E. y Kolaczowski, S.T. (1994) "Mass and heat transfer effects in catalytic monolith reactors." Chem. Eng. Science, Vol. 49,