

## TRATAMIENTO DE EMISIONES DE MOTORES DIÉSEL POR PLASMA FUERA DE EQUILIBRIO

Marquidia PACHECO PACHECO<sup>1\*</sup>, Alfredo SANTANA DÍAZ<sup>2</sup>, Joel PACHECO SOTELO<sup>1</sup>, Ricardo VALDIVIA BARRIENTOS<sup>1</sup>, Benoîte LEFORT<sup>3</sup>, Luis LE MOYNE<sup>3</sup>, César ZAMILPA<sup>3</sup>, Moisés GARCÍA RAMÍREZ<sup>1</sup> y Nadia ESTRADA MARTÍNEZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México

<sup>2</sup> Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México

<sup>3</sup> Institut Supérieur de l'Automobile et des Transports, Francia

\*Autor responsable; marquidia.pacheco@inin.gob.mx

*(Recibido mayo 2012, aceptado enero 2013)*

Palabras clave: emisiones tóxicas, motores diésel, simulación, tratamiento plasma

### RESUMEN

Actualmente, se construyen nuevos modelos de automoviles con motores diésel para reducir las emisiones del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>); sin embargo dichos motores emiten altas concentraciones de material particulado (MP) y de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). El presente trabajo expone el empleo de la tecnología de plasma fuera de equilibrio enfocado a la resolución de la problemática descrita anteriormente. Con base en experimentaciones y simulaciones previas, se propone un mecanismo químico de la degradación de los compuestos emitidos por un motor diésel, en el que destaca la rápida disminución del MP y de los NO<sub>x</sub> en presencia del plasma.

Key words: toxic emissions, diesel motor, model, plasma treatment

### ABSTRACT

Nowadays, diesel engines are greatly developed in automobiles allowing the reductions of carbon dioxide emissions (CO<sub>2</sub>); however high emissions of particulate matter (MP) and nitric oxides (NO<sub>x</sub>) still remain. A technology based on non-thermal plasma to diminish toxic emissions is exposed in this work. From previous experimental and simulation results, a chemical mechanism is proposed showing a rapidly diminution of MP and NO<sub>x</sub>, in presence of plasma.

---

### INTRODUCCIÓN

En Europa más del 20 % del gas de efecto invernadero CO<sub>2</sub>, es emitido por automóviles. Para disminuir estas emisiones, la Comisión Europea propuso una legislación que contempla la disminución del CO<sub>2</sub>

emitido por dichas fuentes a un valor de 120 g/km de aquí al año 2012 (EC 2007).

Es por lo anterior que la industria automotriz se ha enfocado a la creación de tecnología que permita la disminución de CO<sub>2</sub>. Al momento se han logrado buenos resultados en la mitigación de la emisión del

CO<sub>2</sub> en el consumo de combustible y, en el caso de automóviles híbridos, se tienen además reducciones de hasta 25 % en el gasto energético. Sin embargo las mejoras realizadas implican combustiones en exceso de aire lo que genera la formación de MP y de un aumento en las emisiones de NO<sub>x</sub> (Taylor 2008).

Se han desarrollado filtros de partículas (p. ej. Peugeot-Citroën) que pudieran ser la solución a este problema, pues tienen eficiencias de filtración incontestables, sin embargo las técnicas de regeneración de los filtros no son aún las óptimas.

Existen también dispositivos catalíticos de post-tratamiento, que pueden ser catalizadores de tres vías o catalizadores selectivos de reducción que emplean compuestos tóxicos como el amoníaco o el ácido cianúrico. Sin embargo este tipo de catalizadores ve disminuida su eficiencia cuando hay exceso de aire y en presencia del azufre, por lo que no son muy recomendables en motores diésel (Farrauto y Heck 1999, Shelef y McCabe 2000).

La tecnología plasma evita los problemas descritos anteriormente ya que el plasma fuera de equilibrio es responsable de la formación de radicales clave para la degradación de NO<sub>x</sub> (Pacheco *et al.* 2007, Moreno 2008) y de material particulado (Dan *et al.* 2005, Yao *et al.* 2006, Okubo *et al.* 2007). En el caso de un plasma térmico se requiere de energías mayores para su formación y no se generan radicales libres, se obtienen en su mayoría especies ionizadas, por lo que es recomendado el uso de plasmas fuera de equilibrio.

El objetivo del presente trabajo es el de establecer el mecanismo de reacción de la degradación de gases de motores diésel en presencia de MP, con apoyo de un modelo fisicoquímico de un plasma fuera de equilibrio. Se destaca además el interés de la tecnología de plasma fuera de equilibrio para aplicaciones de descontaminación de gases tóxicos.

## METODOLOGÍA

Para el desarrollo del modelo se han formulado las siguientes hipótesis y consideraciones:

- Se considera un plasma homogéneo, no hay gradientes de presión, densidad de especies o temperatura (Eichwald *et al.* 2002).
- Las primeras reacciones se llevan a cabo en  $1 \times 10^{-9}$  s, considerando los coeficientes de reacción de un campo eléctrico reducido alto de 600 Townsend (Td), ya que en esta etapa se generan especies reactivas al colisionar los electrones, liberados por el plasma, con los compuestos tóxicos (ver Fig. 1).

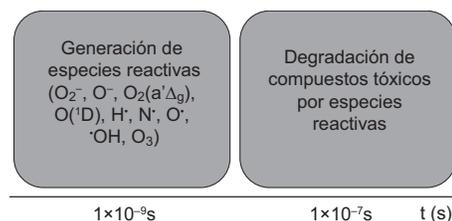


Fig. 1. Degradación de compuestos tóxicos por plasma fuera de equilibrio

- Después de  $1 \times 10^{-8}$  s se degradan los gases tóxicos al reaccionar con las diferentes especies formadas en el plasma, se consideran los coeficientes de reacción a un campo eléctrico reducido constante de 40 Td (Kim *et al.* 2003) (ver Fig. 1).

Cabe mencionar que la formación de radicales es casi continua, como puede observarse en la figura 2, ya que el tiempo entre dos pulsos de la descarga de plasma (5 ns) es menor que el tiempo de vida de radicales ( $\approx 100$  ns) y que del tiempo de decaimiento de los radicales ( $\approx 200$  ns).

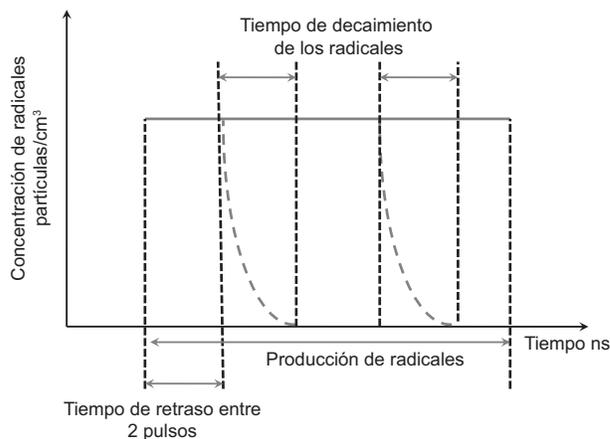
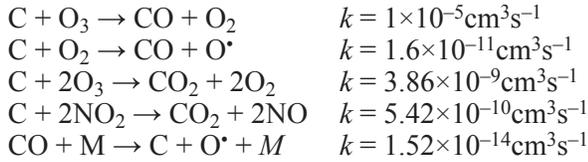


Fig. 2. Tiempo de decaimiento y de producción de radicales mayor al tiempo entre pulsos (unidades arbitrarias)

- Se toman en cuenta 93 reacciones químicas y 33 especies ( $e^-$ , O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>2-</sup>(a'Ag), O(1D), O<sub>2</sub><sup>+</sup>, H<sup>-</sup>, H<sup>+</sup>, N<sup>-</sup>, N<sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, OH, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>(A<sub>3</sub>Σ<sup>+</sup>), HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, SO, HSO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>3</sub>, HCO<sub>2</sub>, C, O<sup>-</sup>).

Las reacciones con los respectivos coeficientes de reacción pueden encontrarse en (Moreno *et al.* 2007, Moreno 2008), dichos coeficientes son en función del campo eléctrico reducido, en este caso se calcularon a 600 Td por ser el campo eléctrico al cual se trabaja con los reactores existentes en el laboratorio. Cabe destacar que se considera además al CO<sub>2</sub> y reacciones heterogéneas que implican la participación del MP.

A continuación se presentan las reacciones adicionales (Dorthe *et al.* 1991, Kamm *et al.* 2004) más representativas y que involucran al MP constituido por moléculas de carbono (C).



Donde *M* es un tercer cuerpo; en este caso podría ser, por ejemplo, el N<sub>2</sub> y *k* es el coeficiente de reacción a las condiciones de operación del plasma.

La composición empleada en el modelo (ver **cuadro I**) es característica de la emisión de un motor diésel (Kašpar *et al.* 2003). Se hicieron mediciones de temperatura en un motor Honda GX360, por lo que la temperatura a la salida del escape fue considerada en el modelo a 200 °C.

**CUADRO I.** COMPOSICIÓN DE LA EMISIÓN DE GASES BALANCEADOS EN NITROGENO DE MOTORES DIÉSEL

Productos de combustión incompleta base diésel	Concentración
O <sub>2</sub>	10-15%v.v
CO <sub>2</sub>	7%v.v
CO	300-1200ppm
H <sub>2</sub> O	1.4-7%
NO <sub>x</sub>	350-1000ppm
SO <sub>x</sub>	10-100ppm
MP	65mg/m <sup>3</sup>

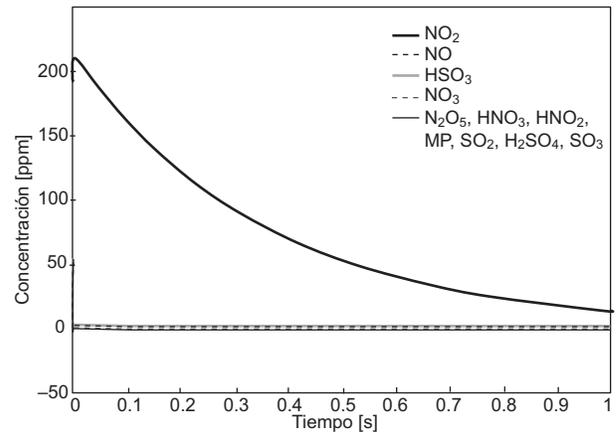
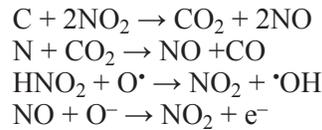
**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los resultados del modelo descrito en la sección anterior se representan en la **figura 3**. En general se observa una degradación casi completa de los compuestos a tiempos inferiores a 1s, siendo el NO<sub>2</sub> el que, relativamente, tarda más en descomponerse.

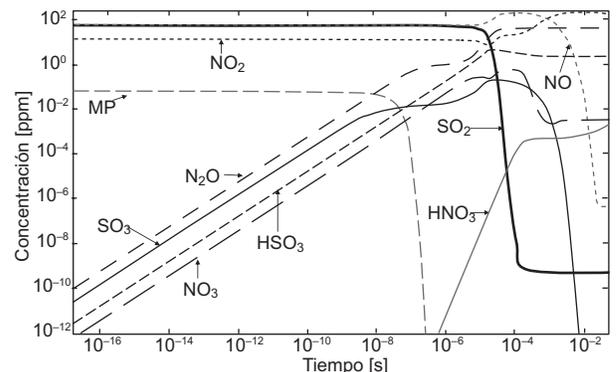
Con la finalidad de ver la evolución de las especies detalladamente, en la **figura 4** se muestran los resultados a escalas logarítmicas. A tiempos inferiores a 1 × 10<sup>-2</sup> s, se puede observar el aumento de especies, como el NO, HSO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y SO<sub>3</sub>. Esto debido a que el SO<sub>2</sub> formado durante la combustión es oxidado a SO<sub>3</sub> y a HSO<sub>3</sub> respectivamente, al reaccionar con el OH<sup>•</sup> y O<sup>•</sup> (Mok y Ham 1998). La disminución posterior del SO<sub>3</sub> y del HSO<sub>3</sub> se explica por su respectiva reacción con H<sub>2</sub>O y con radicales OH<sup>•</sup>, generando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En cuanto a la formación de NO por reducción del NO<sub>2</sub>, esta ocurre con radicales O<sup>•</sup> y N<sup>•</sup> principalmente. El NO reaccionará posteriormente con radicales N<sup>•</sup> y oxígeno excitado (O<sup>1</sup>D) para formar N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> respectivamente. El NO<sub>3</sub><sup>•</sup> y N<sub>2</sub>O se forman al reaccionar respectivamente con O<sup>•</sup> y N<sup>•</sup>. La concentración de N<sub>2</sub>O disminuirá debido a su interacción con O<sup>1</sup>D la cual llevará a la formación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. El NO<sub>3</sub><sup>•</sup> reacciona con NO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O para formar HNO<sub>3</sub> (Moreno 2008).

A partir de las **figuras 3 y 4** se puede decir que la degradación del NO<sub>2</sub> es la más lenta debido a la formación continua de NO y a su posterior oxidación por el O<sup>-</sup>, de acuerdo con las reacciones siguientes que se caracterizan por tener coeficientes relativamente importantes (≈ 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>):



**Fig. 3.** Evolución de la concentración de compuestos durante el tratamiento con plasma



**Fig. 4.** Evolución de la concentración de compuestos durante el tratamiento con plasma (escala log)

El MP, en particular, es tratado casi en su totalidad a tiempos muy cortos (del orden de  $1 \times 10^{-6}$  s). Sin embargo, al haber empleado coeficientes de reacción que fueron calculados considerando partículas de C perfectamente esféricas con diámetros similares ( $R_0 = 3.5$  nm) (Kamm *et al.* 2004), deberán efectuarse estudios más detallados, debido a que los coeficientes dependen, entre otras características, del diámetro y tamaño de las partículas, como puede apreciarse en el trabajo de (Lur'e y Mikhno 1997) en donde se reportan coeficientes de reacción del orden de  $1 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$  menores a los aquí reportados debido a la consideración de partículas de mayor diámetro (1mm).

## CONCLUSIONES

A partir de los resultados de la simulación aquí planteada se observa que la degradación de contaminantes característicos en las emisiones de motores diésel se puede llevar a cabo eficientemente con un reactor de plasma fuera de equilibrio. Lo anterior mediante la reacción de los NO<sub>x</sub> con radicales O<sup>•</sup> y N<sup>•</sup>, mientras que el MP se degrada principalmente con el ozono. Estudios posteriores que impliquen la correlación de los resultados obtenidos en el modelo con resultados experimentales, específicamente para el MP, del cual no se tienen datos, deberán de ser efectuados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo y soporte técnico de M. Durán, F. Ramos, M. Hidalgo, M. Garduño, J. Portillo, J. Silva, G. Soria, M. García, M. Ibáñez, A. Salazar, G. Jiménez, la Beca L'Oréal-UNESCO-AMC 2009 para las mujeres en la Ciencia así como al apoyo COMECyT-126936.

## REFERENCIAS

- Dan Y., Dengshan G., Gang Y., Xianglin S. y Fan G. (2005). An investigation of the treatment of particulate matter from gasoline engine exhaust using non-thermal plasma. *J. Hazard. Mat.* 127, 149-155.
- Dorthe G., Caubet P., Vias T., Barrere B. y Marchais J. (1991). Fast flow studies of atomic carbon kinetics at room temperature. *J. Phys. Chem.* 95, 5109-5116.
- Eichwald O., Guntoro N. A., Yousfi M. y Benhenni M. (2002). Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NO<sub>x</sub> removal in an air corona discharge. *J. Phys D: Applied Physics.* 35, 439-450.
- EC (2007). COM-2007-19. Results of the review of the Community Strategy to reduce CO<sub>2</sub> emissions from passenger cars and light-commercial vehicles. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament. Commission of the European Communities. Brussels, Bélgica. 11 pp.
- Farrauto R. y Heck R. (1999). Catalytic Converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today.* 51, 351-360.
- Kašpar J., Fornasiero P. y Hickey N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. *Catalysis Today.* 77, 419-449.
- Kamm S., Saathoff H., Naumann K., Möhler O. y Schurath U. (2004). Gasification of a soot aerosol by O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub>: Temperature dependence of the reaction probability. *Combustion and Flame.* 138, 353-361.
- Kim Y., Hong S H., Cha M. S., Song H. Y. y Kim S. J. (2003). Measurements of Electron Energy by Emission Spectroscopy in Pulsed Corona and Dielectric Barrier Discharge. *J. Adv. Oxidation Tech.* 6, 17-22.
- Lur'e B. y Mikhno A. (1997). Interaction of NO<sub>2</sub> with soot. *Kinet. Catal.* 38, 490-497.
- Mok Y. S. y Ham S. W. (1998). Conversion of NO to NO<sub>2</sub> in air by a pulsed corona discharge process. *Chem. Engin. Science.* 53, 1667-1678.
- Moreno H., Pacheco M., Pacheco J., Torres C. y Díaz J. (2007). Modeling and experimental study on nitric oxide removal using DBD-Corona discharge. *IEEE Trans Plasma Sci.* 35, 1533-1540.
- Moreno Saavedra H. (2008). Degradación de gases tóxicos, NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, mediante la tecnología DBD-Corona, Tesis de doctorado. Doctorado en Ciencias en Ingeniería Ambiental. Instituto Tecnológico de Toluca, Toluca México, 102 pp.
- Okubo M., Arita N., Kuroki T. y Yamamoto T. (2007). Carbon particulate matter incineration in diesel emissions using indirect nonthermal plasma processing. *Thin Solid Films.* 515, 4289-4295.
- Pacheco M., Pacheco J., Moreno H., Mercado A., Diaz J. y Yousfi M. (2007). DBD-Corona discharge for degradation of toxic gases. *Plasma Science and Tech.* 9, 682-685.
- Shelef F. y McCabe R. (2000). Twenty-five years after introduction of automotive catalysts: What next?. *Catalysis Today.* 62, 35-50.
- Taylor A. (2008). Science review of internal combustion engines. *Energy Police.* 36, 4657-4667.
- Yao S., Fushimi C., Madokoro K. y Yamada K. (2006). Uneven Dielectric Barrier Discharge Reactors for Diesel Particulate Matter Removal. *Plasma Chem Plasma Process.* 26, 481-493.