



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS**

**POSGRADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**TESIS**

**“DESARROLLO DE UN SISTEMA DE COMBUSTIÓN MOTOR CON  
CONTROL AUTOMÁTICO DINÁMICO PARA MEZCLAS DE  
COMBUSTIBLES DIÉSEL-BIODIÉSEL”**

**Presenta:**

**M.C. JUAN ANGEL FLORES MÁRQUEZ**

**Para obtener el Grado de**

**Doctor en Ciencias Químicas**

**DIRECTORES DE TESIS:**

**DRA. MARÍA GRISELDA CORRO HERNÁNDEZ**

**DR. FRANCISCO MANUEL PACHECO AGUIRRE**

**H. Puebla de Zaragoza. Octubre 2019**



**A QUIEN CORRESPONDA:**

Por este conducto la Comisión Revisora formada por el Dr. Geolar Fetter, Dr. Fortino Bañuelos Romero, Dra. Esmeralda Vidal Robles, Dr. Miguel Ángel García Alvarado y la Dra. Nelly Ramírez Corona, informan haber leído y aprobado para su impresión, la tesis denominada “DESARROLLO DE UN SISTEMA DE COMBUSTIÓN MOTOR CON CONTROL AUTOMÁTICO DINÁMICO PARA MEZCLAS DE COMBUSTIBLES DIESEL BIODIESEL”, que presenta el alumno **M.C. Juan Angel Flores Márquez** para obtener el grado de Doctorado en Ciencias Químicas.

Se extiende la presente a los veintitrés días del mes de septiembre del año dos mil diecinueve.

**ATENTAMENTE**

Dr. Geolar Fetter

Dr. Fortino Bañuelos Romero

Dra. Esmeralda Vidal Robles

Dr. Miguel Ángel García Alvarado

Dra. Nelly Ramírez Corona

## **Agradecimientos**

A través de estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a las instituciones que han hecho posible la realización del trabajo presentado en esta tesis, por la ayuda económica brindada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) y a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). Gracias por la ayuda y confianza en mi depositada.

# Índice general

<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>vii</b>
<b>Índice de Tablas .....</b>	<b>ix</b>
<b>Lista de símbolos y abreviaturas.....</b>	<b>x</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>14</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>15</b>
<b>Planteamiento del problema .....</b>	<b>16</b>
<b>Justificación.....</b>	<b>18</b>
<b>Hipótesis .....</b>	<b>19</b>
Primera hipótesis.....	19
Segunda hipótesis.....	20
<b>Objetivos.....</b>	<b>21</b>
Objetivo General.....	21
Objetivos Específicos.....	21
<b>Generalidades y antecedentes.....</b>	<b>22</b>
1.1. Diseño .....	22
1.2. Componentes principales del sistema motor.....	23
1.3. Heurísticas de diseño .....	26
1.4. Motor Diésel o motor de encendido por compresión (MEC) .....	26
1.4.1. Combustible en motores Diésel .....	26
1.5. Ciclo termodinámico Diésel .....	27
1.6. Principales sistemas de marcha y paro en motores Diésel.....	28
1.6.1 Funcionamiento del sistema de marcha en Diésel .....	29
1.6.2. Funcionamiento del sistema de paro en motores Diésel.....	29
1.7 Principales configuraciones del motor diésel .....	31
1.8. Inyección dinámica y control del motor .....	32
1.9. Sistema de enfriamiento en los sistemas de combustión motor.....	33
1.10. Principales sistemas de control de procesos .....	34

1.11. Formulación o mezclas diésel-biodiésel .....	35
1.12. Gases de combustión.....	35
1.12.1. Temperaturas de los gases de combustión .....	35
1.12.2. Catalizadores en postcombustión.....	36
1.13. Cronología del motor diésel.....	36
1.14. Estado actual de los motores diésel .....	37
<b>Síntesis de antecedentes.....</b>	<b>39</b>
<b>Metodología.....</b>	<b>41</b>
2.1. Diseño de los sistemas y componentes en software CAD basados en heurísticas.....	42
2.2. Desarrollo del sistema de marcha y paro .....	47
2.3. Desarrollo de la inyección dinámica y control del motor .....	52
2.3.1. Adquisición de datos para efectuar el análisis vibracional (estadístico).....	58
2.3.2. Procesamiento de los datos y análisis estadístico .....	60
2.4. Desarrollo del sistema de enfriamiento.....	60
2.5. Preparación de las diferentes formulaciones de combustibles y análisis de los gases de combustión .....	61
2.6. Diseño y construcción del sistema catalítico para la eliminación de contaminantes generados por el motor construido.....	61
2.6.1. Preparación del catalizador 3% Ag/Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	61
2.7. Determinación de la posible evolución de la naturaleza de los contaminantes generados por el motor, en función de los sistemas de marcha y paro, de inyección dinámica y de enfriamiento investigados en esta tesis.....	63
2.7.1. Generación del material particulado .....	63
2.7.2. Caracterización del material particulado .....	64
2.7.3. Oxidación del hollín mediante oxidación térmica programada (OTP) .....	65
<b>Resultados.....</b>	<b>67</b>
3.1. Diseño de los sistemas y componentes en software CAD basado en heurísticas .....	67
3.2. Desarrollo del sistema de marcha y paro .....	79
3.3. Desarrollo de la inyección dinámica y control del motor .....	80
3.4. Desarrollo del sistema de enfriamiento.....	84
3.5. Preparación de las diferentes formulaciones de combustibles y análisis gases de combustión.....	84

3.6. Diseño y construcción de un sistema catalítico para la eliminación de contaminantes generados por el motor construido.....	85
3.6.1. Caracterización del catalizador .....	85
3.7. Determinación de la posible evolución de la naturaleza de los contaminantes generados por el motor en función de los sistemas de marcha y paro, de inyección dinámica y de enfriamiento investigados en esta tesis.....	89
3.7.1 Caracterización de los hollines B (0), B (50) y B (100) .....	89
3.7.2 Oxidación catalítica del material particulado .....	95
<b>Conclusiones.....</b>	<b>104</b>
<b>Bibliografía.....</b>	<b>107</b>
<b>Anexos.....</b>	<b>116</b>
Anexo 1. Preparación del biodiésel .....	116
Anexo 2. Publicaciones.....	118

## Índice de Figuras

Figura 1.- Componentes principales de los motores térmicos.....	25
Figura 2.- Dispositivo de paro mecánico en motores diésel.....	30
Figura 3.- Principales configuraciones de los motores diésel. ....	31
Figura 4.- Desarrollo de los objetivos del presente trabajo. ....	42
Figura 5.- Metodología empleada para el diseño de los sistemas y componentes en software CAD basados en heurísticas. ....	43
Figura 6.- Etapas correspondientes al uso de heurísticas en el diseño del motor.....	44
Figura 7.- Metodología para el desarrollo del sistema de marcha y paro.....	48
Figura 8.- Típico de selección del motor de arranque para motores diésel (Bosch., 2000). 49	
Figura 9.- Componentes principales que conforman el sistema de marcha y paro. ....	52
Figura 10.- Metodología para el desarrollo de la inyección dinámica del motor.....	53
Figura 11.- Sistema para la inyección dinámica del motor. ....	54
Figura 12.- Eficiencia de filtrado requerida en sistemas de bombeo diésel (Bosch, 2011)..	55
Figura 13.- Arreglo propuesto para el sistema de control automático del motor. 1.- Servomotor, 2.-Bomba de combustible, 3) Inyector. ....	56
Figura 15.- Configuración del sistema de combustión motor empleado.....	58
Figura 16.- Metodología de adquisición de datos para efectuar el análisis vibracional del motor.....	58
Figura 17.- Diagrama esquemático del sistema utilizado para monitorear la combustión de material particulado catalizada por un proceso de 3% de Ag/CeO <sub>2</sub> .....	63
Figura 18.- Ciclo de oxidación del material particulado. ....	66
Figura 19.- Principales sistemas y componentes del motor diésel. ....	67
Figura 20.- Componentes del sistema de combustión motor diésel en CAD. ....	70
Figura 21.- Interfaz del programa realizado para el cálculo de las dimensiones de los componentes principales del motor. ....	71
Figura 22.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo de la camisa. ....	74
Figura 23.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo del pistón.....	75
Figura 24.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo del cigüeñal.....	76
Figura 25.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo de la biela.....	77
Figura 26.- Sistema de combustión motor desarrollado en el presente trabajo, a) vista frontal sin tapa, b) vista posterior: I) tanque de combustible II) filtro de aire y III) escape del motor .....	78
Figura 27.- Software desarrollado para la comunicación con el sistema de combustión motor. ....	79
Figura 28.- Motor de arranque seleccionado para el sistema de combustión motor. ....	80

Figura 29.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (0) en la vibración en el sistema motor.....	81
Figura 30.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (50) en la vibración en el sistema motor.....	81
Figura 31.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (100) en la vibración en el sistema motor.....	82
Figura 32.- Sistema de control desarrollado en el presente trabajo.....	82
Figura 33.- Sistema de enfriamiento de convección forzada acoplado al volante de inercia del motor desarrollado.....	84
Figura 34.- Espectros DRX de CeO <sub>2</sub> fresco, 3% Ag/CeO <sub>2</sub> antes y después de los 6 ciclos de oxidación.....	86
Figura 35.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) de la muestra 3%Ag/CeO <sub>2</sub> y de CeO <sub>2</sub> .....	87
Figura 36.- Espectros XPS de alta resolución del catalizador de 3%Ag/CeO <sub>2</sub> fresco y después los ciclos de oxidación.....	88
Figura 37.-Espectros FT-IR de los hollines B (0), B (50) y B (100).....	90
Figura 38.- Imágenes SEM de los diferentes hollines (X 8,500) utilizados en el presente trabajo.....	91
Figura 39.- Espectros de DRX de los hollines B (0), B (50) y B (100).....	93
Figura 40.- Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> de los hollines B (0), B (50) y B (100). .....	93
Figura 41.- Espectros Raman adquiridos para muestras de hollín B (0), B (50) y B (100). 94	94
Figura 42.- Espectro Raman desconvulado de las muestras (a) B0, (b) B50, y (c) B100, utilizado para determinar la contribución relativa de los constituyentes amorfos y cristalinos en los tres hollines. ....	95
Figura 43.- Evolución del CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (0) sobre CeO <sub>2</sub> .....	95
Figura 44.- Evolución del CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (0) sobre 3%Ag/CeO <sub>2</sub> .....	96
Figura 45.- Evolución del CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (50) sobre 3%Ag/CeO <sub>2</sub> .....	96
Figura 46.- Evolución del CO <sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (100) sobre 3%Ag/CeO <sub>2</sub> .....	97

## Índice de Tablas

Tabla 1.- Motores de combustión interna y combustión externa. ....	24
Tabla 2.- Características físicas del combustible Diésel. ....	27
Tabla 3.- Características químicas del combustible Diésel. ....	27
Tabla 4.- Síntesis de antecedentes. ....	39
Tabla 5.- Heurísticas de diseño, Heywool en 1998, Escobar-Calderón et al., en 2008 y Rodríguez et al., en 2008. ....	45
Tabla 6.- Ecuaciones para el diseño de los componentes principales del motor. ....	45
Tabla 7.- Materiales más empleados en máquinas motoras. ....	47
Tabla 8.- Baterías comercialmente disponibles, amperaje, voltaje. ....	50
Tabla 9.- Switchs de arranque en sistemas de combustión motor. ....	51
Tabla 10.- STANDAR A.P.I. 650 y 620 para tanques combustibles. ....	54
Tabla 11.- Ventajas y desventajas de los inyectores mecánicos y electrónicos. ....	56
Tabla 12.- Procedimiento, indicador y mezclas empleadas en las pruebas del análisis vibracional del motor. ....	57
Tabla 13.- Parámetros calculados mediante heurísticas versus reales del motor HSP Vx18. ....	72
Tabla 14.- Dimensiones del motor manufacturado con respecto al diseño generado mediante heurísticas. ....	78
Tabla 15.- Posiciones relativas óptimas versus contaminantes generados a diferentes composiciones. ....	83
Tabla 16.- Posiciones de la válvula de alimentación y su efecto en la temperatura y revoluciones por minuto del motor. ....	83
Tabla 17.- Propiedades físicas y químicas del biodiésel utilizado para la generación de hollín. ....	85
Tabla 18.- Posición de la energía de enlace de la emisión de Ag 3d <sub>5/2</sub> y relaciones atómicas de Ag / Ce en la superficie del catalizador 3%Ag/CeO <sub>2</sub> antes y después de su uso en 6 ciclos de oxidación de hollín. El % de áreas de la señal del componente Ag 3d <sub>5/2</sub> en las muestras (nuevas y usadas) se presentan entre paréntesis. ....	89
Tabla 19.- B (0) hollín, B (50) hollín y B (100) datos de caracterización del hollín. ....	92
Tabla 20.- Áreas bajo la curva de evolución del CO <sub>2</sub> en los diferentes catalizadores durante la oxidación de los materiales particulados. ....	98
Tabla 21.- Temperaturas a las que se inició la oxidación (T <sub>inicial</sub> ); temperaturas cuando la oxidación alcanzó un máximo (T <sub>Max</sub> ) y temperaturas cuando la reacción se completó (T <sub>Final</sub> ) para los catalizadores durante el primer ciclo de oxidación de los diferentes hollines. ....	99
Tabla 22.- Área integrada bajo evolución de CO <sub>2</sub> para 3%Ag/CeO <sub>2</sub> , 3%Ag/ZnO y 3%Ag/SiO <sub>2</sub> durante la oxidación del hollín B (0) (6° ciclo). ....	101

## Lista de símbolos y abreviaturas

### Lista de Símbolos

$A_{A-A}$	área de la sección superficial de la cara superior del piston
$a$	Longitud de la manivela [mm, cm]
$B$	Diámetro del cilindro [mm, cm]
$D$	Distancia entre los contrapesos del cigüeñal [mm, cm]
$db$	Diámetro del pasador o buñón [mm, cm]
$d_{cz}$	diámetro de la cabeza del pistón
$d_f$	diámetros de la falda del pistón
$E$	módulo de elasticidad de la camisa
$e$	distancia desde la superficie de la cabeza del pistón hasta el primer anillo del piston [mm, cm]
$e_c$	espesor del cilindro o camisa [mm, cm]
$H$	Altura del pistón [mm, cm]
$h_f$	altura de la falda del piston
$i$	Número de revoluciones del cigüeñal por cada carrera de potencia por cilindro
$L$	Carrera del pistón [mm, cm]
$L_{czb}$	longitud de la cabeza de la biela
$L_{ea}$	longitud del buje del piston
$l$	Longitud de la biela [mm, cm]
$l_1$	distancia de la mitad del pasador (o bulón) hasta el tope superior del pistón [mm, cm]
$l_2$	distancia de la mitad del pasador hasta el tope inferior del pistón [mm, cm]
<b>M</b>	Par del motor
$m_{cz}$	masa de la cabeza del pistón
$N_{max}$	fuerza mayor normal que actúa sobre la pared del piston
<b>n</b>	Velocidad de rotación del cigüeñal
<b>P</b>	Potencia entregada por el motor
$p_{ap}$	presiones específicas sobre los apoyos en el pistón

$p_{bb}$	presiones específicas sobre el buje de la biela
$P_{gas}$	presión que el gas ejerce sobre el pistón en cada uno de los ángulos de movimiento del cigüeñal
$P_{jgp}$	fuerza de inercia del grupo pistón
$P_j$	fuerza de inercia de la cabeza del pistón
$p_z$	presión de los gases en el cilindro del motor al final del proceso de combustión
$p_{zmax}$	presión máxima de los gases en la superficie del pistón
$R$	Relación entre la longitud de la biela y el radio de manivela [Sin unidades]
$R_{man}$	radio de la manivela
$R_{bs}$	Relación entre el diámetro del cilindro y la carrera del pistón [Sin unidades]
$rc$	Relación de compresión [Sin unidades]
$S$	Espesor de la pared del pistón [mm, cm]
$t_c$	temperaturas de las paredes del cilindro
$t_{cz}$	temperaturas de la cabeza del pistón
$t_f$	temperaturas de la falda del pistón
$Vd$	Volumen desplazado o barrido [ $cm^3$ , $dm^3$ ]
$Vc$	Volumen muerto o volumen de la cámara de combustión. [ $cm^3$ , $dm^3$ ]
$\alpha_c$	coeficiente de dilatación lineal de la camisa
$\alpha_p$	coeficientes de dilatación lineal de los materiales del pistón
$\sigma_c$	esfuerzo permisible a la tracción
$\sigma_T$	tensiones térmicas de la camisa
$\sigma_{\epsilon a}$	esfuerzos totales debidos a la presión de los gases y a la diferencia de temperaturas en las superficies exterior de la camisa
$\sigma_{\epsilon i}$	esfuerzos totales debidos a la presión de los gases y a la diferencia de temperaturas en las superficies interior de la camisa
$\sigma_f$	esfuerzo permisible para los pistones
$\delta_c$	Espesor de la pared de la camisa
$\mu$	coeficiente de Poisson
$\Delta_t$	diferencia de temperaturas

### *Lista de abreviaturas*

A.P.I.	Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
ASTM	Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American Society for Testing and Materials)
BET	Brunauer–Emmett–Teller
B (0)	Diésel puro
B (50)	Diésel que contenía 50% de biodiésel
B (100)	Biodiésel puro
CAD	Diseño asistido por computadora (Computer-Aided Design)
CD	Corriente Directa
CI	Combustión Interna
COM	Comunicación (COMmunication)
DI	Inyección Indirecta
DIN	Norma de la Industria Alemana (Deutsche Industrie Norm)
DRS	Reflectancia Difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy)
ECU	Unidad de Control de Motor (Engine Control Unit)
ECM	Módulo de control del motor (Engine Control Module)
EDX	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (Energy-dispersive X-ray spectroscopy)
FCC	Estructura Cubica centrada en la cara (Face Centered Cubic)
FT-IR	Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (Fourier-Transform InfraRed spectroscopy)
Gef	Consumo específico de combustible
GLP	Gas Licuado del Petróleo
GNC	Gas Natural Comprimido
HC	Hidrocarburos
HMI	Por sus siglas en inglés Human Machine Interface
IC	combustión indirecta
IR	Radiación Infrarroja (Infrared Radiation)

MEC	Motor encendido por compresión
MP	Material particulado
OTP	Oxidación Térmica Programada
PLC`s	Controladores Lógicos Programables
pme	Presión media efectiva
PMI	Punto muerto inferior
PMS	Punto Muerto Superior
Qp	Calor a presión constante
RPM	Revoluciones por minuto
SAE	Sociedad de Ingenieros de Automoción (Society of Automotive Engineers)
SEM	Microscopia Electronica de Barrido (Scanning Electron Microscope)
SI	Sistema internacional
TCD	Detector de termo-conductividad (Thermal Conductivity Detector)
T <sub>escape</sub>	Temperatura del escape
T <sub>motor</sub>	Temperatura del Motor
USB	Bus Universal en Serie (Universal Serial Bus)
XPS	Espectrometría de Fotoelectrones Inducidos por Rayos X (X-Ray Photoelectron Spectrometry)
DRX	Difracción de Rayos X (X-Ray Diffraction)

## Resumen

El sistema de combustión motor o dicho de otro modo, reactor de combustión con pistón desplazable, donde se lleva a cabo una oxidación controlada de una mezcla de hidrocarburos con oxígeno, es uno de los procesos más ampliamente usados en la industria, en aplicaciones tales como: generadores eléctricos, motobombas, maquinaria en general y más comúnmente conocidos en el sector automotriz como fuente impulsora de los automotores en donde la gasolina o el diésel, se emplean usualmente como combustible; sin embargo, debido a la problemática que se ha suscitado en los últimos años a causa de la utilización de estos combustibles de origen mineral (combustibles fósiles) se ha generado la búsqueda de nuevas alternativas sustentables de energía, primordialmente renovables, impulsando el desarrollo del biodiésel (entre otros combustibles) para su utilización casi directa en sistemas automotores como combustible alternativo a los derivados del petróleo. Algunos de los esfuerzos desarrollados en este sentido involucran la obtención de biodiésel a partir de fuentes vegetales no aptas para consumo humano como el caso de la *Jatropha curcas*, que mediante un proceso de catálisis se puede obtener biodiésel [Corro et al., 2010, Corro et al., 2013], y cuya fuente energética para su obtención sustentable podría ser la radiación solar [Corro et al., 2016]; no obstante, se han demostrado algunos inconvenientes con respecto de la tecnología existente y estas nuevas formas o fuentes de combustibles sustentables, como por ejemplo, los motores convencionales diésel al utilizar biodiésel experimenten una pérdida de potencia, debido principalmente al menor poder calorífico de este combustible (de 43,000 y 42,000 kJ/kg para el diésel y el biodiésel respectivamente) [Tsolakis et al., 2007]. Por otro lado, se conoce que su utilización en motores de combustión interna trae problemas de desgaste prematuro y depósitos de coquizado o carbón en el sistema de inyección, múltiple de admisión y cámaras de combustión, resultando un funcionamiento deficiente, lo que contribuye a una mayor emisión de contaminantes [Monyem y Van Gerpen., 2001]. Por consiguiente, es necesario un sistema de combustión motor que se adecue a las necesidades de los nuevos biocombustibles, maximizando los rendimientos energéticos de los mismos; por lo tanto, el objetivo del presente trabajo es, a partir del proceso desarrollado por Corro y colaboradores., 2011, desarrollar un sistema de combustión motor para mezclas combustibles diésel-biodiésel, maximizando su desempeño. La metodología incluye el diseño de los sistemas y componentes, basado en heurísticas de diseño recabadas en diferentes fuentes

bibliográficas, la dinámica de inyección y control del motor, así como preparar las diferentes formulaciones de combustibles, eliminando los gases de combustión mediante un sistema catalítico propuesto.

## **Abstract**

The engine combustion system or otherwise, displaceable piston combustion reactor, where a controlled oxidation of a mixture of hydrocarbons with oxygen is carried out, is one of the most widely used processes in the industry, in applications such as: electric generators, motor pumps, machinery in general and more commonly known in the automotive sector as a driving source of automotive where gasoline or diesel, are usually used as fuel. However, due to the problems that have arisen in recent years due to the use of these fuels of mineral origin (fossil fuels) has generated the search for new sustainable alternatives of energy, primarily renewable, promoting the development of biodiesel (among other fuels) for its almost direct use in automotive systems as an alternative fuel to oil derivatives. Some of the efforts developed in this regard involve obtaining biodiesel from plant sources not suitable for human consumption such as *Jatropha curcas*, which through a catalysis process can obtain biodiesel, and whose energy source for sustainable production it could be solar radiation. However, some disadvantages have been demonstrated with respect to existing technology and these new forms or sources of sustainable fuels, such as, for example, conventional diesel engines when using biodiesel experience a loss of power, due mainly to the lower calorific value of this fuel (of 43,000 and 42,000 kJ/kg for diesel and biodiesel respectively). On the other hand, it is known that its use in internal combustion engines brings problems of premature wear and deposits of coking or coal in the injection system, intake manifold and combustion chambers, resulting in poor operation, which contributes to a greater emission of pollutants. Therefore, it is necessary a motor combustion system that adapts to the needs of the new biofuels, maximizing their energy yields; therefore, the objective of this work will be to apply the process developed by Corro et al., 2011, optimizing the parameters of the process and generating the development of a combustion engine system for diesel-biodiesel fuel mixtures, maximizing their performance.

## Planteamiento del problema

Los motores de combustión interna actuales fueron diseñados especialmente para su funcionamiento con un solo combustible como gasolina o diésel; sin embargo, debido al alto impacto que ha tenido el uso de estos combustibles, su agotamiento y, por ende, el alza en el costo de producción se ha generado la búsqueda de nuevas fuentes de energía renovables. Entre los desarrollos se encuentra el proceso de elaboración de biodiésel para su utilización en sistemas automotores como combustible alternativo a los derivados del petróleo. Dentro del proceso de elaboración del biodiésel, destaca el uso del aceite de *Jatropha curcas* mediante un proceso de catálisis, usando fotocatalizadores, así como la producción de biodiésel a partir de aceites de fritura de desecho y radiación solar como la fuente de calor, lo cual representa una alternativa viable para la obtención de biocombustibles de manera sustentable. No obstante, se ha demostrado que, durante la reacción de oxidación, los ácidos grasos libres del biodiésel presentan inestabilidad, produciendo residuos, los cuales se depositan en inyectores (obstrucción), dando como resultado una combustión incompleta y, por lo tanto, mayor emisión de contaminantes [Hulwan y Joshi., 2011]. En este sentido, para comprender mejor el comportamiento del sistema de combustión motor (usando mezclas de diésel-biodiésel) se han realizado algunos estudios del modelamiento del sistema, logrando la representación matemática del sistema de combustión motor diésel, [Shi et al., 2008, Pourkhesalian et al., 2010], así como la simulación del ciclos termodinámicos del motor para predecir el rendimiento del mismo [Gogoi y Baruah 2010], Chauhan et al., 2012, realizaron la comparación del rendimiento y emisiones de la combustión del biodiésel y otros bioenergéticos en motores diésel. La modelación y simulaciones de los sistemas de combustión motor son herramientas útiles en el diseño de estos, no obstante, se debe desarrollar el sistema de combustión motor, que de manera eficaz adecúe el sistema según las necesidades requeridas (control dinámico), tanto en la inyección del combustible, como en la relación del mismo en el motor, en general. Es por esto que, a partir de los resultados obtenidos por Corro *et al.*, 2011, para la elaboración de biodiésel, e implementando un sistema de combustión motor con control automático dinámico para mezclas combustibles de diésel-biodiésel, es posible crear una tecnología que optimice los rendimientos del biodiésel como combustible alterno y al mismo tiempo emplee biocombustibles elaborados

completamente a partir de desechos domésticos-industriales. Lo cual planteando una opción atractiva a los retos actuales en materia de bioenergéticos.

## **Justificación**

Ante la pérdida de potencia al emplear biodiésel en el sistema de combustión del motor diésel, causada principalmente por el menor poder calorífico del biodiesel, así como el desgaste de los motores de combustión interna y problemas de depósitos en los inyectores, surge la necesidad de desarrollar un sistema de combustión motor, a partir de la caracterización de biodiesel, que cuente con un control automático dinámico para mezclas combustibles de diésel-biodiésel y de un sistema de poscombustión catalítico adecuado para el tratamiento de los gases del escape de este motor.

## **Hipótesis**

Es posible desarrollar un motor, un sistema de inyección de combustible y un sistema catalítico especialmente diseñados para funcionar con mezclas de diésel-biodiésel.

### **Primera hipótesis**

Es posible desarrollar un motor y un sistema de inyección especialmente diseñados para funcionar con mezclas de diésel-biodiésel, tratando el sistema de combustión como un quemador a fuego directo, el cual no dependerá de la pulverización del combustible.

Es posible desarrollar un motor y un sistema de inyección especialmente diseñados para funcionar con mezclas de diésel-biodiésel, modificando en tiempo real (interacción activa en relación con las entradas, salidas y restricciones temporales, para darle un correcto funcionamiento al sistema) la alimentación del combustible al motor.

### **Premisas:**

1. Los estudios anteriores muestran que el sistema de inyección de combustible de un motor diésel ha sido específicamente diseñado para operar con diésel puro debido a la baja viscosidad, tensión superficial y a la baja temperatura de inflamación de este combustible.
2. El biodiésel presenta una viscosidad, una tensión superficial y una temperatura de ignición superiores al diésel.
3. El sistema de inyección normal de los motores diésel puede no funcionar igual con una mezcla diésel/biodiésel, de igual manera los rangos de compresión varían en función de la mezcla empleada.

## **Segunda hipótesis**

Un sistema catalítico formado por plata depositada en soportes a base de óxidos de metales de transición puede llevar a cabo el abatimiento de las emisiones generadas por la combustión de las mezclas diésel/biodiésel en motor.

### **Premisas:**

- 1 Los sistemas catalíticos contruidos de plata depositada en soportes de óxidos de metales de transición han mostrado alta actividad en la eliminación de contaminantes generados por la combustión de diésel.
- 2 El motor que se propone construir en esta investigación utilizará diésel y mezclas diésel/biodiésel para su funcionamiento.
- 3 El biodiésel presenta requerimientos de combustión similares a las condiciones de combustión del diésel (exceso de oxígeno) y genera emisiones de poscombustión similares a las emisiones diésel

# **Objetivos**

## **Objetivo General**

Desarrollar un motor con control automático dinámico para mezclas de combustibles de diésel-biodiésel, así como un sistema catalítico para el tratamiento del material particulado generado durante la combustión de las mezclas combustibles.

## **Objetivos Específicos**

1. Diseñar los sistemas y componentes en software CAD basado en heurísticas, para el desarrollo del motor.
2. Desarrollar el sistema de marcha y paro, que se adecuen al motor desarrollado.
3. Desarrollar la inyección dinámica y control del motor, para el correcto funcionamiento con mezclas diésel-biodiésel.
4. Desarrollar un sistema de enfriamiento, que se adecue al sistema desarrollado.
5. Preparar las diferentes formulaciones de combustibles y analizar gases de combustión.
6. Diseñar y construir un sistema catalítico de eliminación del material particulado generado por el motor construido.
7. Determinar la posible evolución de la naturaleza del material particulado generado por el motor, en función de los sistemas de marcha y paro, de inyección dinámica y de enfriamiento investigados en esta tesis.

# CAPÍTULO I

## Generalidades y antecedentes

Antes de abordar el tema de lleno, se presentan algunas generalidades, de tal manera que el lector pueda estar más familiarizado con el tema, y los términos que se presenten a lo largo del documento sean ya conocidos.

### **1.1. Diseño**

El diseño es la parte conceptual para resolver un sistema o proceso determinado, este permite establecer las características globales y las específicas de cada componente. El diseño se puede dividir en dos grandes categorías, en papel y digital, el diseño en papel emplea herramientas como reglas, compases, lápices, escuadras, cartabón, tiralíneas, rotuladores, papel, lienzo o acetato y el digital; computadora, tableta digitalizadora, entre otros, sin embargo, el empleo de tecnologías digitales se ha favorecido debido a algunas ventajas como:

- Maximización de su Espacio Físico
- Reducción de Costo
- Mayor Seguridad
- Facilidad de movilidad

El diseño digital a su vez se puede clasificar en artístico digital, render y técnico; en el presente trabajo nos enfocaremos en el diseño técnico digital ya que su principal propósito es proporcionar información suficiente para facilitar el análisis del sistema y posibilitar su futura construcción y mantenimiento. El diseño técnico digital se puede dividir de dos maneras, vectorial; el cual se define como una imagen digital formada por objetos geométricos dependientes (segmentos, polígonos, arcos, muros, etc.), cada uno de ellos

definido por atributos matemáticos de forma y de posición; y el Diseño asistido por computadora (CAD, Computer-Aided Design), el cual es el uso de un amplio rango de herramientas computacionales que pueden generar diseños 3D y 2D; dadas las ventajas que ofrece el diseño en software CAD con respecto al vectorial, el diseño de los componentes principales del motor serán diseñados en CAD.

## **1.2. Componentes principales del sistema motor**

Una vez elegido el software a emplear para el diseño de los componentes del sistema, se procede a determinar los componentes principales que lo conforman; sin embargo para determinar dichos componentes del motor (entendiendo por motor a la parte sistemática de una máquina capaz de hacer funcionar el sistema, transformando algún tipo de energía como la eléctrica, de combustibles fósiles, entre otras, en energía mecánica capaz de realizar un trabajo) se analizó la evolución de los motores a través del tiempo, lográndose catalogar en eléctricos y térmicos.

**Motor eléctrico:** El motor eléctrico es un dispositivo que convierte la energía eléctrica en energía mecánica por medio de la acción de los campos magnéticos generados en sus bobinas. Son máquinas eléctricas rotatorias compuestas por un estator y un rotor.

**Motor térmico:** Es un sistema que opera cíclicamente y produce un trabajo mecánico útil a partir de un flujo de calor.

A su vez los motores térmicos se pueden dividir en motores de combustión externa e interna. Definiendo al motor de combustión externa como una máquina que realiza una conversión de energía calórica en energía mecánica mediante un proceso de combustión que se realiza fuera de la máquina y al de combustión interna como una máquina que obtiene energía mecánica directamente de la energía química de un combustible que se oxida dentro de la cámara de combustión; en el presente trabajo se analizarán los motores térmicos de manera general y se seleccionará(n) el(los) motor(es) que cumpla con los requerimientos para el trabajo, tal como lo presenta la Tabla 1.

Tabla 1.- Motores de combustión interna y combustión externa.

Combustión	Máquina o motor que lo emplea
Externa	Máquina de vapor
	Motor de Stirling
Interna	Motor de Gasolina
	Motor de Diésel
	Motor de Gas natural y gas licuado

A continuación, se describirán cada uno de los motores:

**Motor de Stirling:** Es un motor térmico de ciclo cerrado regenerativo con un fluido gaseoso permanente, donde el ciclo cerrado es definido como un sistema termodinámico en el cual el fluido está permanentemente contenido en el sistema, y regenerativo describe el uso de un tipo específico de intercambio de calor y almacenamiento térmico, conocido como el regenerador. Esta inclusión de un regenerador es lo que diferencia a los motores Stirling de otros motores de ciclo cerrado.

**Motor de gasolina:** Es un tipo de motor de combustión interna que utiliza la explosión de un combustible, provocada mediante una chispa, para expandir un gas empujando así un pistón. Hay de dos y de cuatro tiempos. El ciclo termodinámico utilizado es conocido como Ciclo Otto.

**Motor de Diésel:** Es un motor térmico que tiene combustión interna que se produce por la autoignición del combustible debido a altas temperaturas derivadas de la alta relación de compresión que posee, según el principio del ciclo del diésel.

**Motor de Gas Licuado del Petróleo y Gas Natural Comprimido (GLP y GNC):** Operan bajo el mismo principio que el motor de gasolina, e incluso hay motores que pueden operar seleccionando uno u otro combustible, basta con pequeñas modificaciones al motor de gasolina para que este pueda operar con gas.

De los motores anteriormente mencionados se determinaron el mínimo de elementos que representan al sistema, es decir, el sistema descrito con precisión por un pequeño subconjunto de elementos denominados componentes principales (Figura 1)

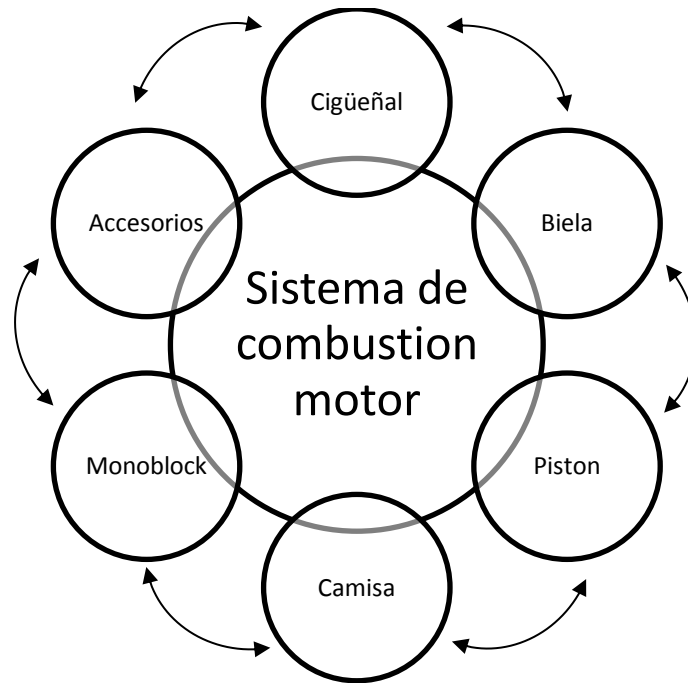


Figura 1.- Componentes principales de los motores térmicos.

Cada uno de los componentes mencionados tiene una función específica en el motor comenzando con el cigüeñal el cual es un eje acodado, con codos y contrapesos presente en ciertas máquinas que, aplicando el principio del mecanismo de biela-manivela, transforma el movimiento rectilíneo alternativo en circular uniforme y viceversa. Este se conecta a la biela que es un elemento mecánico que, sometido a esfuerzos de tracción o compresión, transmite el movimiento articulando a otras partes de la máquina, este a su vez está conectado al pistón el cual representa la pared móvil de la cámara de combustión, transmitiendo la energía de los gases de la combustión al cigüeñal mediante un movimiento alternativo dentro del cilindro; el cual se define como el recinto por donde se desplaza un pistón, es el origen de la fuerza mecánica del motor que se transforma luego en movimiento del vehículo, todo lo anterior se encuentra soportado por el monoblock.

### **1.3. Heurísticas de diseño**

Los componentes principales de un motor de combustión pueden ser diseñados mediante heurísticas. Estas pueden describirse como un método o conjunto métodos (o reglas) que indican cuáles son las acciones idóneas que pueden generar soluciones a un problema definido, a fin de alcanzar el mejor resultado, dichos métodos pueden ser relaciones directas e indirectas de los componentes, por lo tanto, el diseño de los componentes principales estará basado en heurísticas o reglas de diseño las cuales se describirán en los siguientes capítulos.

### **1.4. Motor Diésel o motor de encendido por compresión (MEC)**

El motor MEC es un motor térmico de combustión interna que opera bajo el ciclo de Diésel, en él se produce la autoignición del combustible debido a altas temperaturas derivadas de la alta relación de compresión que posee, según el principio del ciclo del diésel. En las siguientes secciones se describirá el tipo de combustible, los rangos de compresión, el ciclo termodinámico y los principales sistemas de marcha y paro en estos motores.

#### **1.4.1. Combustible en motores Diésel**

El motor de combustión interna Diésel emplea combustible Diésel o también llamado gasóleo el cual se obtiene principalmente mediante una destilación primaria del petróleo crudo; algunas de sus características físicas y químicas se describen en la Tabla 2 y Tabla 3 respectivamente

Tabla 2.- Características físicas del combustible Diésel.

Características físicas del diésel
Apariencia: Líquido de color pajizo claro
Olor: Petróleo acre
Presión de vapor a 20 °C: < 0.3 Kpa
Punto de ebullición: °C:151 – 371
Punto inflamación (vaso cerrado): > 55°C
Temperatura de auto ignición: 250 °C-270 °C
Viscosidad cinemática a 40 °C, mm <sup>2</sup> s: 4.3-5.2

Tabla 3.- Características químicas del combustible Diésel.

Características químicas del diésel
Densidad de aproximadamente de 0.832 kg/l 12% más que la gasolina
Poder calorífico de 43.10 MJ/kg
Está compuesto aproximadamente de un 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo isoparafinas y ciclo parafinas) y un 25% de hidrocarburos aromáticos (incluyendo naftalenos y alcalobencenos)
La fórmula química general del diésel es C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> a C <sub>15</sub> H <sub>32</sub>

## 1.5. Ciclo termodinámico Diésel

Se denomina ciclo termodinámico a cualquier serie de procesos termodinámicos tales que, al transcurso de todos ellos, el sistema regresa a su estado inicial; es decir, que la variación de las magnitudes termodinámicas propias del sistema se anula. No obstante, a las variables como el calor o el trabajo no es aplicable lo anteriormente dicho ya que éstas no son funciones de estado del sistema, sino transferencias de energía entre éste y su entorno, las etapas del ciclo termodinámico de Diésel se describen a continuación:

Etapas:

- **Admisión:** es un proceso de compresión adiabática reversible (isentrópica), es decir sin intercambio de calor con el exterior. Viene a simbolizar el proceso de compresión de la masa fresca en el motor real, en el que, en el pistón, estando en el punto muerto inferior (PMI), empieza su carrera de ascenso, comprimiendo el aire contenido en el

cilindro. Ello eleva el estado termodinámico del fluido, aumentando su presión, su temperatura y disminuyendo su volumen específico, en virtud del efecto adiabático.

- **Combustión:** en esta idealización, el aporte de calor ( $Q_p$ ) se simplifica por un proceso isobaro (a presión constante). En esta etapa entorno del punto muerto superior se inicia la inyección del combustible, el inyector pulveriza y peraliza “atomiza” el combustible, que, en contacto con la atmósfera interior del cilindro se auto inflama y dan comienzo a la combustión.
- **Explosión/Expansión:** se simplifica por una expansión isentrópica (adiabática) del fluido termodinámico, hasta el volumen específico que se tenía al inicio de la compresión. En la realidad, la expansión se produce a consecuencia del elevado estado termodinámico de los gases tras la combustión, que empujan al pistón desde el punto muerto superior (PMS) hacia el PMI, produciendo un trabajo. Nótese como, como en todo ciclo de motor de cuatro tiempos o dos tiempos, solo en esta carrera, en la de expansión, se produce un trabajo
- **Escape:** esta etapa es un proceso isocórico (escape) es decir a volumen constante. Desde la presión final de expansión hasta la presión inicial de compresión.

## 1.6. Principales sistemas de marcha y paro en motores Diésel

El sistema de arranque tiene por finalidad dar el primer impulso al cigüeñal del motor para que inicie su funcionamiento. Normalmente esta fuerza es suministrada por la marcha, la cual se define como un motor eléctrico alimentado con corriente directa, el cual vence la resistencia inicial de los componentes cinemáticos del motor al arrancar, esta puede ser empleada en motores de dos o cuatro tiempos.

### **1.6.1 Funcionamiento del sistema de marcha en Diésel**

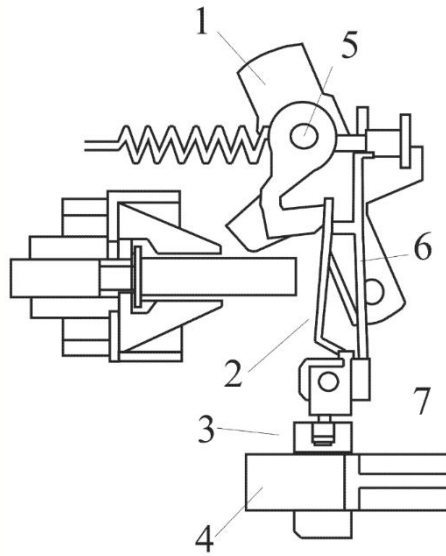
El motor de arranque conecta con el cigüeñal del motor de combustión por un piñón conocido como piñón bendix de pocos dientes con una corona dentada reductora que lleva incorporada el volante de inercia del motor térmico. Cuando el volante gira más rápidamente que el piñón, el bendix se desacopla del motor de arranque mediante rueda libre que lo desengrana, evitando daños por exceso de revoluciones. Los componentes del sistema de arranque o marcha son: el motor de encendido, el interruptor, el acumulador, y el cableado.

#### **Nota:**

- *Bendix. – tipo de mecanismo de engranaje usado en el motor de arranque de los motores de combustión interna. El dispositivo bendix permite que un piñón del motor eléctrico de arranque engrane o desengrane automáticamente con el volante del motor de combustión*
- *Acumulador o capacitor. – La función del capacitor de marcha es reforzar al motor, mejorar el factor de potencia, reducir el consumo de corriente y, en consecuencia, disminuir la temperatura del motor de arranque*

### **1.6.2. Funcionamiento del sistema de paro en motores Diésel**

El paro del sistema motor Diésel se efectúa interrumpiendo la entrada de combustible. Este se puede realizar de dos maneras: mecánica y eléctricamente. 1) Mecánica. - Este sistema trabaja mediante un conjunto de palancas (Figura 2). Esta dispuesto en la tapa del regulador y lleva dos palancas de parada; exterior e interior. La palanca de parada exterior la acciona el conductor, por ejemplo, mediante un cable, desde el habitáculo del vehículo. Al accionar el cable, ambas palancas giran alrededor de su eje de rotación, con lo que la palanca de parada interior hace presión contra la de arranque del mecanismo regulador. La palanca de arranque gira así mismo alrededor de su eje y desplaza la corredera de regulación a la posición de parada. El orificio de descarga del embolo distribuidor permanece abierto y este no puede seguir suministrando combustible.



- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. Palanca de para exterior | 3. Embolo distribuidor        |
| 2. Palanca de arranque      | 5. Palanca de parada exterior |
| 3. Corredera de regulación  | 6. Palanca de sujeción        |
| 7. Orificio de control      |                               |

Figura 2.- Dispositivo de paro mecánico en motores diésel.

2) Sistemas de paro mediante dispositivo eléctrico. - Este sistema se activa con la llave de contacto. La válvula electromagnética de corte de alimentación de combustible va montada en la parte superior de la cabeza distribuidora de la bomba de inyección. Cuando está conectada, es decir, con el motor diésel en marcha, el electroimán mantiene abierto el orificio de entrada al recinto de alta presión. Al quitar el contacto mediante el interruptor correspondiente, la bobina del electroimán queda sin corriente. El campo magnético se anula y el muelle presiona el inducido contra el asiento de la válvula, con lo que se obtura el orificio de llegada a la cámara de alta presión y el émbolo distribuidor deja de alimentar combustible.

## 1.7 Principales configuraciones del motor diésel

Los motores Diésel se pueden clasificar principalmente de dos maneras por el número de cilindros y por la posición que estos ocupan en el monoblock, en la Figura 3 se esquematiza esta clasificación:

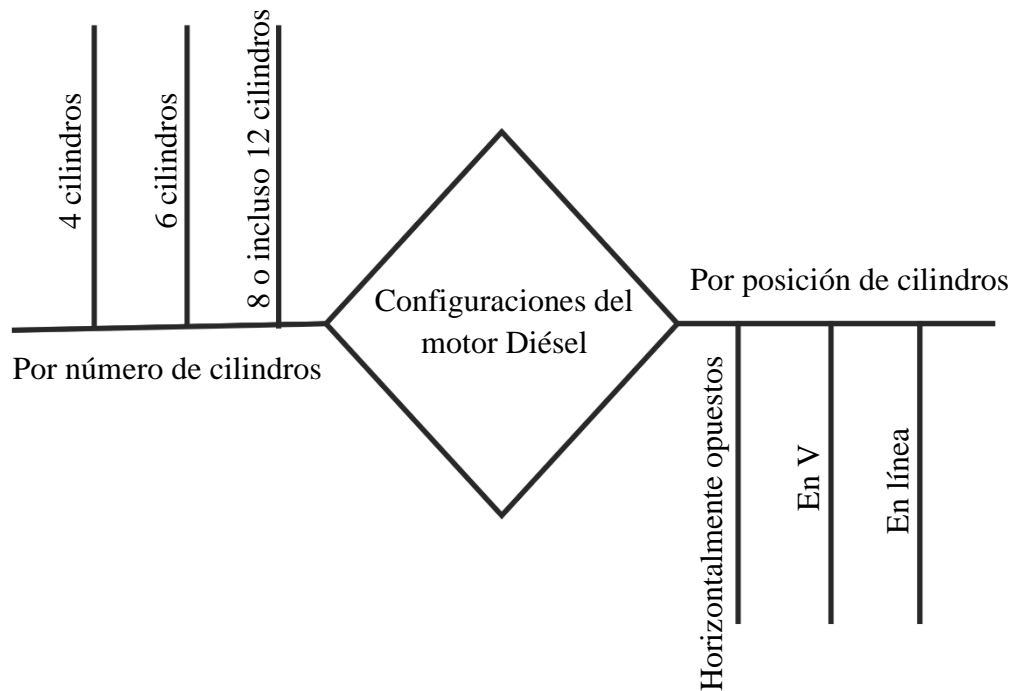


Figura 3.- Principales configuraciones de los motores diésel.

A continuación, la definición de cada uno de ellos:

- **Motores en línea.** – En esta configuración, los cilindros del motor se encuentran acomodados uno detrás de otro. En la mayoría de los casos están acomodados de manera totalmente vertical, aunque algunos fabricantes prefieren inclinarlos para aprovechar el espacio de una mejor manera.

- **Motores horizontalmente opuestos.** – Estos motores tienen los cilindros y pistones totalmente horizontales con respecto al piso, con la mitad de los cilindros de un lado y opuestos al resto. El cigüeñal se encuentra entre las dos posiciones.
- **Motores en V.-** En este tipo de formatos los cilindros, vistos desde el frente están posicionados en un ángulo formando una V. Normalmente tienen 6 y 8 cilindros, según las necesidades del desarrollador.

## 1.8. Inyección dinámica y control del motor

La inyección de combustible es parte del sistema de alimentación en los motores de combustión interna, este complementa al sistema de encendido del motor, que es el que se encarga de desencadenar la combustión en el mismo. Los componentes del sistema de inyección son los siguientes:

- **Bomba de combustible.** – Es la encargada de mantener la presión de combustible del sistema de inyección.
- **Filtro de combustible.** – Es el encargado de filtrar el combustible de impurezas que puedan ingresar al sistema.
- **Regulador de presión.** – Su función es la de mantener la presión constante en el riel de inyección.
- **Inyector.** – Es la válvula de inyección de combustible, se activa electrónicamente, mediante un impulso eléctrico que abre el abanico de inyección.
- **Sensor de temperatura.** – Se encarga de enviar la lectura de la temperatura del motor.

- **Unidad de control de motor (Engine Control Unit, ECU).** – Es la unidad de control electrónico o procesador, algunas marcas lo denominan: ECU, Módulo de control del motor (Engine Control Module, ECM), Centralita, Calculador de inyección. Es la central que recibe las señales de los sensores y enviar las señales a los actuadores a fin de controlar o automatizar el proceso de inyección.

## 1.9. Sistema de enfriamiento en los sistemas de combustión motor

La refrigeración en motores de combustión interna es necesaria para disminuir el calor generado por la quema del combustible (superior a 2000 °C) y no transformado en energía mecánica durante el funcionamiento de estos. La principal función de la refrigeración es mantener todos los componentes dentro del rango de temperaturas de diseño del motor evitando su destrucción por deformación y agarrotamiento. Estos sistemas pueden clasificarse en tres tipos:

**Por Aire:** El cual se puede dar de manera Natural o Forzada; En la refrigeración por aire el enfriamiento se obtiene mediante el barrido de los cilindros por la corriente de aire efectuada por el desplazamiento de la máquina, o forzada mecánicamente. Este sistema es muy utilizado en motores de motocicletas, aviación de baja y alta potencia y turismos de escasa potencia.

**Por Agua:**

- **Por termosifón.** -Su funcionamiento está basado en la diferencia de densidad existente, entre el refrigerante caliente que está en el bloque y la culata, y el agua fría que se encuentra en el radiador. Para esto se requiere poca resistencia a la circulación del refrigerante.
- **Por bomba.** – Su funcionamiento está basado en la diferencia de densidad existente, entre el refrigerante caliente que está en el bloque y la culata, y el agua fría que se encuentra en el radiador. Para esto se requiere poca resistencia a la circulación del

refrigerante. El líquido refrigerado regresa al motor donde comienza nuevamente el ciclo.

**Mixtos:** Utilizan agua y aire para refrigerar el motor

## **1.10. Principales sistemas de control de procesos**

los sistemas de control pueden ser definidos como la acción o conjunto de acciones realizadas para regular una variable del sistema a valores deseados o set point. Este puede clasificarse en automático y manual; El control automático compara el valor efectivo de la salida de un sistema con el valor deseado, determinando la desviación y produciendo una señal de control que reduce la desviación a cero o a un valor pequeño; el control manual es todo aquel que debe ser regulado por una acción humana. Dentro del control automático encontramos los de lazo cerrado y lazo abierto.

**Lazo cerrado.** - Son los sistemas en los que la acción de control está en función de la señal de salida. Los sistemas lazo cerrado usan la retroalimentación desde un resultado final para ajustar la acción de control en consecuencia. Algunas características del control de lazo cerrado son:

- Son sistemas complejos, sin embargo, pueden analizar gran cantidad de parámetros.
- La salida se compara con la entrada, la diferencia entre estas es el error en el sistema.
- Su propiedad de retroalimentación.
- Ser más estable a perturbaciones y variaciones internas.

Por otro lado, el **lazo abierto.** - Es aquel sistema en que solo actúa el proceso sobre la señal de entrada y da como resultado una señal de salida independiente a la señal de entrada, pero basada en la primera. Esto significa que no hay retroalimentación hacia el controlador para que éste pueda ajustar la acción de control. Es decir, la señal de salida no se convierte en señal de entrada para el controlador. Y algunas de sus características fundamentales son:

- Ser sencillos y de fácil concepto.
- Nada asegura su estabilidad ante una perturbación.
- La salida no se compara con la entrada.
- Ser afectado por las perturbaciones. Estas pueden ser tangibles o intangibles.
- La precisión depende de la previa calibración del sistema.

### **1.11. Formulación o mezclas diésel-biodiésel**

Es la mezcla de los dos combustibles en la misma o diferente proporción con el fin de lograr un efecto positivo en la combustión, postcombustión o rendimiento del motor. Normalmente utiliza notaciones abreviada según el porcentaje por volumen de biodiésel en la mezcla diesel-biodiesel. En caso de utilizar solo biodiésel se denotará como B100, y así respectivamente para la cantidad agregada, por ejemplo: B5, B15, B30, B50, etc. En donde la numeración indica el porcentaje por volumen de biodiésel en la mezcla.

### **1.12. Gases de combustión**

El gas de combustión se refiere al gas de escape de la combustión producida en los motores o plantas de energía. Su composición depende de lo que se está quemado, pero generalmente consistirá en su mayoría de nitrógeno (normalmente más de dos tercios) derivado del aire de combustión, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), y vapor de agua, así como exceso de oxígeno (también derivado del aire de combustión). Además, contiene un pequeño porcentaje de contaminantes como partículas de hollín, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre

#### **1.12.1. Temperaturas de los gases de combustión**

Esta dependerá de varios factores como: El combustible empleado, si se realiza una combustión completa o incompleta, si hay un exceso de aire en el proceso, si hay un precalentamiento del combustible, o si hay precalentamiento del aire para la combustión

### **1.12.2. Catalizadores en postcombustión**

Para el tratamiento de los gases de combustión en los sistemas motores, normalmente se emplean catalizadores los cuales consisten en una malla cerámica de canales longitudinales revestidos de materiales nobles como platino, rodio y paladio situado en el escape, antes del silenciador [Corro et al., 2019]. Los hidrocarburos (HC) y el monóxido de carbono (CO) antes de ser expulsados por el escape, son convertidos en dióxido de carbono y vapor de agua. Los óxidos de nitrógeno (Nox) son disociados en nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>), principal constituyente de aire atmosférico, y en oxígeno O<sub>2</sub>. En la sección de antecedentes se abordarán catalizadores que han sido investigados recientemente en tratamiento de los gases de postcombustión en motores Diésel.

### **1.13. Cronología del motor diésel**

La evolución de los motores diésel se presenta a continuación, desde su aparición como motor comercial hasta la actualidad:

1898. Primer motor a diésel mono cilíndrico 4t comercial

1923. Empleo de precámara combustión

1927. Sistema de bombeo de pistones en línea

1929. Implementación de compresores volumétricos

1954. Implementación de turbocompresores

1986. Implementación del sistema de inyección directa

1996. Bomba de distribución radial

1997. Implementación del sistema common rail

1998. Sistema ``inyector`` es un sistema de bomba-inyector, que permite superar 2.000 bares de presión

2003. Sistema common rail con inyectores piezoeléctricos en línea

## 1.14. Estado actual de los motores diésel

En las últimas décadas, los motores diésel se han convertido en los sistemas de transporte más utilizados para carga pesada [Terregosa et al., 2013], desempeñando un papel importante en los sectores automotriz, industrial y agrícola [Jaichandar y Annamalai 2013]. Sin embargo, sus principales inconvenientes están relacionados con los niveles de emisiones y el uso de combustibles fósiles [Mahmudul et al., 2017]. Para mitigar estos problemas, los combustibles alternativos se han propuesto como una opción para su uso en estos motores; en particular el uso de biodiésel ha sido reportado como una de las opciones más prometedoras [Demirbas, 2009, Broatch et al., 2014]. Este biocombustible puede ser producido a partir de aceites vegetales, lípidos de algas y grasas animales [Guo et al., 2015], en este sentido gran parte de los estudios se han centrado en la producción de biodiésel a partir de las semillas oleaginosas como canola, ricino, coco, jatropha, palma, cacahuete, colza, soja y girasol debido a que se podrían considerar recursos renovables [Silitonga et al., 2011]; sin embargo, el interés en el uso de *Jatropha curcas* como materia prima para la producción de biodiésel ha crecido en la última década [Tamalampudi et al., 2008], debido a que la planta de *Jatropha curcas* crece rápidamente, tiene una vida útil productiva de más de 30 años, y la composición de ácidos grasos del aceite de *Jatropha curcas* es similar a otros aceites comestibles, pero la presencia de algunos factores anti nutricionales tóxicos como los ésteres de forbol hacen que este aceite no sea adecuado para cocinar, evitando la competencia con las oleaginosas para consumo humano [Shah et al., 2004]. El aceite producido por este cultivo puede convertirse fácilmente en biodiésel que cumple con los estándares americanos y europeos. Sin embargo, aunque la transesterificación de los aceites de *Jatropha curcas* para producir biodiésel es un método bien establecido, la baja conversión y las ineficiencias de utilización de la energía en el proceso, resultan en el alto costo del biodiésel (regularmente se emplean métodos de calentamiento convencional con tiempos de reacción largos que en consecuencia repercuten ambientalmente [Lin y Chen., 2017]). Debido a esto, se han planteado alternativas para la producción de biodiésel, tal como la producción del mismo a partir de aceites de fritura de desecho [Yaakob et al, 2013, Ho., 2014, de Almeida et al., 2015] y radiación solar como la fuente de calor [Corro et al., 2016], lo cual representa una alternativa viable para la obtención de biocombustibles de manera sustentable; no obstante en los últimos años se ha demostrado que el uso del biodiésel en sistemas de combustión motor puede tener un impacto negativo

en el sistema de inyección debido a que el biodiésel presenta una mayor tensión superficial y mayor viscosidad (a 40 °C el biodiésel es 1.5 veces más viscoso que el diésel) obstaculizando las líneas de combustible, además al existir una menor área de contacto con el aire caliente en el cilindro de combustión este no se quema de manera adecuada, debido al proceso de vaporización y a la diferencia en el punto de ignición, de modo que se induce a una combustión incompleta durante el arranque del motor, aumentando de las emisiones de Nox [Yahya y Marle., 1994] y generando depósitos de carbono que dañan los componentes del sistema [Monyem y Gerpen., 2001, Gumus et al., 2012]. Además, dado que el poder calorífico del biodiésel es aproximadamente un 13% menor que el del combustible diésel estándar, el consumo de combustible específico al freno, aumenta [Lujan *et al.*, 2009]. Dados los puntos anteriormente planteados, el sistema de combustión motor podría estudiarse como un reactor químico [Nakamura y Hasegawa., 2016, Chao et al., 2016] de frontera desplazable, en cuyo interior se pueden estudiar las características de pulverización, ignición y combustión del diésel, biodiésel y sus mezclas, diseñando este sistema para maximizar la conversión y selectividad de la reacción con la mayor eficiencia posible.

## Síntesis de antecedentes

La síntesis de antecedentes se representa en la Tabla 4.

Tabla 4.- Síntesis de antecedentes.

Año	Autor	Análisis	Método	Resultados
2001	Monyem y Gerpen.	Daño en los componentes del motor por uso de biodiésel	Análisis del efecto de la oxidación del biodiésel en el rendimiento y emisiones de un motor diésel	Los motores alimentados con biodiésel producen menos monóxido de carbono, hidrocarburos no quemados y emisiones de partículas en comparación con el combustible diésel. Un inconveniente en el uso de biodiésel es que es más propenso a la oxidación que el combustible diésel a base de petróleo; En sus etapas avanzadas, esta oxidación puede hacer que el combustible se vuelva ácido y formar gomas insolubles y sedimentos que dañan los componentes del motor.
2007	Demirbas	Biodiésel como alternativa	Análisis operativo y económico del biodiésel	El biodiésel representa una alternativa al biodiésel, sin embargo, algunos obstáculos como el costo de producción
2009	Lujan et al.	Naturaleza del biodiésel que afecta al motor	Estudio de las emociones de un motor diésel empleado diésel como combustible	El consumo de combustible aumenta con el uso de biodiésel con respecto al diésel, debido a sus diferentes valores caloríficos. Se encontró que las emisiones de NOx empleando biodiésel fueron mayores que las del combustible diésel estándar, esto puede deberse al alto índice de cetano de los combustibles probados, lo que conduce a una fase de retardo de encendido.

Continuación de Tabla 4.- Síntesis de antecedentes.

2013	Yaakob et al.	Biodiésel a partir de aceite de desecho	Análisis de los procesos de producción de biodiésel	El proceso de producción de biodiesel aún requiere varios pasos previos al tratamiento para eliminar impurezas sólidas, reducir el contenido de ácidos grasos libres y agua; por lo tanto, aún no se utiliza a escala industrial debido al alto costo y consumo de tiempo
2014	Broatch et al.	Biodiésel como alternativa	Uso de diésel-biodiésel en motores diésel	El biodiésel puede ser empleado en motores diésel sin embargo la viscosidad del biocombustible especialmente a bajas temperaturas afecta el sistema de combustión motor
2015	Guo et al.	Producción de biodiésel a partir de diversas fuentes	Análisis histórico estatus y perspectivas del biodiésel	El consumo energético a nivel mundial ha aumentado en la última década; los bioenergéticos representan una alternativa para subsidiar la demanda actual de energía.
2016	Wang et al.	Efecto del biodiesel en la formación del hollín en motores diesel	Análisis numérico, combinado con un modelo de fenomenológico hollín de múltiples pasos.	Los datos experimentales y los resultados simulados mostraron que el grado de saturación y el contenido de oxígeno de los combustibles biodiesel son los principales factores responsables de la producción de hollín biodiesel. La reducción de la concentración de masa de hollín en el biodiesel se consigue gracias a la supresión del proceso de formación de hollín y a la mejora de la tasa de oxidación en comparación con el diesel.
2019	Mofijur et al.	Estudio de las emisiones de escape de un motor diésel estacionario alimentado con biodiésel	Uso de biodiésel producido a partir del aceite de fritura residuos de para cocinar como combustible alternativo para motores diésel	Los resultados de las emisiones de los motores indicaron que la muestra de combustible biodiesel para cocinar reduce las emisiones medias de monóxido de carbono (CO) y partículas (PM), excepto los óxidos de nitrógeno (NOx) que el combustible diesel.

# CAPÍTULO II

## Metodología

La metodología llevada a cabo en este trabajo de tesis se divide en dos etapas (Figura 4); la primera etapa se desarrolló en el Laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ingeniería Química y corresponde al diseño y manufactura de un sistema de combustión motor que opera bajo el ciclo de Diésel, así como también la adaptación y diseño de elementos de control de operación (inyección combustible) para el uso de biodiésel como combustible. La segunda etapa corresponde a la parte experimental realizada en el Laboratorio de Catálisis y Energía, en la cual se realizó: 1) Preparación y caracterización del combustible (diésel-biodiésel) para las pruebas experimentales, 2) Síntesis y caracterización del sistema catalítico basado en 3% Ag/CeO<sub>2</sub>, 3) Caracterización del material particulado que se obtuvo durante el proceso de combustión, 4) Oxidación del material particulado sobre el catalizador 3% Ag/CeO<sub>2</sub>.

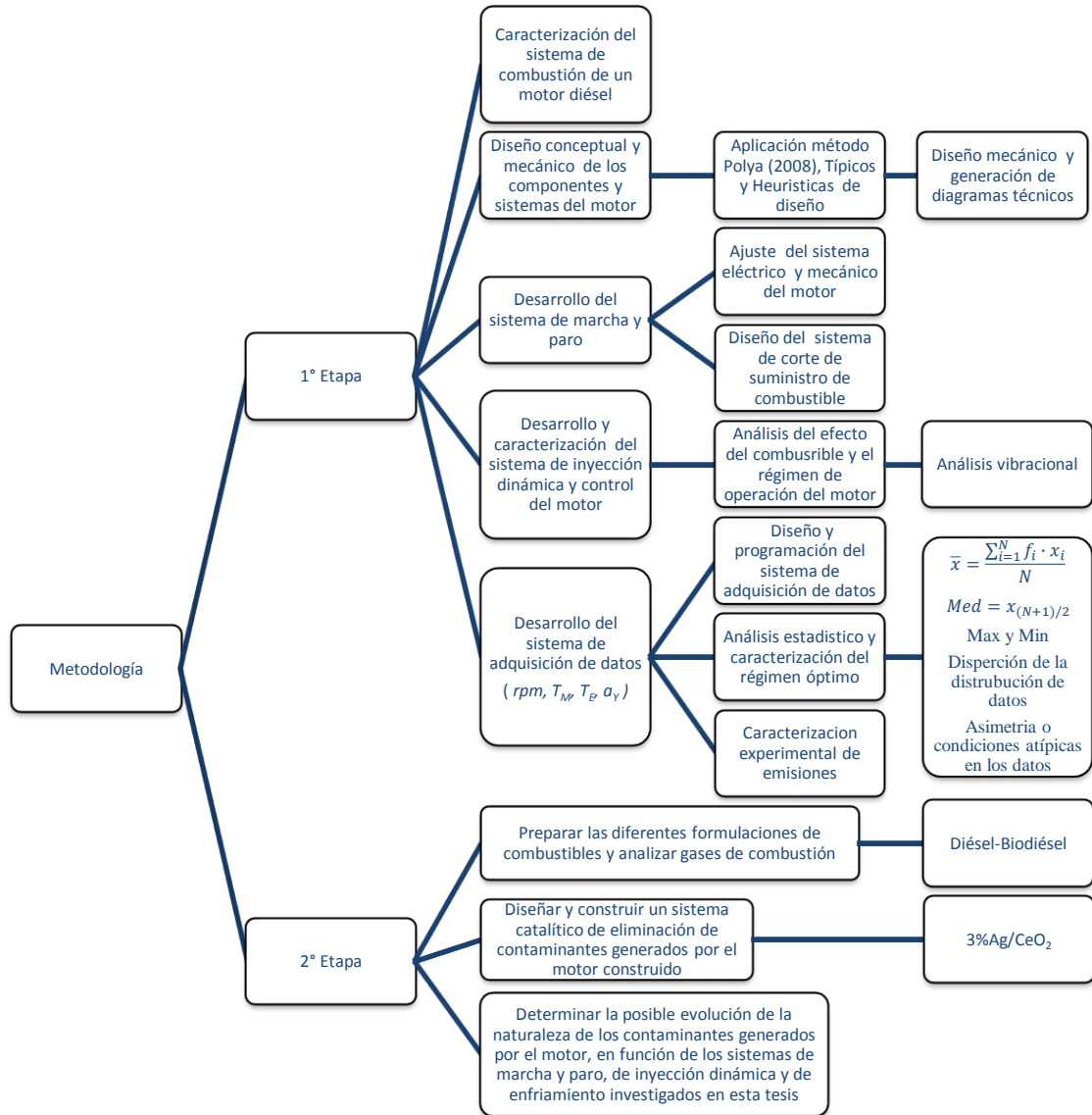


Figura 4.- Desarrollo de los objetivos del presente trabajo.

## 2.1. Diseño de los sistemas y componentes en software CAD basados en heurísticas

Para llevar a cabo el diseño de los sistemas y componentes en software CAD basados en heurísticas se siguió la metodología que se presenta en la Figura 5.

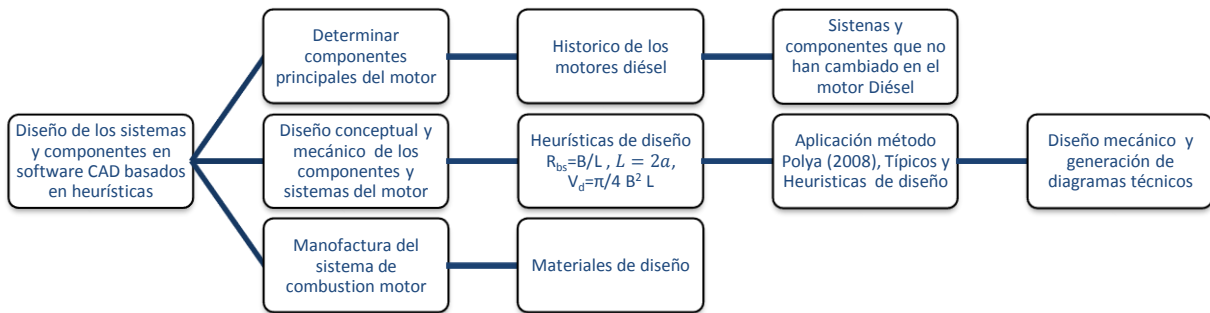


Figura 5.- Metodología empleada para el diseño de los sistemas y componentes en software CAD basados en heurísticas.

Los principales sistemas y componentes del motor diésel fueron determinados mediante el estudio de la progresión tecnológica de los motores diésel a lo largo de la historia. Para ello, se estableció un intervalo de tiempo, que parte de 1893, fecha en la cual se registró como patente el primer motor de combustión interna diésel, a la actualidad, considerando intervalos (1898, 1923, 1927, 1929, 1954, 1986, 1996, 1997, y 1998) en los cuales se propusieron o aplicaron cambios mecánicos o de funcionamiento en el motor (principalmente modificaciones en el sistema de alimentación e inyección de combustible) aplicados a la operación o desempeño de los motores, los cuales normalmente se encuentran regidos en base a normativas ambientales (Euro 1, 2,...,5) más rigurosas. Estos cambios o modificaciones en el motor fueron analizados con el objetivo de determinar aquellos sistemas y componentes, que no cambiaron desde 1893, y, por lo tanto, su permanencia es indispensable para la operación del motor. Una vez identificados los componentes principales del motor, se seleccionaron los típicos y las heurísticas para su dimensionamiento, estos fueron los empleados por Heywood en 1998, Escobar-Calderón et al., en 2008 y Rodríguez et al., en 2008 (Tabla 5 y Capítulo 9.1), debido a que estas relaciones describen los componentes del motor de manera adecuada. Para usar las heurísticas seleccionadas se propone aplicar la metodología desarrollada por Polya en 1957 (Figura 6), ya que esta metodología permite calcular dimensiones de componentes y sistemas mecánicos (engranes, palancas, etc.) mediante heurísticas de diseño. Sin embargo, otro procedimiento con el que se pueden calcular los componentes principales del motor es mediante las ecuaciones de dimensionamiento de la Tabla 6. Una vez que se tienen los componentes y las herramientas

para su diseño se establece un punto de partida (potencia o desplazamiento) para el diseño del motor, para ello se consideran tres aspectos importantes, 1) tamaño apropiado del motor para investigación, 2) seguridad al emplear el motor (ruido, facilidad en la manipulación y movilidad), y 3) Costos de manufactura. En base a lo anterior se propone el diseño de un motor para una potencia de 6 hp, esto debido a que motores de menor potencia (y menor tamaño) requieren mayor tamaño para soportar las presiones que se generan en el motor, lo cual genera mayor costo que beneficio, y un tamaño mayor en el motor implicaría mayor ruido, mayores costos de manufactura y un mayor riesgo potencial. Posteriormente, se trazaron los diagramas en 3D en donde se incluye la información geométrica, mecánica, y tolerancias de cada uno de los componentes diseñados. Las plataformas CAD empleadas para llevar a cabo los diseños, fueron SolidWorks V25.0 y Sketchup V17.2.2, ya que en estas plataformas es posible incorporar parámetros mecánicos y dinámicos de los componentes del sistema motor.

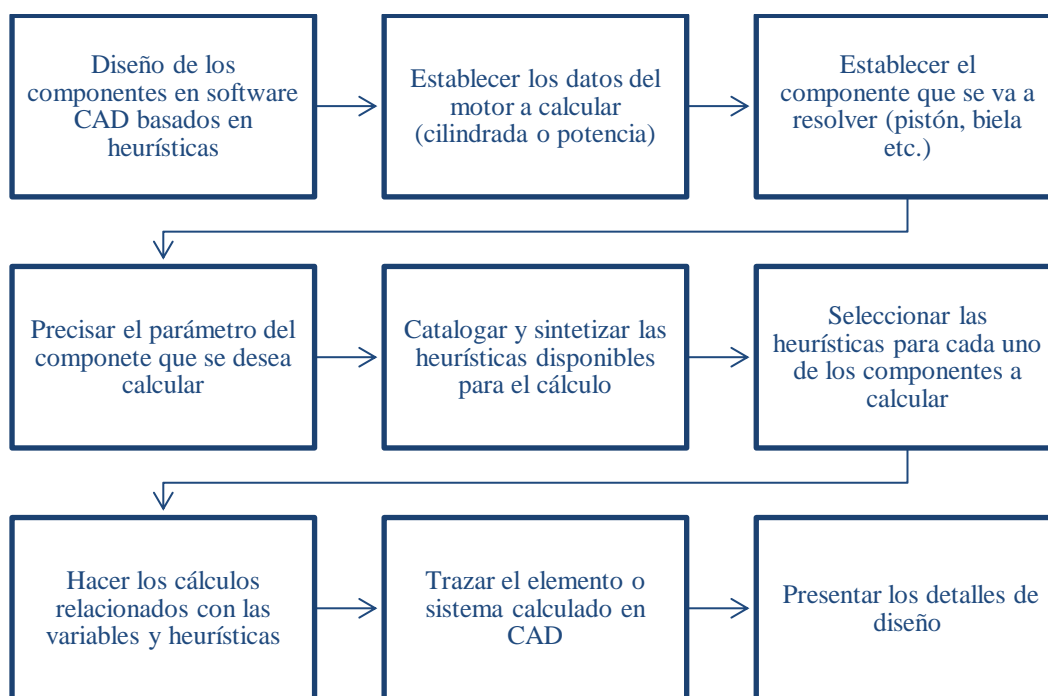


Figura 6.- Etapas correspondientes al uso de heurísticas en el diseño del motor.

Tabla 5.- Heurísticas de diseño, Heywool en 1998, Escobar-Calderón et al., en 2008 y Rodríguez et al., en 2008.

Heurísticas de diseño en motores diésel		
Camisa		
$V_d = \frac{\pi}{4} B^2 L$		$e_c = 3 \text{ a } 5 \text{ mm}$
Pistón		
$\frac{l_1}{B} = 0.42 \text{ a } 0.65$	$\frac{H}{B} = 0.9 \text{ a } 1.3$	$\frac{l_2}{B} = 0.5 \text{ a } 1.2$
$\frac{e}{B} = 0.06 \text{ a } 0.09$		$\frac{S}{B} = 0.05 \text{ a } 0.16$
Cigüeñal		
$B = D$	$R_{bs} = \frac{B}{L}$	$L = 2a$
Biela		
$R = \frac{l}{a}$	$r_c = \frac{V_d + V_c}{V_c}$	$\frac{db}{B} = 0.23 \text{ a } 0.30$

Tabla 6.- Ecuaciones para el diseño de los componentes principales del motor.

Heurísticas de diseño en motores diésel		
Camisa		
$\delta_c = 0.5 \cdot D \cdot \left[ \sqrt{\frac{(\sigma_z + 0.4p_z)}{(\sigma_z - 1.3p_z)}} - 1 \right]$	$\sigma_T = \frac{E \cdot \alpha_c \cdot \Delta_t}{2(1 - \mu)}$	$\sigma_{\varepsilon a} = \sigma_T + \sigma_t$
Pistón		
$\sigma_f = 0.25p \left( \frac{di}{\sigma_{cara}} \right)_{zmax}^2$	$\sigma_c = \frac{P_{zmax}}{A_{A-A} \frac{pp_{zmax}}{A_{A-A}}}$	$\sigma_T = \frac{P_j}{A_{A-A}} = \frac{m_{cz} \cdot R \cdot \omega^2 \cdot (1 + \lambda)}{A_{A-A}}$
$\sigma_f = 0.0045 p_{zmax} \left( \frac{D}{h_{ps}} \right)^2$	$\tau = 0.0314 p_{zmax} \left( \frac{D}{h_{ps}} \right)$	$\sigma_\varepsilon = \sqrt{\sigma_f^2 + 4\tau^2}$
$p_f = \frac{N_{max}}{(D \cdot h_f)}$	$d_{cz} = \frac{D[1 + \alpha_c(t_c - t_0)]\Delta'_{cz}}{1 + \alpha_p(t_{cz} - t_0)}$	$p_{ap} = \frac{pp_{jgp_{zmax}}}{d_e \cdot (L_b - L_{ea})}$

Tabla 6 Continuación- Ecuaciones para el diseño de los componentes principales del motor.

Heurísticas de diseño en motores diésel		
Pistón		
$\sigma_f = \frac{P(L_b + 2L_{ea} - 1.5L_{czb})}{1.2 \cdot L_e^3(1 - \gamma^4)}$	$P = pp_{jgp}z_{max}$	$\gamma = \frac{d_i}{d_e}$
$\gamma = \frac{d_i}{d_e}$	$\tau = \frac{0.85 \cdot P(1 + \gamma + \gamma^2)}{d_e^2(1 - \gamma^4)}$	$\Delta d = \frac{0.09P}{E L_b} \left[ \frac{1 + \gamma}{1 - \gamma} \right]^3_{max}$
Cigüeñal		
$\sum Fy = P_{gas} - F_r \cos \theta \pm F_r = P_j$	$P_j = -M_R * j$ $= -M_R * R * \omega^2(\cos \alpha$ $+ 4\rho \cos 2\alpha - 16\rho^4 \cos 4\alpha + \dots)$	$\tau = \frac{F}{A_p}$
$\sum Fx = F_r \sin \theta - F_t = 0$	$F = A_p * \tau \Rightarrow F_{fr} = \mu \frac{du}{dy} A_p$	$Pc = M_{Ro} * R * \omega^2$
$P_{cw} = Pc + \frac{C1}{2}$	$mcw * r_{DC} * \omega^2 = M_R * R * \omega^2$ $+ M_R * R * \omega^2$	$mcw = \frac{2M_R R}{r_{DC}}$
Biela		
$\frac{\sigma_a}{\sigma_m} >= \frac{(b_\sigma - a_\sigma)}{1 - b_\sigma}$	$b_\sigma = \frac{\sigma - 1}{\sigma_y}$	$\sigma_{max} = \frac{(m_{gp} + m_{psc}) \left( \pi \cdot \frac{n_{mymax}}{30} \right)^2 (1 + \lambda)}{(2 \cdot \delta_{czb} \cdot L_{czb})}$
$\Delta \epsilon = \Delta + \Delta_t$	$\Delta_t = d \cdot (\alpha_{bj} - \alpha_{czb}) \cdot \Delta_{temp}$	$\sigma'_\alpha = \frac{2 \cdot p \cdot d^2}{(d_{czb}^2 - d^2)}$
$N_{jo} = P_{jgp} \cdot (0.572 - 0.0008\Psi'_a)$	$M_{jo} = P_{jgp} \cdot r_m(0.33\Psi'_a - 29.7)$ $\cdot 10^{-3}$	$r_m = (d_{czb} + d)/4$
$\sigma_{max} = \frac{k_x \cdot P}{A}$	$\sigma \frac{P_j}{A_{min}}$	$\sigma_m = (\sigma_{min_{max}}/2)$

Finalmente, para llevar a cabo la construcción del sistema de combustión motor, se proponen los siguientes materiales, ya que se ha comprobado que estos materiales son los más adecuados para la construcción de elementos mecánicos en los motores, y al mismo tiempo son los más comúnmente empleados en la fabricación de máquinas motoras [Klein., 1997] (Tabla 7).

Tabla 7.- Materiales más empleados en máquinas motoras.

Elemento	Material	Densidad kg/dm <sup>3</sup>	Límite elástico N/mm <sup>2</sup>	Resistencia a la tracción N/mm <sup>2</sup>	Elongación %	Módulo de elasticidad 10 <sup>-3</sup> Mpa	Coefficiente de poisson
Biela	DIN 34Cr4 o 17.033	7.72	460	700 - 850	15	210	0.3
Cigüeñal	SAE 4140	7.85	589	690 - 785	14	210	0.3
Bulón Bloque	DIN GGG- 40 o 0.7043	7.2	240-250	370 - 390	14	169	0.275
Culata  Pistón	DIN GK- AlMg5Si o 3.3261.02	2.6	110 - 150	180 - 240	2 a 5	75	0.33

## 2.2. Desarrollo del sistema de marcha y paro

La metodología para el desarrollo del presente apartado se distribuyó en tres etapas, 1) el sistema de marcha, 2) el de paro, y 3) la instalación en el motor, tal como se muestra en la Figura 7. Los principales componentes que conforman el sistema de marcha y paro se enlistan a continuación:

1. Motor eléctrico
2. Engranajes de transferencia
3. Batería
4. Relevador del motor eléctrico
5. Switch de encendido
6. Válvula de alimentación de combustible

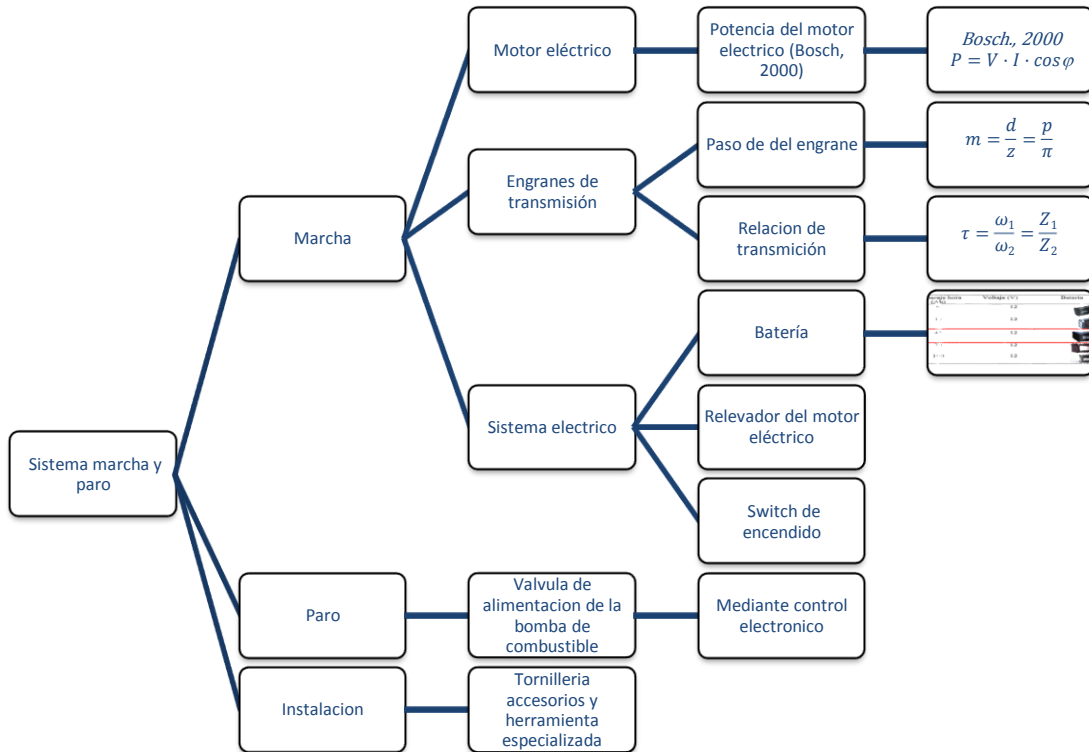


Figura 7.- Metodología para el desarrollo del sistema de marcha y paro.

El sistema de marcha y paro fue diseñado en base a la potencia y volumen de desplazamiento del motor calculado en el capítulo anterior (6 HP y 0.296 l respectivamente). El criterio de diseño del motor eléctrico fue en base al desplazamiento del pistón en litros (cilindrada del motor). Este criterio considera como referencia las potencias de los motores eléctricos provistas por el catálogo Bosch., 2000 (Figura 8), en un rango de motores diésel de 1 a 9 l (R78-M5512V), seleccionando el correspondiente a motores con desplazamiento de 1 a 3 l (Para valores de volumen de desplazamiento menores a 1 l se selecciona el motor eléctrico inmediato superior), en esta sección, se obvian componentes como el devanado, flecha del motor, entre otros componentes propios del motor eléctrico, dado que este es un conjunto comercialmente establecido. Independientemente de la selección del motor eléctrico mediante el catálogo provisto por Bosch, la potencia del motor puede ser calculada mediante la Ec.1. (La heurística indica que para motores diésel con un volumen de desplazamiento de

hasta 10 l se recomienda el uso de motores eléctricos de 12 V, mientras que para volúmenes mayores será 24 V).

$$P = V \cdot I \cdot \cos \phi$$

Ec. 1

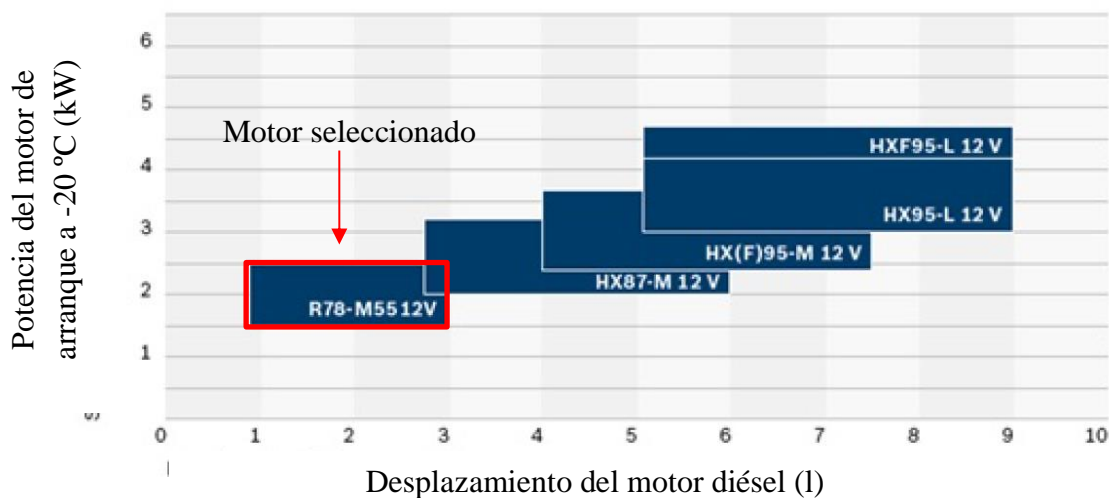


Figura 8.- Típico de selección del motor de arranque para motores diésel (Bosch., 2000).

Por otra parte, los engranes de transmisión fueron diseñados a partir de la relación de transmisión de potencia del motor eléctrico al sistema de combustión motor (con el objetivo de transmitir la energía del giro del motor eléctrico al motor diésel), mediante la Ec. 2. Estos engranes cuentan con un paso de 3.92 dientes por pulgada, y un diámetro de 3 y 26 cm respectivamente.

$$\tau = \frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{Z_1}{Z_2}$$

Ec. 2






La potencia de la batería (cantidad de energía que puede ser suministrada al motor de arranque) fue calculada mediante la Ec. 3, una vez determinada la potencia necesaria que debe tener la batería, esta se seleccionó mediante la

Tabla 8.

$$C_{bat} = \frac{d_{total} \cdot t_{arranque}}{p_{descarga} \cdot V_{sistema}}$$

Ec. 3

Tabla 8.- Baterías comercialmente disponibles, amperaje, voltaje.




Amperaje hora (Ah)	Voltaje (V)	Batería
6	12	
12	12	
45	12	
70	12	
100	12	

El relevador (elemento que gestiona la energía entre la batería y el motor eléctrico) empleado fue de núcleo móvil (ampliamente utilizado en motores de arranque ya que permite controlar altas corrientes), debido a que la marcha seleccionada ya lo incorporaba en su estructura. Sin embargo, otro procedimiento con el que se puede calcular el relevador es mediante la Ec.4.

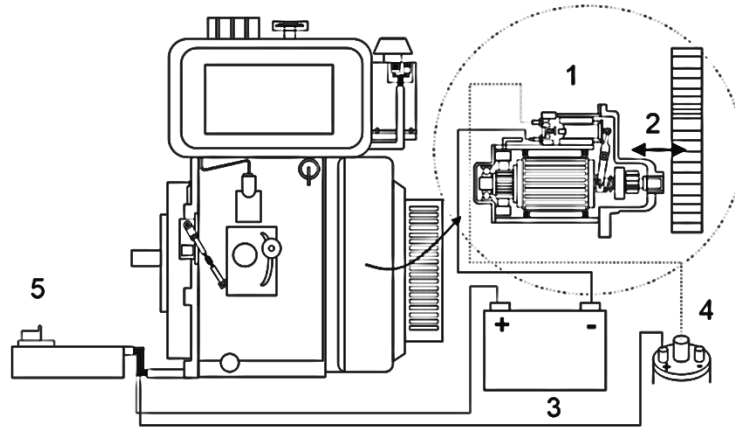
$$B = \frac{mNi}{L} \quad \text{Ec. 4}$$

La selección del switch de arranque considera el voltaje y el amperaje de la línea al cual se va a conectar (12 V y 2 A respectivamente), lo que simplifica su selección a una tabla de switches comerciales (Tabla 9), ya que los switches de arranque (en general) para motores de combustión interna, cubren cabalmente estas características

Tabla 9.- Switchs de arranque en sistemas de combustión motor.

Característica	Switch de arranque
Con tambor: Para acople a carrocería de automóvil	
De panel: Para acople en panel instrumental sin arnés.	
De arnés: Para montaje en arnés de operación.	

Tal como se abordó en la sección de antecedentes, el sistema de combustión motor diésel detiene su operación restringiendo la alimentación de combustible, por ello, en la etapa 2) el sistema de paro fue diseñado en base a esta acción, la cual se realiza mediante el cierre de la válvula mecánica de alimentación. Esto se llevó a cabo mediante la implementación de un sistema electrónico (servomotor) que controla la válvula de alimentación de combustible mediante el giro del servo. Este sistema se aborda y detalla en el apartado de inyección dinámica y control del motor (Sección 8.3). Una vez diseñados los elementos de marcha y paro, se procede a su instalación en el sistema de combustión motor (3<sup>ra</sup> etapa). La instalación del motor eléctrico en el motor se realizó acoplándolo a un costado del motor (debido a la facilidad de contacto entre los engranes de transmisión ( Figura 9). Mientras que la instalación del switch de encendido y la batería del motor, se realizó cableando ambos elementos mediante un arnés eléctrico.



- |                      |                            |            |
|----------------------|----------------------------|------------|
| 1. Motor de arranque | 2. Engranes de transmisión | 3. Batería |
| 4. Relevador         | 5. Switch de arranque      |            |

Figura 9.- Componentes principales que conforman el sistema de marcha y paro.

### 2.3. Desarrollo de la inyección dinámica y control del motor

La estrategia para el desarrollo de la inyección dinámica y control del motor se abordó tal como se muestra en la Figura 10.

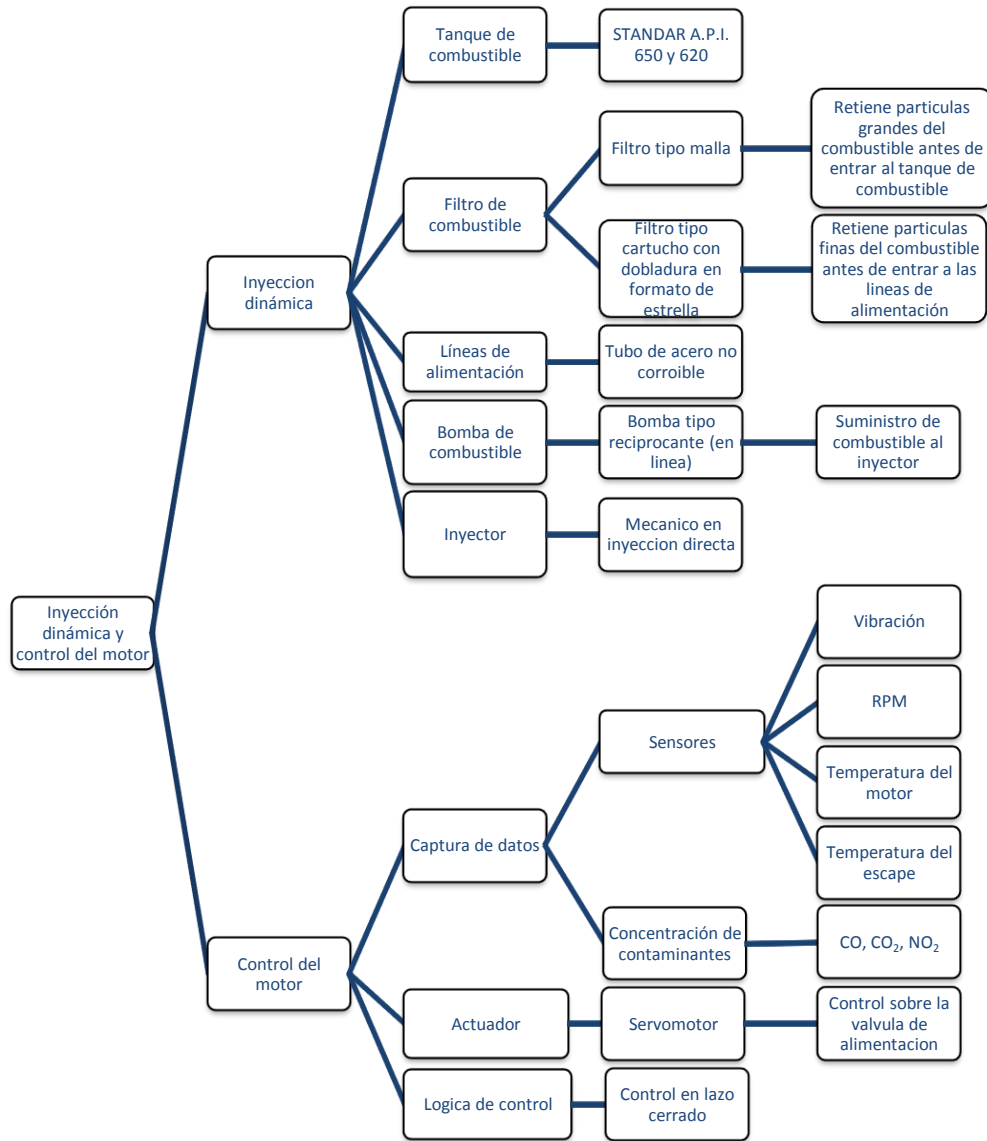
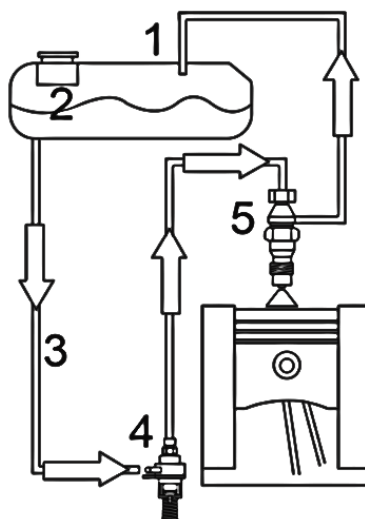


Figura 10.- Metodología para el desarrollo de la inyección dinámica del motor.

El sistema de inyección está conformado por 5 elementos y se presentan en la Figura 11. 1) tanque de combustible, 2) filtro de combustible, 3) líneas de alimentación, 4) bomba de combustible, y 5) inyector.



- 1) Tanque de combustible      3) Líneas de alimentación  
 2) Filtro de combustible      4) Bomba de combustible  
 5) Inyector

Figura 11.- Sistema para la inyección dinámica del motor.

El tanque de combustible fue seleccionado en base a típicos (STANDAR A.P.I. 650 y 620) de diseño (Tabla 10), ya que este estándar rige la normativa para el almacenamiento de hidrocarburos. El criterio para la instalación del tanque de combustible fue determinado considerando su aplicación, geometría y uso en el motor. En el presente trabajo la instalación del tanque se realizó en la parte superior mediante tornillería.

Tabla 10.- STANDAR A.P.I. 650 y 620 para tanques combustibles.

Tabla 1.1	A.P.I. 650			A.P.I. 620		
	Básico	Apéndice A	Apéndice F	Básico	Apéndice R	Apéndice Q
Presión	Atm.	Atm.	0.17 Kg/cm <sup>2</sup>	1 Kg/cm <sup>2</sup>	1 Kg/cm <sup>2</sup>	1 Kg/cm <sup>2</sup>
Temperatura Mínima	NS	(-)28.8°C	NS	(-)45.5°C	(-)54.4°C	(-)167°C
Temperatura Máxima	93.3°C	93.3°C	93.3°C	93.3°C	(-)40°C	93.3°C
Espesor Máximo del Cuerpo	44.4 cm.	12.7 cm.	44.4 mm.	NS	NS	NS
Espesor Mínimo del Cuerpo						
D < 15.2 m.		4.76 mm.			4.76 mm.	
15.2 m. < D > 36.5 m.		6.35 mm.			6.35 mm.	
36.5 m. < D > 60.9 m.		7.93 mm.			7.93 mm.	
D > 60.9 m.		9.52 mm.			9.52 mm.	
Espesor Mínimo del Techo		4.76 mm.			NS	
Espesor Máximo del Techo		6.35 mm. + CA			NS	
Ángulo Mínimo de Coronamiento						

En el caso de los filtros (para retener impurezas del combustible) y las líneas de alimentación, la selección se hizo en base a la eficiencia de filtrado requerida en el sistema de combustión motor (Figura 12). El sistema propuesto consta de un filtro tipo maya para la retención de partículas mayores a 7 mm, y un cartucho con medio filtrante configurado en formato de estrella para retener partículas mayores a 250 μm.

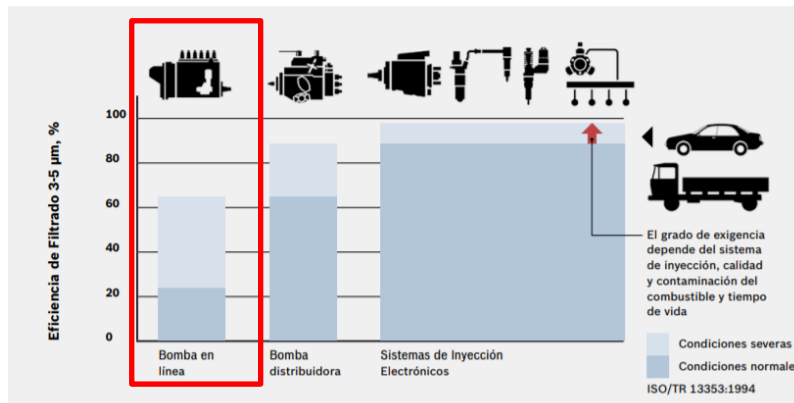


Figura 12.- Eficiencia de filtrado requerida en sistemas de bombeo diésel (Bosch, 2011).

Posteriormente, se seleccionó la bomba de combustible. El mecanismo de selección para este elemento propone el uso de una bomba recíproca (bomba en línea) ya que puede mover fluidos viscosos con caudal intermitente. La viscosidad cinemática del biodiésel a 40 °C es 4.0 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> y la del diésel es 4.3-5.2 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> con una densidad de 870 kg m<sup>-3</sup> y 832 kg m<sup>-3</sup> respectivamente. El cálculo de la potencia de la bomba propuesta se realizó mediante la Ec.5.

$$\Delta z \frac{g}{g_c} + \frac{\Delta u^2}{2g_r} + \frac{\Delta P}{\rho} = \frac{-p - \sum F}{\dot{m}} \quad \text{Ec. 5}$$

La bomba de combustible fue acoplada al monobloc del motor y es accionada por el árbol de levas en función sincronizada con el giro del cigüeñal. La selección para el inyector propuesto considera 2 rutas, 1) inyección mecánica, y 2) inyección electrónica. El proceso de selección del inyector se realizó mediante el análisis de ventajas y desventajas de cada uno (Tabla 11).

Tabla 11.- Ventajas y desventajas de los inyectores mecánicos y electrónicos.

Tipos de inyector	
Inyector mecánico	Inyector electrónico
Más robusto en funcionamiento	Mayor pulverización del diésel
Menor número de piezas	Componentes electrónicos especializados
Dependen de la sincronización mecánica del motor	Cálculo del tiempo de inyección mediante la ECU

Mollenhauer et al., (2010)

El diámetro de orificio del inyector se calculó mediante la Ec.6.

$$P = p(A/a)$$

Ec. 6

El inyector es accionado mediante el incremento de la presión en el sistema de inyección, esto como consecuencia de un incremento en la alimentación de combustible (cuando la válvula de la bomba recíproca es accionada).

Por otra parte, en lo que corresponde al sistema de control automático del motor, este manipula el flujo de combustible a partir de la posición relativa (mínimo 3 cm máximo 4 con intervalos de 0.2) de la válvula de combustible isoporcentual (durante el empleo de diésel, biodiésel, diésel/biodiésel). La Figura 13 muestra el arreglo de los componentes antes descritos, propuestos para el control del motor.

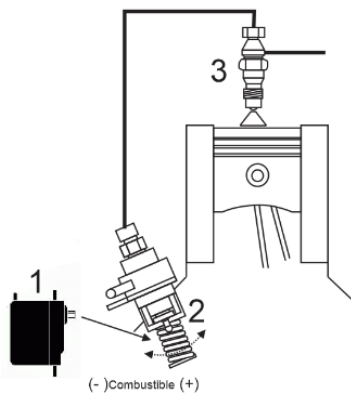


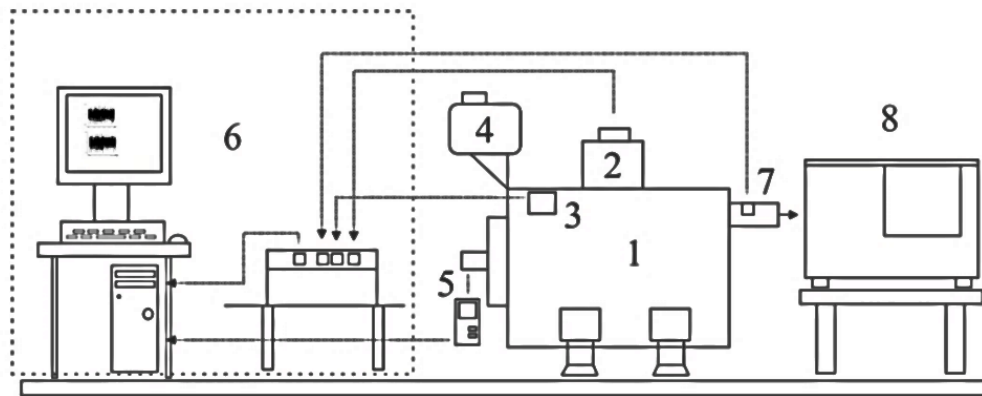
Figura 13.- Arreglo propuesto para el sistema de control automático del motor. 1.- Servomotor, 2.-Bomba de combustible, 3) Inyector.

El control propuesto se desarrolló en un sistema de lazo cerrado, el actuador empleado fue un servomotor TowerPro modelo GM995 con capacidad de 15Kg cm<sup>-1</sup>, mientras que la plataforma empleada para la programación para el lazo y el actuador fue LabVIEW. Se considera que el comportamiento del motor es resultado de la mezcla combustible empleada (B (0), B (50) y B (100)), y del ajuste de la válvula de control. Algunos autores (Moosavian et al, 2016, Uludamar et al., 2016, Du et al., 2018 Taghizadeh-Alisaraei y Mahdavian., 2019) han señalado que el comportamiento del motor puede ser descrito mediante el análisis vibracional del motor. En base a lo anterior, se propuso que el desarrollo de la inyección dinámica se lleve a cabo mediante dicho análisis. El procedimiento empleado para el análisis vibracional del motor se muestra en la Tabla 12. En cada prueba realizada se sustituyeron los filtros y se limpiaron las líneas de combustible a fin de evitar contaminación por combustible residual.

Tabla 12.- Procedimiento, indicador y mezclas empleadas en las pruebas del análisis vibracional del motor.

Paso	Procedimiento	Indicador monitoreado	Composición analizada		
1	Encendido del motor	Temperatura			
2	Alcanzar temperatura de escape constante	Velocidad angular (RPM)	Puro diésel	Mezcla diésel	Puro biodiésel
3	Establecer posición a analizar	Concentración de gases contaminantes	B (0)	biodiésel B (50)	B (100)
4	Cambio de posición	Vibración			
5	Paro del motor				

El conjunto experimental del sistema de combustión motor y el sistema de adquisición de datos para el tratamiento de las señales vibracionales generadas durante los experimentos se presentan en la Figura 14.



- |                          |                                    |
|--------------------------|------------------------------------|
| 1. Motor MEC             | 5. Tacómetro                       |
| 2. Sensor de Vibración   | 6. Sistema de adquisición de datos |
| 3. Sensor de Temperatura | 7. Sensor de temperatura escape    |
| 4. Tanque de combustible | 8. Equipo FT-IR                    |

Figura 14.- Configuración del sistema de combustión motor empleado.

### 2.3.1. Adquisición de datos para efectuar el análisis vibracional (estadístico)

La representación gráfica de la metodología de adquisición de datos para efectuar el análisis vibracional se muestra en la Figura 15.

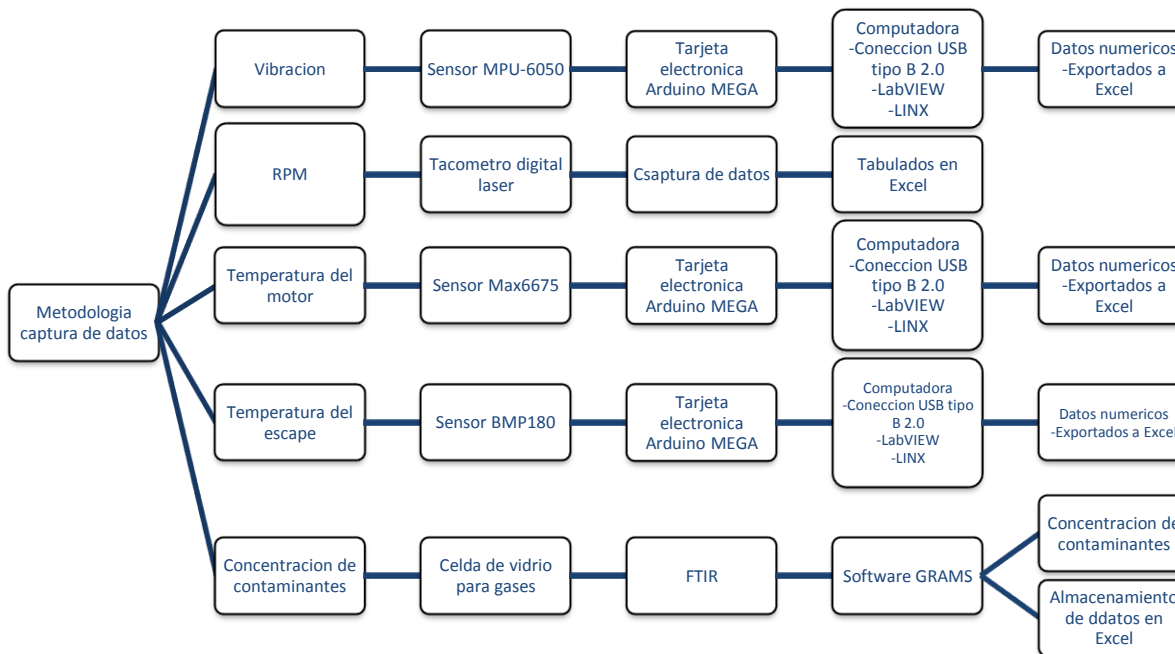


Figura 15.- Metodología de adquisición de datos para efectuar el análisis vibracional del motor.

Se capturaron simultáneamente cinco parámetros del motor: vibración, velocidad angular del cigüeñal (RPM), temperatura del cuerpo del motor y del escape, y la concentración de emisiones contaminantes (CO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>). La aceleración en el eje Y del conjunto pistón, biela y cigüeñal, se monitoreó mediante un sensor de aceleración MPU-6050, el cual fue instalado estratégicamente en la cabeza del motor (atornillado) Figura 15. El sensor es alimentado con 5 V de corriente directa (CD), equipado con un procesador digital de movimiento en 3 ejes, provee 3 señales de salida analógicas (correspondientes al eje X, Y, Z), estas señales fueron transmitidas a los puertos análogos de una tarjeta electrónica programable de código abierto (Arduino Mega 2560R3) la tarjeta fue previamente programada con LINX (algoritmo para interpretación de datos entre Arduino y LabVIEW). Una vez que la tarjeta recibió las señales del sensor MPU-6050, estas fueron enviadas a la computadora (mediante USB tipo B, 2.0) para ser interpretadas mediante LabVIEW, dicho proceso comprende la comunicación mediante el protocolo de comunicación serial, en el puerto COM4, y su correspondiente programación en lenguaje G. La programación incluye 1) la presentación de los datos en un gráfico tipo histograma, y 2) su almacenamiento para poder ser exportados a Excel. Las RPM, fueron medidas empleando un tacómetro digital marca Storageburg modelo dt-2234c, la lectura de las RPM se realizó directamente en el cuñero del motor mediante una marca de testeo previamente instalada. Los datos recabados durante la prueba fueron anotados manualmente, y posteriormente capturados en la computadora en un archivo Excel. El monitoreo de la temperatura del motor ( $T_{\text{motor}}$ ) y del escape ( $T_{\text{escape}}$ ) se realizó mediante los sensores Max6675 y BMP180 respectivamente, ambos sensores proveen una señal digital, la cual fue leída mediante el Arduino Mega a través de los puertos digitales 2 y 3 respectivamente, estas señales digitales fueron interpretadas en la computadora empleando LabVIEW mediante los comandos digital-read. Los datos generados fueron almacenados para ser exportados a Excel. Finalmente la concentración de CO, CO<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub> generados durante la operación del motor se realizó empleando un espectrofotómetro FT-IR marca Bruker modelo Vertex 70, para ello el gas generado durante la combustión fue direccionado a una celda de cristal durante un tiempo de 30 s, la muestra fue analizada en el espectrofotómetro FT-IR en un rango espectral de 800–4000 cm<sup>-1</sup>, Los espectros generados (en formato Galactic) fueron analizados mediante el software Grams AI Versión 7.02, en donde se pudo determinar la concentración de los contaminantes (mediante

la integración del área bajo la curva del espectro y su respectiva comparación con la librería del programa), para posteriormente capturar las concentraciones reportadas en un archivo Excel. El tiempo de muestreo para los parámetros de vibración, RPM,  $T_{\text{motor}}$  y  $T_{\text{escape}}$  fue de 120 s (ya que se observó que a mayor tiempo de muestreo no había un cambio significativo en los datos adquiridos). Una vez capturados cada uno de los datos (En Excel) se procedió a su análisis estadístico empleando Origin Lab V9.0 y Statistica V10.0.

### **2.3.2. Procesamiento de los datos y análisis estadístico**

Los datos de vibración obtenidos durante las pruebas experimentales (por duplicado) fueron tratados mediante un análisis estadístico, el cual incluye 3 puntos, 1) el cálculo de la media de cada intervalo, 2) cálculo de la mediana de la tabla de frecuencias, y 3) determinar los valores máximos y mínimos de la serie generada. De los resultados obtenidos en los 3 puntos anteriores se realizó un diagrama de caja (BoxPlot), el cual permite ver valores atípicos de vibración en los datos experimentales. Valores que se asocian a una combustión deficiente.

El proceso de selección del régimen óptimo de funcionamiento del motor partió del análisis estadístico de los valores de vibración registrados durante la operación de este, con el cual, se pudo determinar la tendencia media de la aceleración del motor y su correspondiente comportamiento vibracional. Dicha selección se llevó a cabo mediante un sistema electrónico que determinaba la posición del inyector en el punto óptimo de operación del motor, es decir, donde hubiera una menor inestabilidad del sistema.

### **2.4. Desarrollo del sistema de enfriamiento**

El desarrollo del sistema de enfriamiento se llevó a cabo implementando un conjunto de aspas (24 aspas en acero al carbono), las cuales fueron acopladas al volante de inercia del motor (mediante tornillos de ajuste), este sistema de aspas tiene como propósito inducir la convección (convección forzada) al cuerpo del motor, el número de aspas, el material y su inclinación fueron determinados en base a típicos de diseño.

## **2.5. Preparación de las diferentes formulaciones de combustibles y análisis de los gases de combustión**

El diésel mineral utilizado en esta investigación fue adquirido en la gasolinera local. Este combustible está compuesto por aproximadamente 75% de hidrocarburos saturados y aproximadamente 25% de hidrocarburos aromáticos. Este combustible será etiquetado como B (0). El biodiésel utilizado en el presente estudio se preparó en el laboratorio a partir de aceite de freír de desecho mediante un proceso catalítico de dos pasos, tal como se describe en el Anexo 1. Este combustible será etiquetado como B (100). La mezcla diésel-biodiésel usada que contiene 50% (volumen) de cada uno, se designará como B (50). El biodiésel utilizado en este estudio se caracterizó por su contenido de ésteres metílicos mediante el método de prueba EN 14103. La determinación de la glicerina libre, unida y total, junto con mono, di y triglicéridos, se realizó siguiendo el método ASTM D 6584.

## **2.6. Diseño y construcción del sistema catalítico para la eliminación de contaminantes generados por el motor construido**

### **2.6.1. Preparación del catalizador 3%Ag/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se utilizó polvo de CeO<sub>2</sub> suministrado por Aldrich (99.99%), como material de soporte. El catalizador se preparó mediante impregnación utilizando la cantidad apropiada de solución acuosa de AgNO<sub>3</sub> (Aldrich 99.99%) para obtener una mezcla nominal de 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. La suspensión se agitó magnéticamente a temperatura ambiente durante 1 h, posteriormente los catalizadores se recuperaron por filtración y se lavaron a fondo para eliminar las especies sin reaccionar y se secaron a 120 °C durante la noche. Después del secado, la muestra se redujo en H<sub>2</sub> puro utilizando un caudal de flujo de alimentación de 80 ml min<sup>-1</sup> a 450 °C durante 4 h. La temperatura del horno se incrementó a una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>. Después de enfriar a temperatura ambiente (25 °C) bajo un flujo de H<sub>2</sub>, la muestra se purgó con nitrógeno durante 30 minutos y se almacenó en condiciones secas, siendo etiquetada como 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. Se preparó una muestra de CeO<sub>2</sub>, sin impregnación con solución de sal de metal, de la misma forma para usarla como referencia.

Se utilizó un sorptómetro Mini II de Belsorp (Japón) para registrar las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los catalizadores. El área de superficie específica ( $S_g$ ) de las muestras se estimó a partir de sus concentraciones de N<sub>2</sub> a 77 K, mediante el análisis BET. Las muestras (1 g cada una) se desgasificaron a 400 ° C durante 2 h antes de registrar sus isothermas de adsorción-desorción. Después de enfriar a temperatura ambiente (25 °C), las isothermas se registraron en el rango de presión de 0.0 a 6.6 kPa. Se usó el análisis de la regresión de la porción lineal de las isothermas a presión de equilibrio cero para determinar la captación de saturación.

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X (XPS) fueron registrados en catalizadores reducidos recién preparados antes y después de los diferentes ciclos de oxidación de los hollines, utilizando un espectrómetro electrónico Escalab 200R, equipado con un analizador hemisférico, que funciona en un modo de energía de paso constante. Se utilizó la emisión de MgK<sub>α</sub> monocromática ( $h\nu = 1253.6$  eV) del tubo de rayos X que funciona a 10 mA y 12 kV para registrar los espectros XPS de las muestras. Se escanearon diferentes regiones energéticas de interés de los fotoelectrones varias veces para obtener buenas relaciones de señal a ruido. Las intensidades de los picos de emisión se estimaron determinando la integral de cada pico después de restar un fondo en forma de S y ajustar el pico experimental a las curvas Lorentzianas / Gaussianas (80% L / 20% G). Las posiciones de los picos de los elementos se corrigieron utilizando la posición del pico de C1s proveniente del carbono adventicio que apareció a  $284.9 \pm 0.2$  eV.

Los espectros de reflectancia difusa (DRS) de los catalizadores se midieron en discos prensados en seco (15 mm de diámetro) utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV-vis equipado con una esfera integradora, y BaSO<sub>4</sub> como muestra de reflectancia estándar. La cristalinidad y la fase estructural de las muestras se verificaron mediante difracción de rayos X en polvo (DRX), utilizando la radiación CuK<sub>α</sub> ( $\lambda = 1.5406$  Å) de un difractorómetro Bruker D8 Discover. El rango de exploración de 10-110 ° se utilizó con un tamaño de paso de 0.03 ° y una velocidad de exploración de 10 s / paso.

## 2.7. Determinación de la posible evolución de la naturaleza de los contaminantes generados por el motor, en función de los sistemas de marcha y paro, de inyección dinámica y de enfriamiento investigados en esta tesis

### 2.7.1. Generación del material particulado

La actividad catalítica para la oxidación del hollín no fue determinada utilizando hollines comerciales (por ejemplo, Printex, Degussa), ya que los materiales particulados de las mezclas de diésel y biodiésel no están disponibles comercialmente. Los diferentes materiales particulados se generaron quemando los combustibles en un reactor de aire controlado, como se describe esquemáticamente en la

Figura 16. En este trabajo, el término "hollín" se usa para referir tanto a las fracciones solubles como las insolubles (carbono) de las emisiones de combustibles quemados. La emisión del escape del recipiente se dirigió a la muestra de catalizador (200 mg) colocada dentro de un reactor de cuarzo tubular (diámetro interior de 10 mm) en un horno programable con un termopar montado internamente.

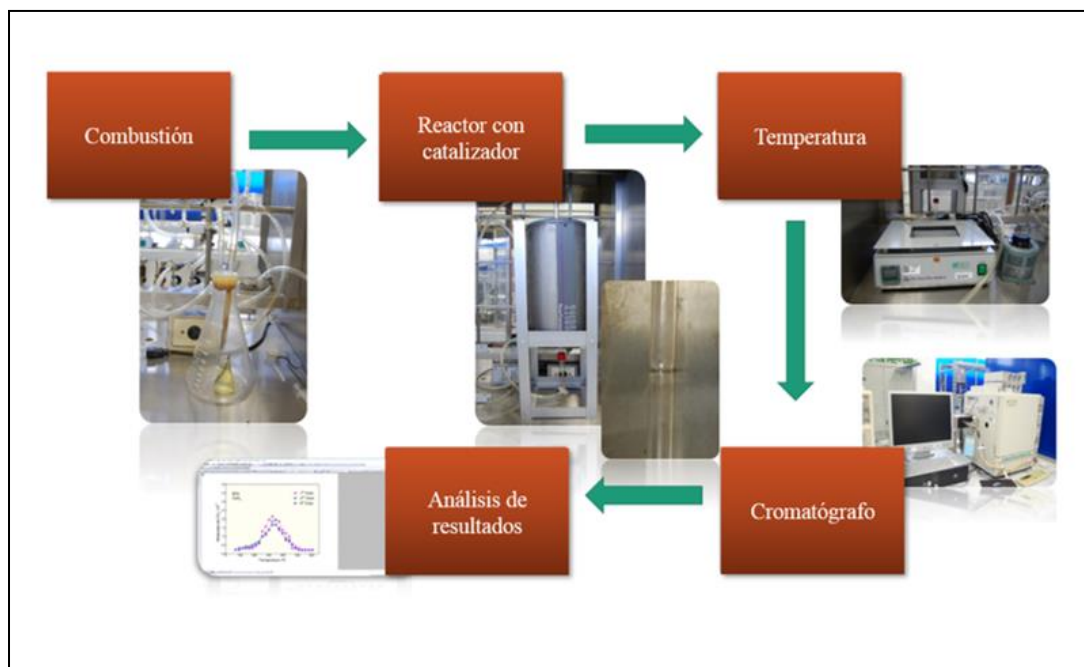


Figura 16.- Diagrama esquemático del sistema utilizado para monitorear la combustión de material particulado catalizada por un proceso de 3% de Ag/CeO<sub>2</sub>.

La precisión de la temperatura medida dentro del reactor fue de  $\pm 1$  ° C. El proceso fue llevado a cabo utilizando un caudal de volumen de alimentación de aire de  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , que consiste en un 20% vol. de  $\text{O}_2$  y 80% vol. de  $\text{N}_2$ . Durante la generación del material particulado, el contenido de oxígeno en el gas de reacción disminuyó debido a las reacciones. Con el fin de verificar que la combustión del diésel tuvo lugar en condiciones de escasez, el flujo de volumen de alimentación de oxígeno en el escape del recipiente se controló mediante cromatografía de gases. El flujo de oxígeno se mantuvo por encima de  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  durante todo el proceso de combustión (oxígeno en exceso durante la combustión de diésel). El hollín generado fue retenido por el catalizador en el reactor tubular. Después de 1 h de combustión, la cantidad total de material particulado retenida por el catalizador en un experimento en blanco fue de aproximadamente  $8.45 \pm 0.5 \text{ mg}$  (se empleó una balanza Shimadzu AX200). La relación de masa hollín/catalizador fue de aproximadamente  $0.042 \pm 0.2$ . El contacto resultante entre el material particulado y el catalizador en este caso se consideró como un contacto deficiente.

### **2.7.2. Caracterización del material particulado**

Los grupos funcionales orgánicos en los hollines sintetizados en esta investigación se analizaron en un espectrómetro Bruker FT-IR (Vertex 70) en el rango espectral de  $800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Se utilizaron gránulos finos y uniformes de KBr preparados con 0.2% en peso de cada una de las muestras para registrar los espectros FT-IR. La cristalinidad de las partículas de material particulado fue determinada mediante difracción de rayos X (DRX), utilizando el mismo difractómetro utilizado para el análisis de los catalizadores. El análisis morfológico de los materiales particulados B (0), B (50) y B (100) se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido JEOL JMS-6610LV (SEM) equipado con un espectrofotómetro de rayos X de energía dispersa OXFORD (EDX). El área superficial específica ( $S_g$ ) de las muestras y la distribución del tamaño de los poros fueron determinadas a partir de sus concentraciones de  $\text{N}_2$  a 77 K, utilizando el método BET. El análisis se realizó con el mismo sorptómetro utilizado para estimar el área de superficie específica de los catalizadores. Las muestras ( $\sim 0.010 \text{ g}$  cada una) se desgasificaron a  $250$  ° C durante 2 h antes de registrar sus isotermas de adsorción-desorción. Después de enfriar a

temperatura ambiente (25 ° C), las isothermas se registraron en el intervalo de presión de 0.0 a 6.6 kPa. Se usó la técnica de extrapolación de la porción lineal de las isothermas a presión de equilibrio cero para determinar la captación de saturación. Los espectros Raman de las tres muestras de hollín diésel se registraron en el espacio espectral de 200-3000  $\text{cm}^{-1}$  en un espectrómetro de micro Raman JOBIN-YVON de Horiba utilizando la línea de 633 nm (1 mW) de un láser de He-Ne como fuente de excitación. Los datos fueron recolectados por geometría retro-dispersa. El diámetro del punto del láser sobre las muestras fue de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$ , y la resolución del espectrómetro fue de 3  $\text{cm}^{-1}$  a 633 nm. Las muestras se prepararon presionando las muestras de hollín en polvo sobre portaobjetos de vidrio. Los coeficientes de intensidad de los picos de grafito desordenado (banda "D") y grafito (banda "G") se utilizaron para determinar el contenido total de grafito en muestras de hollín utilizando un programa de ajuste de curvas en el software OriginLab. Como la relación de intensidad integrada del grafito desordenado (banda 'D') al grafito (banda 'G') es inversamente proporcional al tamaño del plano microcristalino, (que corresponde a la dimensión en el plano del dominio microcristalino único en el grafito), el análisis de características espectrales, (tales como la posición del pico, intensidad, y ancho de banda de cada una de las bandas de componentes), se realizó para comprender la naturaleza de las muestras de hollín carbonoso.

### **2.7.3. Oxidación del hollín mediante oxidación térmica programada (OTP)**

Después de la acumulación de material particulado sobre la superficie del catalizador, se purgó el aire durante 15 minutos para eliminar los productos de combustión débilmente unidos. El caudal de aire (20% en volumen de  $\text{O}_2$  y 80% en volumen de  $\text{N}_2$ ) se mantuvo a 100  $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ . La mezcla se calentó desde temperatura ambiente (25 ° C) hasta 600 ° C a una velocidad de 5 ° C  $\text{min}^{-1}$ . Se insertó un termopar en la mezcla de material particulado y catalizador para controlar su temperatura junto con el calor exotérmico de la oxidación del material particulado. Las emisiones del reactor se analizaron a través de un cromatógrafo de gases, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD) para monitorear la evolución del  $\text{CO}_2$  a diferentes temperaturas. El cromatógrafo está equipado con una columna Porapak para analizar las evoluciones de  $\text{CO}_2$  en función de la temperatura de la mezcla de catalizador-hollín. El proceso que comprende la acumulación de hollín en el catalizador a

temperatura ambiente (durante 1 h), su posterior oxidación a alta temperatura, y luego el enfriamiento a 25 °C, se designa como un ciclo. La duración de cada ciclo fue de aproximadamente 5 h. La Figura 17 muestra el perfil de temperatura-tiempo de un ciclo completo. Después del primer ciclo, se realizaron cinco ciclos similares sobre la misma muestra de catalizador. [Corro et al., 2019]

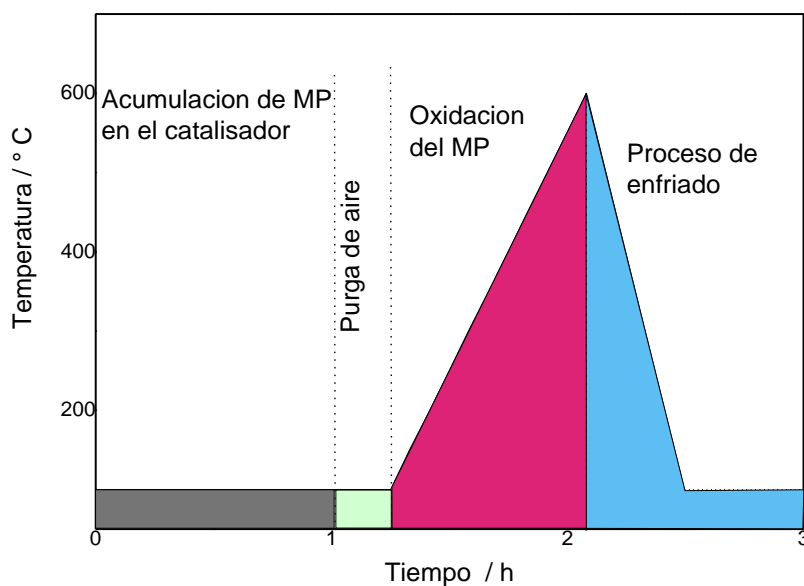


Figura 17.- Ciclo de oxidación del material particulado.

# CAPÍTULO III

## Resultados

### 3.1. Diseño de los sistemas y componentes en software CAD basado en heurísticas

El análisis de los componentes que conforman el sistema de combustión motor, así como los cambios que se presentan en los mismos a través del tiempo, permitieron determinar los componentes principales del sistema de combustión motor que opera bajo el ciclo de diésel, dichos componentes son: Pistón, biela, camisa, cigüeñal, monoblock y accesorios (Figura 18).

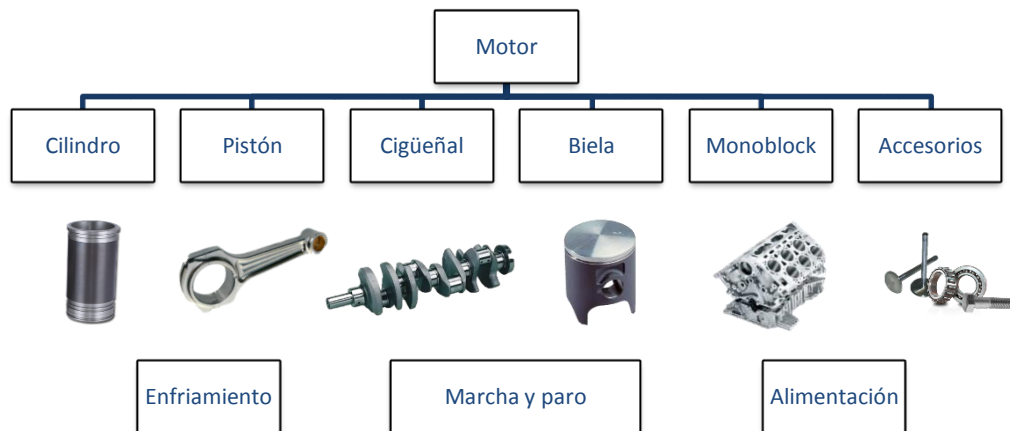


Figura 18.- Principales sistemas y componentes del motor diésel.

Una vez identificados los componentes principales del motor, se seleccionaron los típicos y las heurísticas para su dimensionamiento, estos fueron los empleados por Heywool en 1998, Escobar-Calderón et al., en 2008 y Rodríguez et al., en 2008. Las heurísticas recopiladas para el diseño del sistema de combustión se presentan en las Ec. 7-18, estas fueron empleadas para desarrollar el cálculo que se requiere para el dimensionamiento de los componentes principales del motor. Los pasos desarrollados para el cálculo de cada uno de los componentes se describen a continuación:

### ***Diseño del cilindro o camisa***

1.- A partir de la cilindrada del motor a diseñar  $V_d$ , se determinó el valor del diámetro del cilindro  $B$  (o la carrera del pistón  $L$ ) mediante la Ec. 7.

$$V_d = \frac{\pi}{4} B^2 L \quad \text{Ec. 7}$$

2.- Una vez obtenido el diámetro  $B$  se determinó la altura  $H$  de la camisa empleando la ecuación para el cálculo del volumen de cuerpos cilíndricos.

3.- Se determinó el espesor del cilindro o camisa ( $e_c$ ), este tiene valores típicos de 3 a 5 mm para motores diésel, con lo cual se asegura la rigidez de la camisa.

### ***Diseño del pistón***

Los pasos para el cálculo del pistón se describen a continuación:

1.- Una vez calculado el valor del diámetro de la camisa del motor  $B$ , se obtuvo el valor del diámetro del pistón. La holgura de la camisa con respecto al pistón debe ser de 0.05cm entre cada uno de los elementos.

2.- Se calculó la altura del pistón  $H$  mediante la Ecuación 8.

$$\frac{H}{B} = 0.9 a 1.3 \quad \text{Ec. 8}$$

3.- Se determinó la distancia de la mitad del pasador (o bulón) hasta el tope superior del pistón  $l_1$ , y la distancia de la mitad del pasador hasta el tope inferior del pistón  $l_2$ , empleando las Ec. 9 y 10.

$$\frac{l_1}{B} = 0.42 a 0.65 \quad \text{Ec. 9}$$

$$\frac{l_2}{B} = 0.5 a 1.2 \quad \text{Ec. 10}$$

4.- Para el cálculo de la distancia desde la superficie de la cabeza del pistón hasta el primer anillo  $e$  se empleó la Ec. 11.

$$\frac{e}{B} = 0.06 a 0.09 \quad \text{Ec. 11}$$

5.- El espesor de la pared del pistón  $S$  se obtuvo mediante la Ec. 12.

$$\frac{S}{B} = 0.05 a 0.16 \quad \text{Ec. 12}$$

### ***Diseño del cigüeñal***

La metodología para el cálculo de las dimensiones del cigüeñal se presenta a continuación.

1.- Del valor calculado para el diámetro del cilindro  $B$ , se obtuvo la distancia entre los contrapesos del cigüeñal ( $D$ ) dada la igualdad siguiente (Ec. 13).

$$B = D \quad \text{Ec. 13}$$

2.- Para determinar el valor de la carrera del pistón  $L$  se empleó la Ec. 14 ( $R_{bs}$  tiene valores de 0.8 a 1.2 para motores de tamaño pequeño a mediano, disminuyendo a aproximadamente 0.5 para los motores CI grandes de baja velocidad).

$$R_{bs} = \frac{B}{L} \quad \text{Ec. 14}$$

3.- Una vez determinado el valor de la carrera del pistón  $L$ , se determinó la longitud de la manivela mediante la Ec. 15.

$$L = 2a \quad \text{Ec. 15}$$

Finalmente fue posible determinar el diámetro de la manivela el cual es  $0.66D$ .

### ***Diseño de la biela***

Para el cálculo la biela se emplean los siguientes pasos.

1.- La longitud de la biela  $l$  se determinó mediante la Ec. 16.

$$R = \frac{l}{a} \quad \text{Ec. 16}$$

$R = 3$  a  $4$  para motores pequeños y medianos, aumentando de  $5$  a  $9$  para motores de velocidad lenta.

2.- Es posible calcular el diámetro del pasador o bulón  $db$ , conociendo el valor del diámetro del pistón  $B$ , empleando la Ec. 17.

$$\frac{db}{B} = 0.23 \text{ a } 0.30 \quad \text{Ec. 17}$$

3.- El diámetro externo de la cabeza de la biela corresponde a  $1.2a$  a  $1.45db$  mientras que el pie de esta es  $0.75D$ .

La distribución de cada uno de los componentes principales del motor se muestra en la Figura 19.

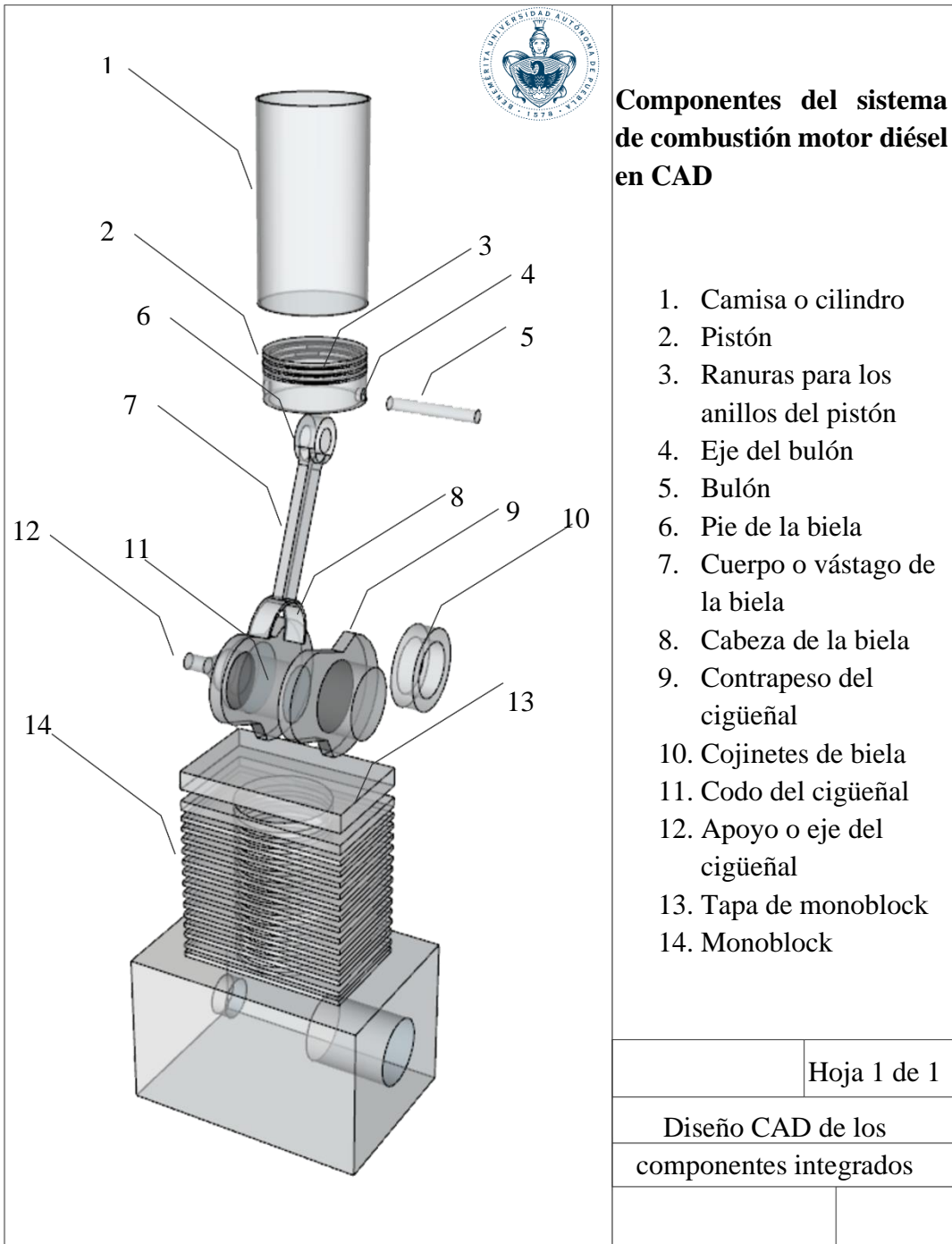


Figura 19.- Componentes del sistema de combustión motor diésel en CAD.

## Validación de las heurísticas de diseño

Posterior al estudio de las heurísticas de diseño y su relación entre ellas, se realizó un programa (Figura 20) para el cálculo de los componentes principales del motor, dichos cálculos fueron validados con un motor real HSP Vx18, los resultados de los cálculos versus las medidas reales se presentan en la Tabla 13.

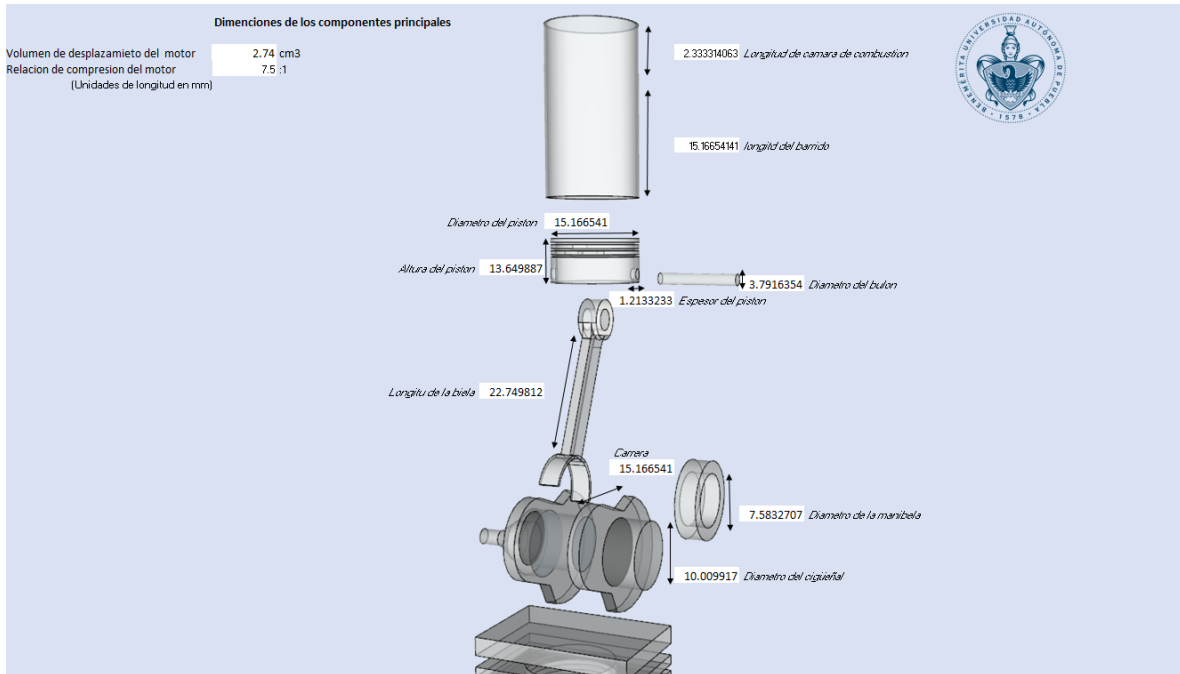


Figura 20.- Interfaz del programa realizado para el cálculo de las dimensiones de los componentes principales del motor.

En la Tabla 13, se aprecia que los resultados de las heurísticas pueden determinar eficientemente las medidas de diseño de los componentes principales del motor. Lo cual permite a través de las heurísticas de diseño, modificar puntos de interés en el diseño de un motor que opere mediante mezclas diésel-biodiésel.

Tabla 13.- Parámetros calculados mediante heurísticas versus reales del motor HSP Vx18.

<b>Elemento</b>	<b>Calculado (cm)</b>	<b>Real (cm)</b>
Volumen de desplazamiento 7.5:1	2.76 cm <sup>3</sup>	2.74 cm <sup>3</sup>
<b>Pistón</b>		
Diámetro	1.51	1.64
Espesor	0.12	0.1
Altura	1.36	1.4
Distancia superior al bulón	0.6	0.5
Distancia inferior al bulón	0.7	0.7
<b>Biela</b>		
Longitud del cuerpo	2.2	2.1
Diámetro del pie	1.5	0.49
Diámetro interno de la cabeza	0.39	0.39
Diámetro externo de la cabeza	0.5	0.6
<b>Camisa</b>		
Alto S/tope	1.5	1.3
Diámetro externo	1.81	1.93
Diámetro interno	1.51	1.69
Espesor	0.3	1-1.
<b>Cigüeñal</b>		
Diámetro de la manivela	0.7	0.5
Diámetro perno al motor	1.0	1.0
<b>Bulón</b>		
Diámetro	0.3	0.22
Longitud		0.42

A continuación, se calcularon algunos parámetros para determinar la eficiencia del motor (motor HSP Vx18), en el cual se validaron los resultados de las heurísticas de diseño de los componentes principales. El motor cuenta con las siguientes características reportadas: una potencia de 1 Hp o 0.745 kW a 2800 rpm.

El par motor o torque es el momento de fuerza que ejerce un motor sobre el eje de transmisión de potencia (la tendencia de una fuerza para girar un objeto alrededor de un eje o punto de apoyo), normalmente se mide con un freno dinamométrico. La potencia  $P$  entregada por el motor y absorbida por el dinamómetro es el producto del par y la velocidad angular:

$$P = 2\pi nM \quad \text{Ec(80)}$$

Donde  $n$  es la velocidad de rotación del cigüeñal. En unidades SI:

$$P(kW) = 2\pi n(\text{rev/s})M(N - m)x10 - 3 \quad \text{Ec(81)}$$

$$\frac{P(kW)}{2\pi n(\text{rev/s})} = M(N - m)x10 - 3; \frac{0.754kW}{2\pi n(28000/60)} = 2.571x10^{-4}N - m$$

El par es una medida de la capacidad que tiene un motor para realizar trabajo, sin embargo, éste depende del tamaño del motor. Para lograr un valor normalizado que permita comparar la capacidad del motor diseñado con respecto a motores de diferentes tamaños, normalmente se define una cantidad llamada *presión media efectiva (pme)*. La *pme* es una medida muy útil del funcionamiento relativo del motor y se obtiene dividiendo el trabajo por ciclo, por el volumen desplazado en el cilindro por ciclo.

$$\text{Trabajo por ciclo} = \frac{p \cdot i}{n} \quad \text{Ec(82)}$$

$$W_c = \frac{0.745kW \cdot 1}{\left(\frac{28000rpm}{60}\right)} = 0.0159$$

Donde  $i$  es el número de revoluciones del cigüeñal por cada carrera de potencia por cilindro (dos para cuatro tiempos, uno para dos tiempos), entonces, en unidades SI:

$$pme(kPa) = \frac{P(kW) \cdot ix10^{-3}}{Vd(dm^3)n(\text{rev/s})} \quad \text{Ec(83)}$$

$$\frac{0.745kW \cdot 1x10^{-3}}{2.74x10^{-3} \cdot \left(\frac{28000rpm}{60}\right)} = 5.826x10^{-4}kPa$$

Así mismo la potencia máxima al freno puede ser estimada a partir de un valor típico de la *pme*.

$$N \frac{pme(kPa) \cdot V(dm^3) \cdot n_{max}}{1x10^{-3} \quad e_{max}} \quad \text{Ec(84)}$$

$$\frac{5.826x10^{-4}kPa \cdot 2.73x10^{-3}dm^3 \cdot \left(\frac{28000rpm}{60}\right)}{1x10^{-3}} = 7.44x10^{-7}kW$$

### **Diagramas CAD de los componentes principales basados en heurísticas**

A partir de las heurísticas de diseño y su correspondiente metodología para el cálculo de los componentes principales, se generaron los diagramas en software CAD para el diseño del motor (Figuras 22-25)

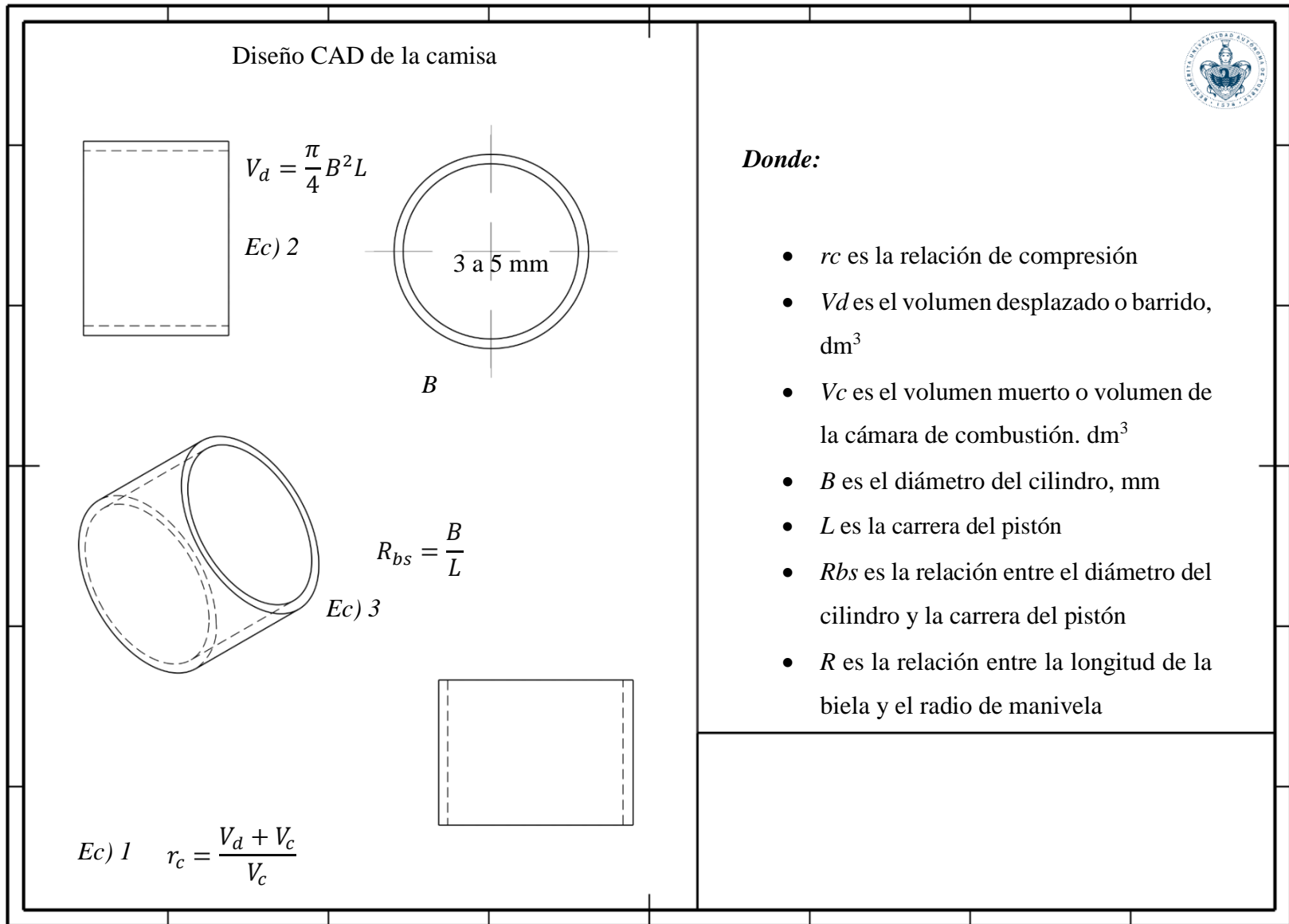


Figura 21.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo de la camisa.

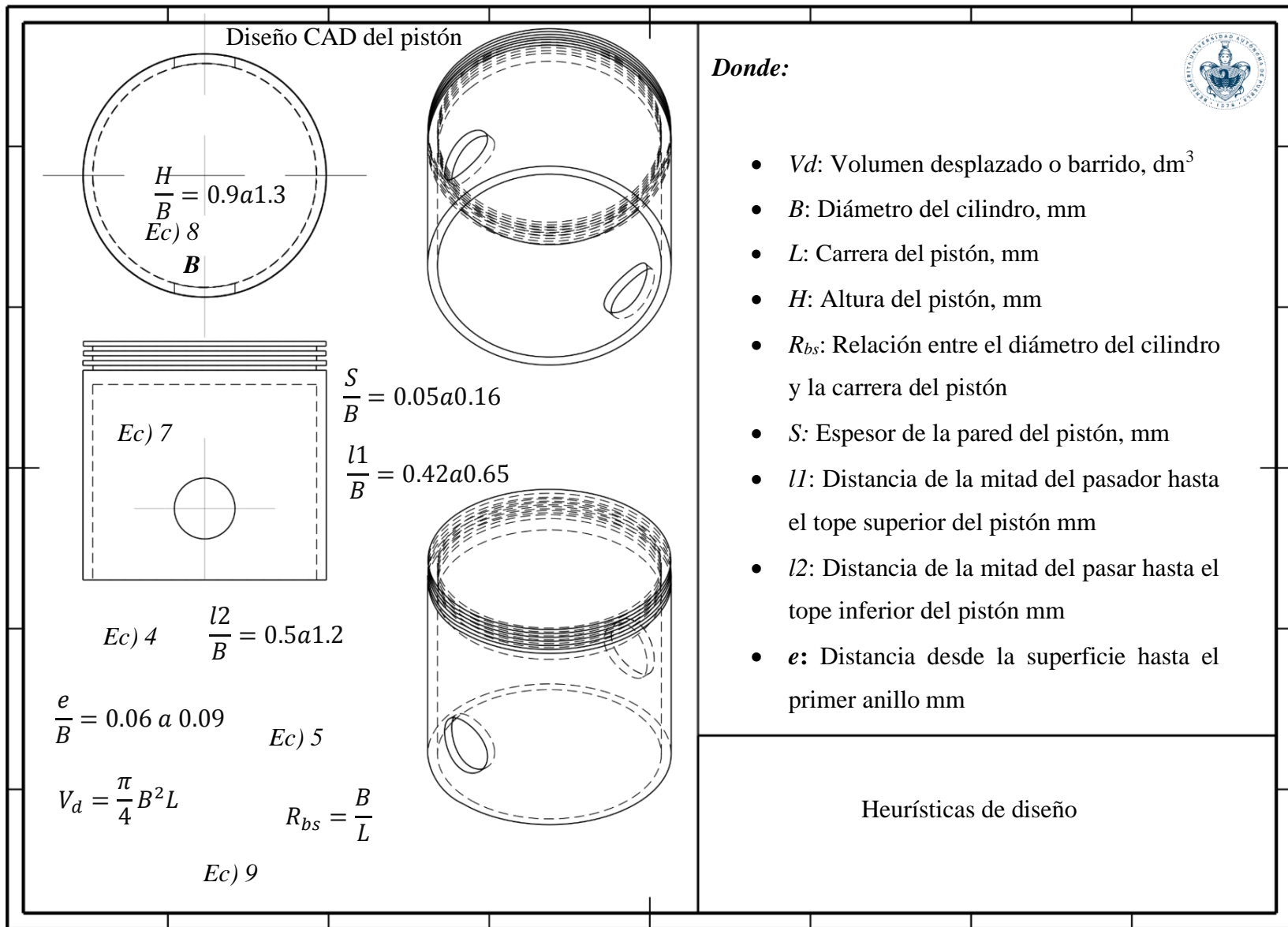


Figura 22.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo del pistón.

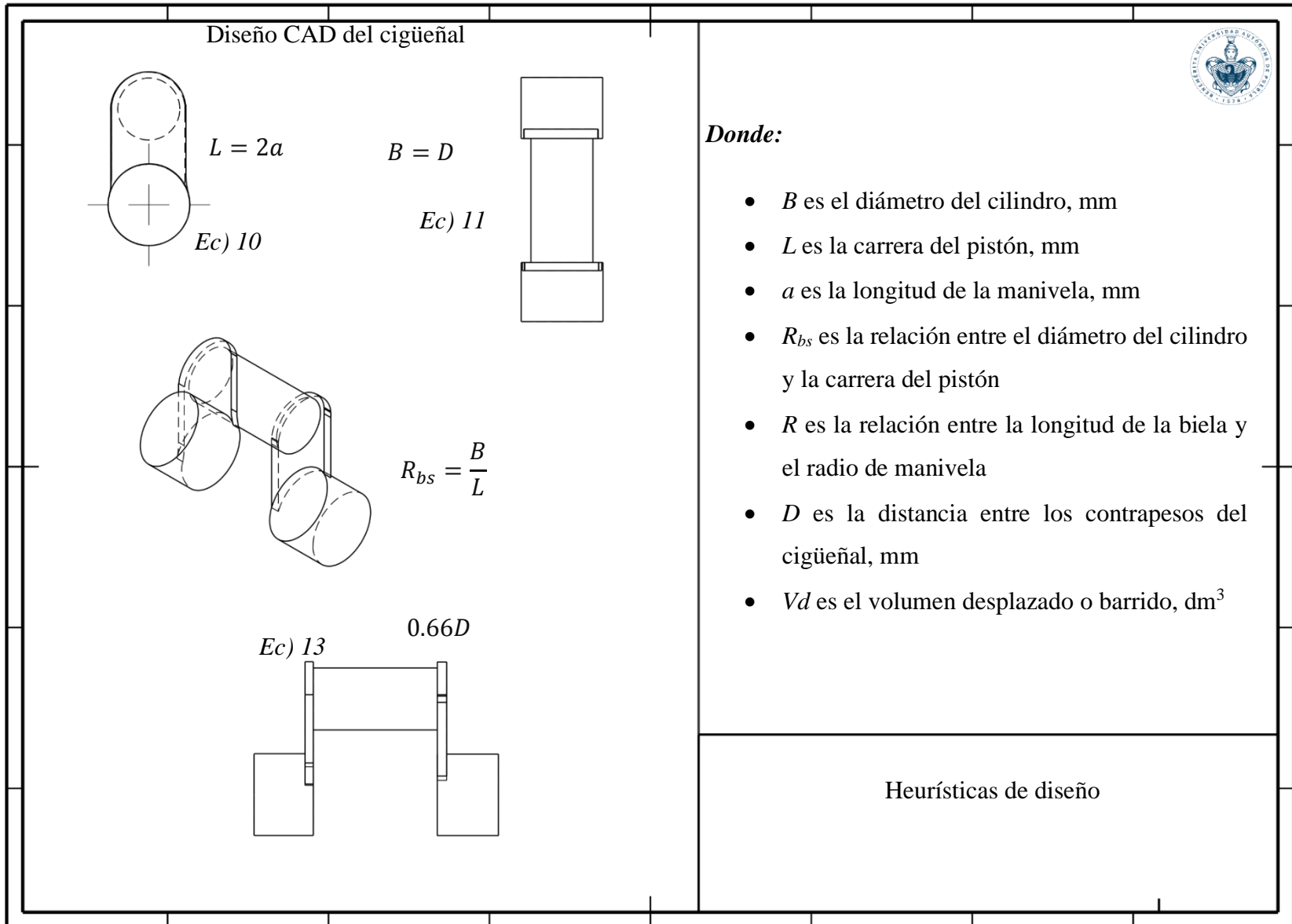


Figura 23.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo del cigüeñal.

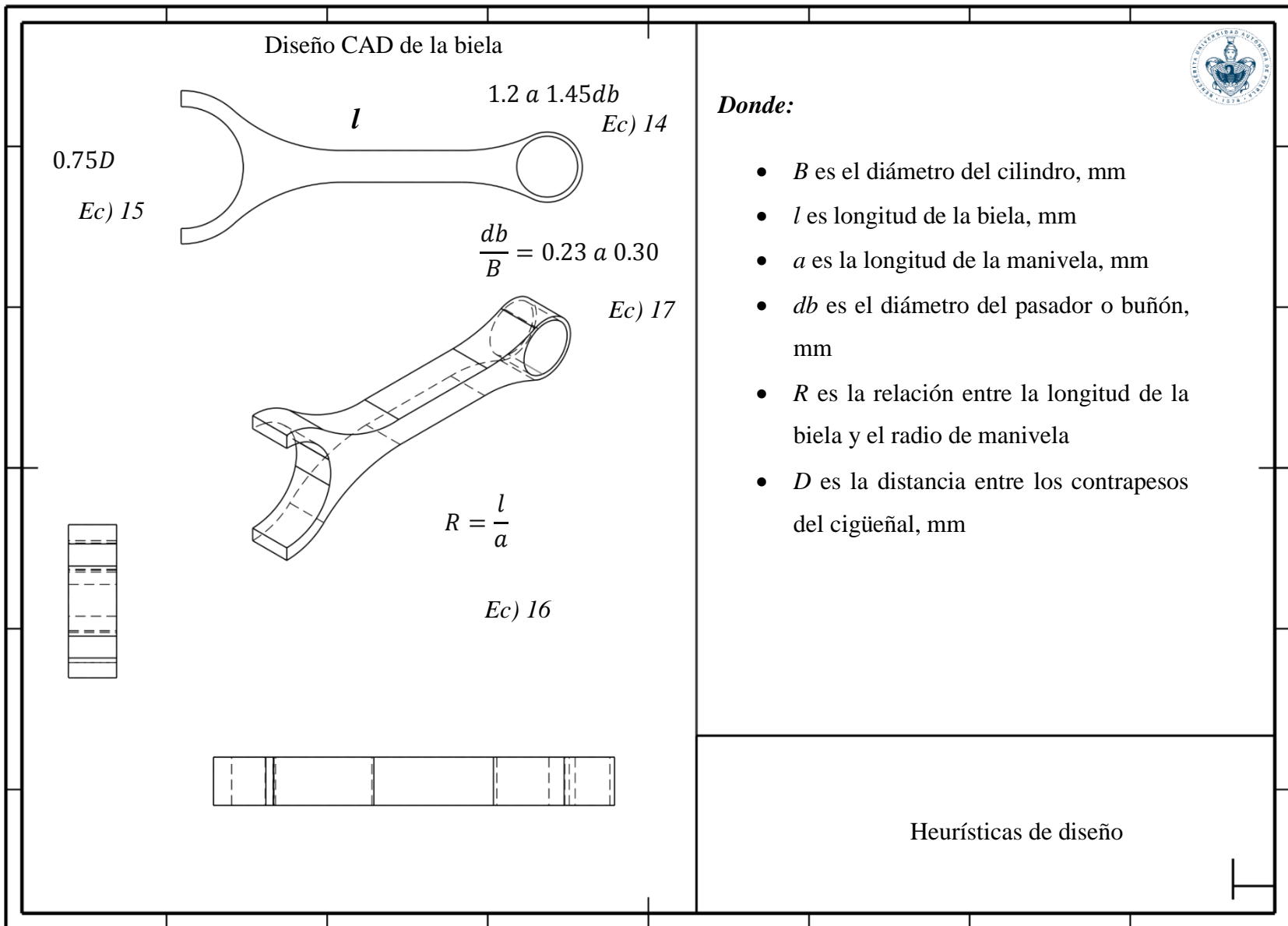


Figura 24.- Diseño CAD y heurísticas para el cálculo de la biela.

El motor diseñado fue manufacturado por la empresa Ecomaqmx en la ciudad de Puebla, México. Este modelo coincide con las dimensiones del modelo 178FD por lo que no fue necesario realizar el maquinado específico de cada componente, sin embargo, el sistema de control que incluye sensores y actuadores fue tratado por separado tal como se verá en las siguientes secciones. Varias perspectivas y ensamblaje del motor se muestran en la Figura 25, así mismo las medias del motor manufacturado contra las medias del diseño mediante heurísticas se presentan en la Tabla 14.

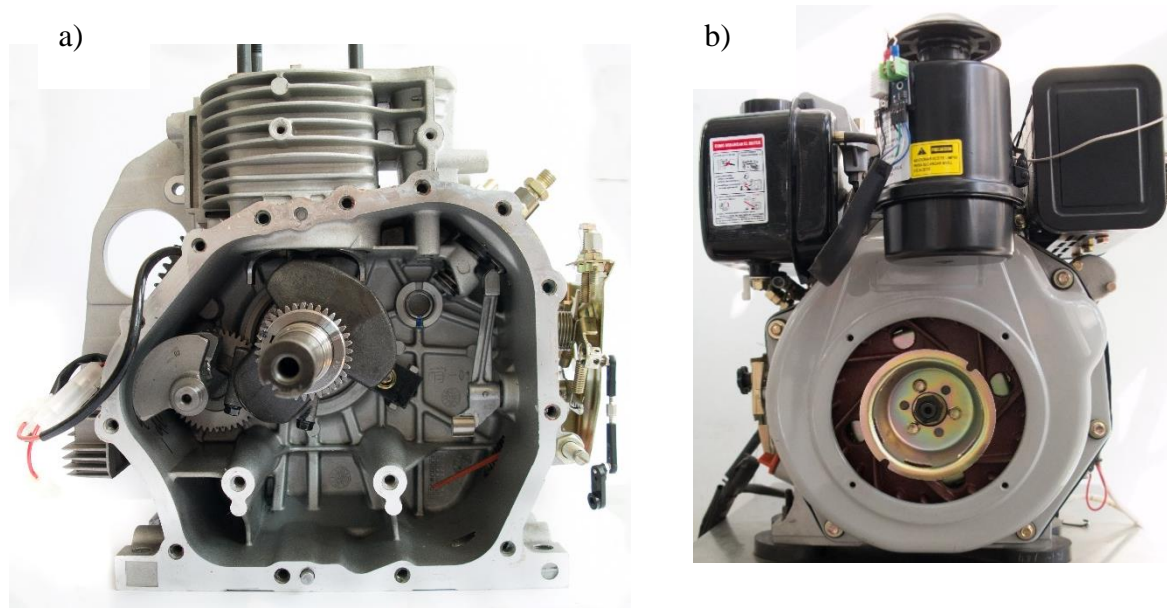


Figura 25.- Sistema de combustión motor desarrollado en el presente trabajo, a) vista frontal sin tapa, b) vista posterior: I) tanque de combustible II) filtro de aire y III) escape del motor

Tabla 14.- Dimensiones del motor manufacturado con respecto al diseño generado mediante heurísticas.

Elemento	Calculado (cm)	Real (cm)
<b>Pistón</b>		
Diámetro	7.23	7.82
Espesor	0.40	0.35
Altura	6.50	6.19
<b>Biela</b>		
Longitud del cuerpo	10.83	10.63
Diámetro del pie	7.23	8.36

Tabla 14 Continuación. - Dimensiones del motor manufacturado con respecto al diseño generado mediante heurísticas.

<b>Camisa</b>		
Alto	11.22	10.63
Diámetro	72.00	72.23
<b>Cigüeñal</b>		
Diámetro de la manivela	4.76	4.75

### 3.2. Desarrollo del sistema de marcha y paro

Una vez diseñado y desarrollado el sistema de combustión motor (sección 9.1), se implementó el sistema de marcha y paro junto con una interfaz que permitió la comunicación del usuario o el sistema de control con el motor diseñado (Figura 26).

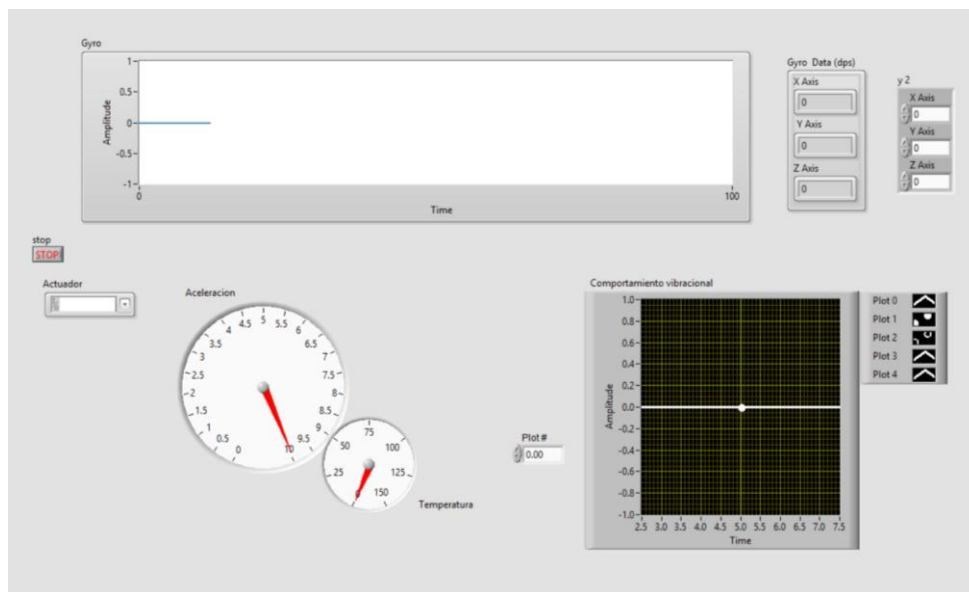


Figura 26.- Software desarrollado para la comunicación con el sistema de combustión motor.

La programación se desarrolló en lenguaje G (Visual, Grafico) y fue empleada la plataforma LabVIEW. Se logró desarrollar un sistema de control, mediante actuadores en el motor de arranque (Figura 27), y en la posición en el sistema de inyección, así como la implementación de sensores de presión, temperatura y vibración en el sistema de combustión motor.



Figura 27.- Motor de arranque seleccionado para el sistema de combustión motor.

### **3.3. Desarrollo de la inyección dinámica y control del motor**

Se diseñó y desarrolló la aplicación de un sistema de control dinámico basado en el análisis vibracional del motor, mismo que se instaló en un motor de combustión interna (CI) MEC para la regulación de emisiones contaminantes en la combustión de diésel-biodiésel, con el cual se pudieron llevar a cabo diferentes pruebas con diferentes escenarios que incluyen parámetros tales como posición del inyector y composición de las mezclas combustibles, lo que permitió el análisis del sistema de control en la mitigación de contaminantes en los gases de postcombustión. Las señales de vibración expresadas en términos de estabilidad y desviación para cada una de las posiciones se muestran en las Figura 29-31. Se observa claramente que la posición de la válvula de alimentación de inyección en 3.2 cm afectó significativamente la vibración general del motor, de modo que la amplitud de la vibración aumentó sustancialmente, y que por el contrario la posición de la válvula de alimentación en 3.6 cm favoreció la estabilidad del sistema.

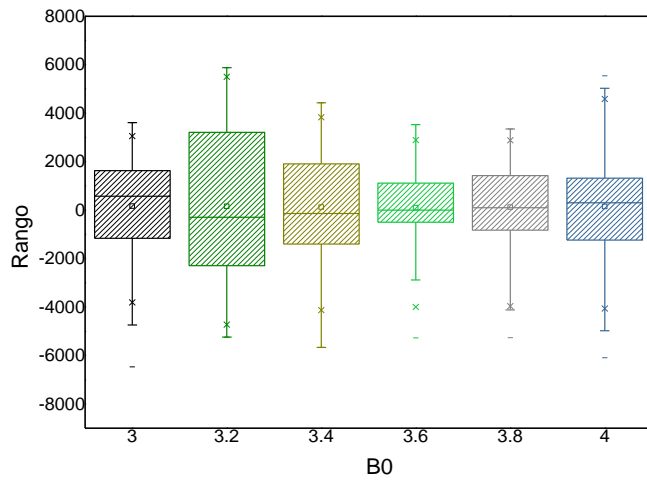


Figura 28.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (0) en la vibración en el sistema motor.

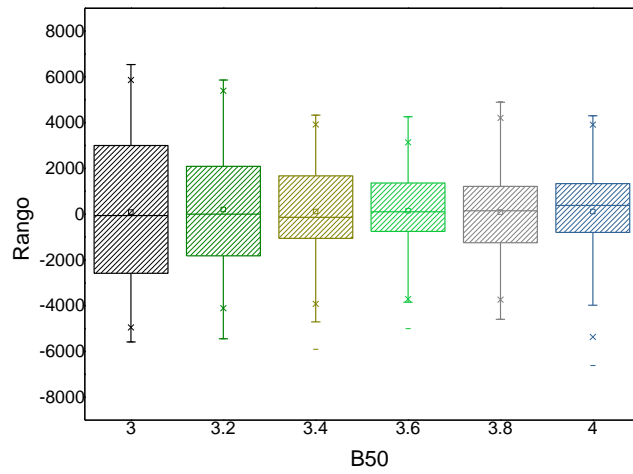


Figura 29.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (50) en la vibración en el sistema motor.

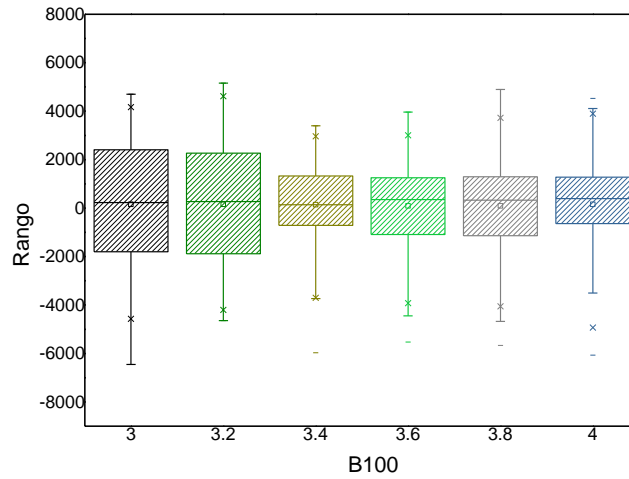


Figura 30.- Efecto de la posición de la válvula de alimentación empleando B (100) en la vibración en el sistema motor.

El sistema y lazo de control se ilustran en la Figura 31, en la cual se puede observar que el controlador es la posición de la válvula de inyección, y que al posicionarse a una distancia definida, este abre/cierra la alimentación sobre la salida de la bomba de inyección, generando una mayor o menor inyección de combustible.

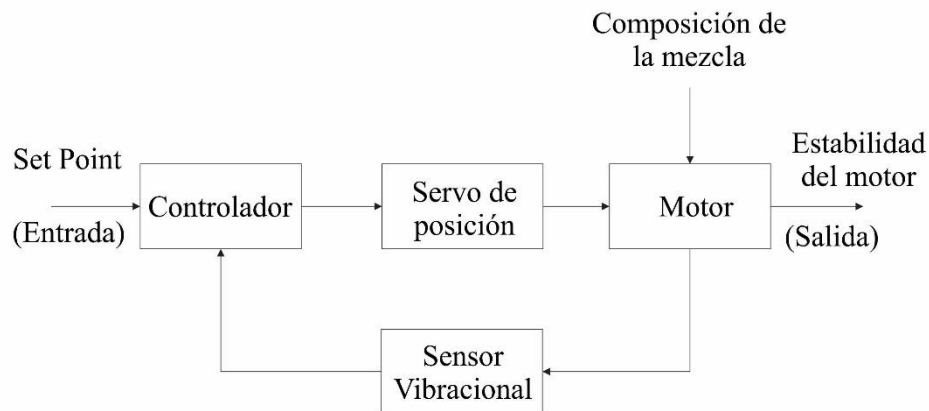


Figura 31.- Sistema de control desarrollado en el presente trabajo.

Así mismo, los datos correspondientes a la generación de contaminantes en la posición óptima de la válvula de alimentación en cada composición, se reportan en la Tabla 15, como

se puede apreciar, a media que existe una mayor proporción de biocombustible las emisiones de CO y CO<sub>2</sub> se ven reducidas sin embargo el NO<sub>2</sub> aumenta.

Tabla 15.- Posiciones relativas óptimas versus contaminantes generados a diferentes composiciones.

Mezcla Compuesto	B0	B50	B100
	Partes por millón (PPM)		
Dióxido de carbono	6106	5827	5789
Monóxido de carbono	1390	764	587
Dióxido de nitrógeno	8	71	77

Así mismo se ven afectadas las revoluciones por minuto y la temperatura del gas en el escape (Tabla 16), sin embargo, la temperatura del motor permanece constante, lo cual indica que la desviación en la vibración estándar es causada por la composición del combustible y la posición relativa de la válvula de alimentación y no a un cambio de temperatura en el sistema de combustión motor.

Tabla 16.- Posiciones de la válvula de alimentación y su efecto en la temperatura y revoluciones por minuto del motor.

Posición (cm)	RPM	Temperatura del aceite en el motor (°C)	Temperatura escape (°C)
3.0	2722		99.5
3.2	3141		104.7
3.4	3429	110	112.5
3.6	3512		126.7
3.8	3762		138.5
4.0	3966		146.7

### 3.4. Desarrollo del sistema de enfriamiento

El sistema de enfriamiento desarrollado para el motor diseñado se presenta en la Figura 32, este consta de un sistema de aspas el cual esta acoplado al volante de inercia del motor, las aspas conducen el aire fresco de los alrededores al monobloc donde el aire caliente (resultado de la combustión en el motor) es reemplazado por el aire inducido por las aspas, a su vez este tiene salida por el lado frontal del motor donde se encuentra el cuñero, esto mediante conductos que se encuentran rodeando la parte externa del monobloc.



Figura 32.- Sistema de enfriamiento de convección forzada acoplado al volante de inercia del motor desarrollado.

### 3.5. Preparación de las diferentes formulaciones de combustibles y análisis gases de combustión

#### Caracterización del biodiésel utilizado para la generación de hollín B (100) y B (50).

El biodiésel utilizado en este estudio se produjo en nuestro laboratorio a partir de aceite de freír de desecho mediante un proceso catalítico de dos pasos, tal como se muestra en el apartado de Anexos. El análisis cualitativo y cuantitativo del biodiésel se presenta en la Tabla 17. Como se puede ver, el biodiésel obtenido contiene 98.8 % de ésteres metílicos, y contenidos muy bajos de monoglicéridos, diglicéridos y triglicéridos, demostrando su alta calidad para su empleo como combustible.

Tabla 17.- Propiedades físicas y químicas del biodiésel utilizado para la generación de hollín.

Propiedad	Unidades	Valor
Densidad a 15 °C	kg·m <sup>-3</sup>	870
Viscosidad cinemática a 40 °C	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4.0
Contenido de ester	% (m·m <sup>-1</sup> )	98.8
Monoglicéridos	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.01
Di glicéridos	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.0058
Triglicéridos	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.0009
Glicerina libre	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.08

### 3.6. Diseño y construcción de un sistema catalítico para la eliminación de contaminantes generados por el motor construido

#### 3.6.1. Caracterización del catalizador

##### *Área superficial*

El área de superficie específica de los catalizadores antes y después de los 6 ciclos de oxidación fue estimada a partir de sus isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> registradas a 77 K. Los resultados obtenidos revelaron un área de superficie específica de 23 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y 45 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para los catalizadores de CeO<sub>2</sub> y 3% Ag/CeO<sub>2</sub> respectivamente.

##### *DRX*

Los espectros DRX de CeO<sub>2</sub> fresco, 3% Ag/CeO<sub>2</sub> antes y después de los 6 ciclos de oxidación del material particulado B (0) se muestran en la Figura 33. La muestra fresca de 3% Ag/CeO<sub>2</sub> reveló cuatro picos claros de difracción de Ag metálica ( $2\theta = 38.1^\circ, 44.6^\circ, 64.67^\circ, 77.54^\circ$ ), que se podrían relacionar con los picos de difracción de las estructuras de cristales cúbicos (fcc) centrados (JCPDS # 87-0717), mientras que no se observó difracción debido al óxido de plata. Los picos agudos e intensos aparecieron en  $2\theta = 28.54^\circ, 33.08^\circ, 47.48^\circ, 56.30^\circ, 59.09^\circ, 69.42^\circ, 76.60^\circ, 79.08^\circ$ , son los picos de difracción característicos del soporte de CeO<sub>2</sub> (JCPDS 43-1002). Los espectros de 3% Ag/CeO<sub>2</sub> antes y después de los 6 ciclos de oxidación del material particulado B (0) revelaron los mismos picos de difracción de Ag<sup>0</sup> metálica.

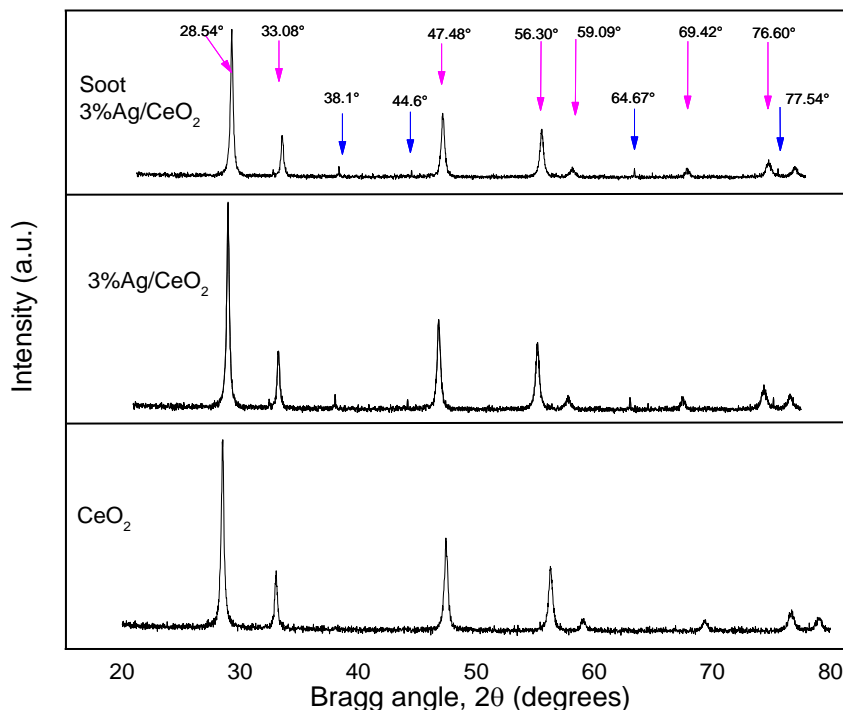


Figura 33.- Espectros DRX de CeO<sub>2</sub> fresco, 3% Ag/CeO<sub>2</sub> antes y después de los 6 ciclos de oxidación.

Los espectros de DRX del catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> empleando B (50) y B (100) después de 6 ciclos de oxidación del material particulado también revelaron los mismos picos de difracción de Ag<sup>0</sup> metálica. Estos resultados indican que las nano partículas de plata formadas en la superficie de CeO<sub>2</sub> tienen una alta estabilidad térmica y química, incluso en condiciones de fuerte oxidación durante los ciclos de oxidación del material particulado.

### ***Reflectancia difusa***

La Figura 34 presenta los espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) de la muestra 3%Ag/CeO<sub>2</sub> y de CeO<sub>2</sub>. El espectro DRS de CeO<sub>2</sub> reveló una banda de absorción amplia entre 200 y 400 nm, y un borde de absorción en 380 nm. Si bien la extrapolación del borde de absorción reveló una energía de banda prohibida (band-gap) de ~2.97 eV para la muestra fresca de CeO<sub>2</sub>, la banda ancha de absorción de energía mayor que aparece en la muestra es probablemente el resultado de la superposición de las bandas a 267 y 326 nm, asociadas a la transferencia de carga Ce<sup>3+</sup>-O<sup>2-</sup> y transiciones entre banda Ce<sup>4+</sup>-O<sup>2-</sup> [36,37]. Por otro lado, el espectro de absorción de la muestra de Ag/CeO<sub>2</sub> al 3% reveló dos bandas, la primera

apareció entre 400 y 650 nm, con un máximo de alrededor de 500 nm, correspondiente a la superposición de la señal de resonancia del plasmón superficial de plata (SPR) (400–550 nm) con las señales de transición  $\sigma$ - $\sigma^*$  y  $n$ - $\sigma^*$  de grupos  $Ag_n$ , que aparecen en el rango espectral de 330–360 nm y 440–540 nm, respectivamente [Mitchell et al., 1981]. La segunda banda se observa iniciando a 426 nm, que está cerca del borde de absorción de  $CeO_2$  y muestra un valor de intervalo de banda de aproximadamente 2.87 eV. Es importante tener en cuenta que la banda atribuida a  $Ag_4^{2+}$  [Linnert et al., 1990, Ershov et al., 1993] no se pudo observar debido a la superposición de las amplias señales de absorción de  $CeO_2$ , que se extienden a través de 200–400 nm. La débil absorción en el intervalo espectral de 220–350 nm para la muestra de 3%  $Ag/CeO_2$  en comparación con la muestra de  $CeO_2$  probablemente es debido a la formación de unas pocas partículas de  $Ag$  más grandes sobre  $CeO_2$ , que no absorben la luz UV.



Figura 34.- Espectros de reflectancia difusa UV-Vis (DRS) de la muestra 3%  $Ag/CeO_2$  y de  $CeO_2$ .

### ***Caracterización por XPS del catalizador 3% $Ag/CeO_2$ .***

Los espectros XPS de alta resolución del catalizador de 3%  $Ag/CeO_2$  fresco y después los ciclos de oxidación del material particulado B (0), el material particulado B (50) y del material particulado B (100) se muestran en la Figura 35. La banda de emisión  $Ag 3d_{5/2}$  en

la muestra fresca de 3% Ag/CeO<sub>2</sub> alcanzó un máximo alrededor de 368.0 eV, corresponde al estado electrónico Ag<sup>0</sup> [Richter et al., 2002, Hoflund et al., 2000, She y Flytzani-Stephanopoulos 2006]. Las posiciones de la banda de emisión Ag 3d<sub>5/2</sub> de la muestra, antes y después de su utilización en los ciclos de oxidación del hollín se presentan en la Tabla 18. Como puede verse en la Tabla 17, la posición de la emisión de Ag 3d<sub>5/2</sub> se mantuvo igual incluso después de usar los catalizadores durante 6 ciclos de oxidación de hollín, independientemente de la naturaleza del hollín. El resultado indica que el estado electrónico cero (Ag<sup>0</sup>, metálico) de la plata en 3% Ag/CeO<sub>2</sub> se mantuvo inalterado incluso después de su uso en los ciclos de oxidación. Las relaciones atómicas Ag/Ce en el catalizador antes y después de su uso en los ciclos de oxidación del hollín estimadas por XPS también se presentan en la Tabla 18. La relación atómica Ag/Ce en la superficie del catalizador detectada es de 0.17. Estos resultados sugieren que las nanopartículas de plata formadas en la superficie de CeO<sub>2</sub> tienen una alta estabilidad térmica y química, incluso en condiciones de fuerte oxidación durante los ciclos de oxidación del hollín.

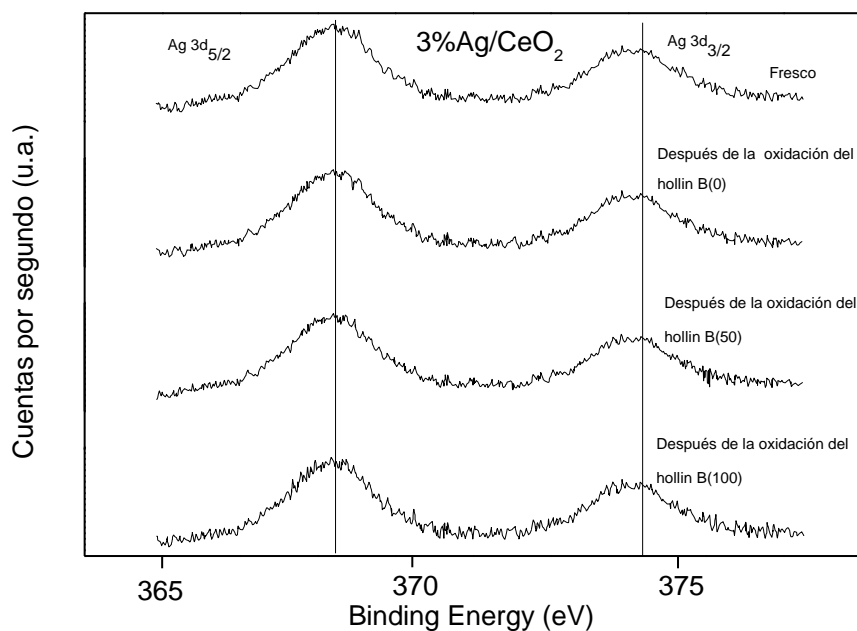


Figura 35.- Espectros XPS de alta resolución del catalizador de 3% Ag/CeO<sub>2</sub> fresco y después los ciclos de oxidación.

Tabla 18.- Posición de la energía de enlace de la emisión de Ag  $3d_{5/2}$  y relaciones atómicas de Ag / Ce en la superficie del catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> antes y después de su uso en 6 ciclos de oxidación de hollín. El % de áreas de la señal del componente Ag  $3d_{5/2}$  en las muestras (nuevas y usadas) se presentan entre paréntesis.

Catalizador 3%Ag/CeO <sub>2</sub>	Hollín usado en los ciclos de oxidación	Ag $3d_{5/2}$ (eV)		Ag/Ce
Fresco	--	368.12	(100)	0.17
Usado	Hollín B (0)	368.01	(100)	0.15
Usado	Hollín B (50)	368.13	(100)	0.15
Usado	Hollín B (100)	368.08	(100)	0.16

### **3.7. Determinación de la posible evolución de la naturaleza de los contaminantes generados por el motor en función de los sistemas de marcha y paro, de inyección dinámica y de enfriamiento investigados en esta tesis**

#### **3.7.1 Caracterización de los hollines B (0), B (50) y B (100)**

##### *Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier*

La Figura 36 muestra los espectros FT-IR de los hollines B (0), B (50) y B (100) sintetizados en esta investigación. Los espectros FT-IR de los hollines revelaron picos dentro de la región del infrarrojo medio. Las bandas observadas para las tres muestras indican que, independientemente del combustible utilizado para generarlas, casi todos los grupos funcionales estaban presentes en los tres hollines. Sin embargo, la banda observada a 1548 cm<sup>-1</sup> para los hollines B (0) y B (50), correspondientes al estiramiento C = C de aromáticos y alquenos, no se detectó en B (100). Además, se observaron diferencias en las intensidades de señal para los tres hollines. Las diferencias observadas en los espectros FT-IR de los hollines concuerdan con la composición química de su origen. El estiramiento de C-H correspondiente a los grupos funcionales tipo alcano y tipo alqueno se observó a 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920 cm<sup>-1</sup> y 2854 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Se encontró que las intensidades de estos picos disminuyeron de B (100) a B (0), lo que indica un menor contenido de hidrocarburo alifático en B (0).

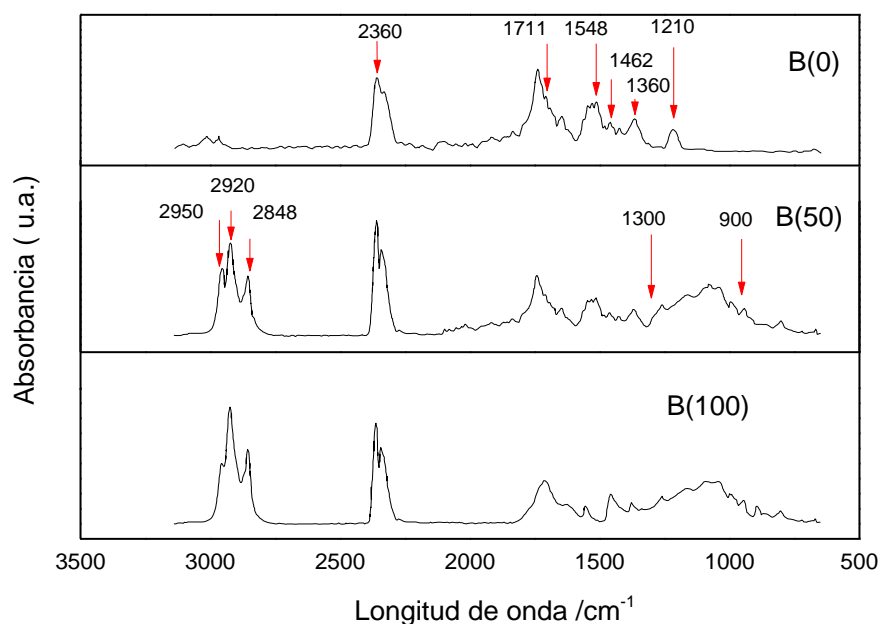


Figura 36.-Espectros FT-IR de los hollines B (0), B (50) y B (100).

El pico detectado alrededor de  $1711\text{ cm}^{-1}$  asignado al carbonilo C=O que se extiende en los aldehídos y cetonas alifáticos y aromáticos, estuvo presente en los tres hollines (B0, B50 y B100), lo que indica que los combustibles contienen estos mismos compuestos. El pico a aproximadamente  $1548\text{ cm}^{-1}$  se asignó a C=C, estiramiento de aromáticos y alquenos. La señal a aproximadamente  $1462\text{ cm}^{-1}$  corresponde al coque convencional [Salamanca et al., 2012, Bellamy., 1975]. La señal que apareció a  $1360\text{ cm}^{-1}$  se ha observado en grafito, carbón negro y carbón activado [Sarbak., 1999].

Por otro lado, los picos que aparecieron entre  $1300$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron al estiramiento de C-O en éteres, y los ésteres presentes en los hollines [Stuart., 2004]. Aunque las intensidades de estos picos fueron altas para los hollines B (100) y B (50), no se detectaron en el hollín B (0); lo que indica que el hollín B (100) y el hollín B (50) son más ricos en grupos funcionales oxigenados que el hollín B (0). Es interesante observar la aparición de una señal clara a  $1210\text{ cm}^{-1}$  en el espectro FT-IR del hollín B (0). La señal probablemente corresponde a los compuestos de sulfato formados en las partículas de hollín durante la combustión de los compuestos sulfatados presentes en el combustible diésel mineral.

De los resultados obtenidos, se puede concluir que el hollín producido a partir de B (0) o mineral diésel contiene cantidades más bajas de carbonos alifáticos y compuestos que contienen oxígeno que los hollines producidos a partir de la combustión de B (50) y B (100). Los grupos oxigenados presentes en los hollines producidos a partir de la combustión B (50) y B (100), al calentarse, inician la oxidación del hollín a temperaturas relativamente más bajas. Además, los carbonos alifáticos reaccionan con el oxígeno a temperaturas más bajas que los hidrocarburos aromáticos. Los resultados obtenidos también pueden apoyar la mayor reactividad oxidativa de los hollines producidos a partir de B (100) y B (50), con respecto a la reactividad oxidativa del hollín producido a partir de B (0).

### **Análisis SEM**

Las imágenes SEM (Microscopia Electrónica de Barrido) típicas de los hollines B (0), B (50) y B (100) se muestran en la

Figura 37. El tamaño de las partículas de hollín formado varió entre 200 y 500 nm para los tres hollines. Es interesante observar que los tres hollines presentan una estructura amorfa a pesar de la naturaleza del combustible quemado.

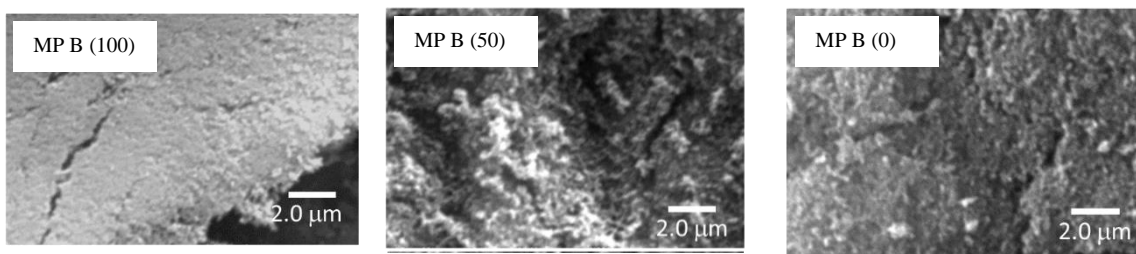


Figura 37.- Imágenes SEM de los diferentes hollines (X 8,500) utilizados en el presente trabajo.

### **Análisis de la composición de los hollines**

Mientras que los resultados del análisis FTIR indicaron cualitativamente que B (50) y B (100) tenían una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados, para obtener una información cuantitativa sobre la composición elemental de los hollines B (0), B (50) y B (100), sus espectros EDX (Espectrometría de dispersión de energía de rayos X) se registraron y analizaron con el software EDAX Genesis. Los resultados (Tabla 19) indicaron la presencia de átomos de C y O en los hollines (ya que los átomos de H no se pueden detectar con esta

técnica). Claramente, la adición de biodiésel aumenta las cantidades de compuestos oxigenados en los hollines. El hollín B (0) reveló el contenido de oxígeno más bajo (3.95% en peso) y el hollín B (100) reveló el contenido de oxígeno más alto (6.47% en peso).

Tabla 19.- B (0) hollín, B (50) hollín y B (100) datos de caracterización del hollín.

Hollín	Área específica superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volumen de poro total (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Diámetro medio de poro (nm)	Composición de elementos (% peso)		
				C	O	C/O
B (0)	100.57	0.51	20.55	96.06	3.95	24.3
B (50)	77.47	0.44	22.78	94.96	5.04	18.8
B (100)	166.45	0.98	23.75	93.53	6.47	14.4

### *Difracción de rayos X*

La Figura 38 muestra los espectros de DRX de los materiales particulados B (0), B (50) y B (100). En la figura, se puede ver una amplia señal que se extiende a través de valores de 2θ de 15 a 35 °, mostrando la naturaleza amorfa de los tres materiales particulados.

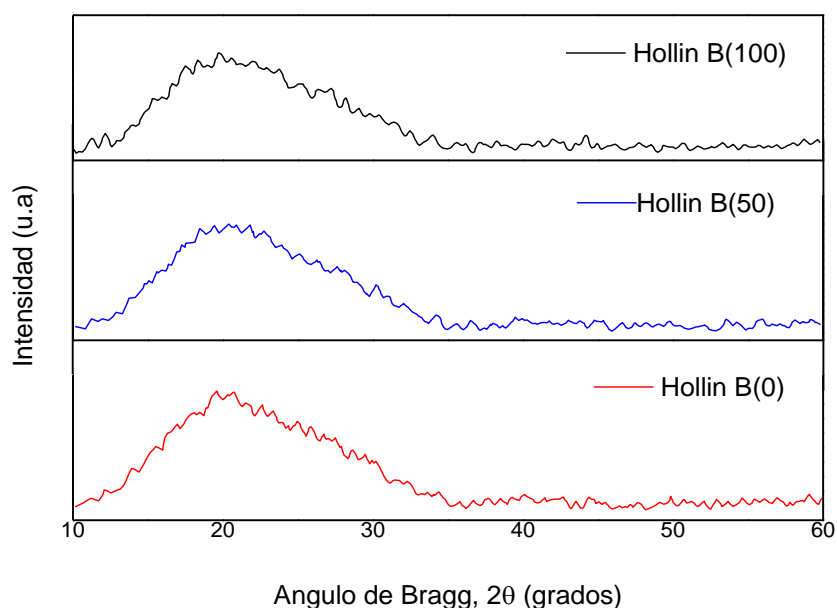


Figura 38.- Espectros de DRX de los hollines B (0), B (50) y B (100).

### Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los hollines

Se espera que la influencia del área superficial en el comportamiento de oxidación de los hollines proporcione información importante, ya que se espera que la quimisorción de oxígeno en los sitios de superficie activa y la posterior formación de complejos de superficie dependan del área de superficie específica de las partículas de hollín. Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de todos los hollines revelaron (Figura 39) la adsorción de tipo II, características de sólidos no porosos o poco porosos con meso y macro porosidad. EL crecimiento inicial en la rama de adsorción por debajo de una presión relativa de 0.1, indica la finalización de la adsorción en la monocapa y el inicio de la adsorción en las siguientes capas.

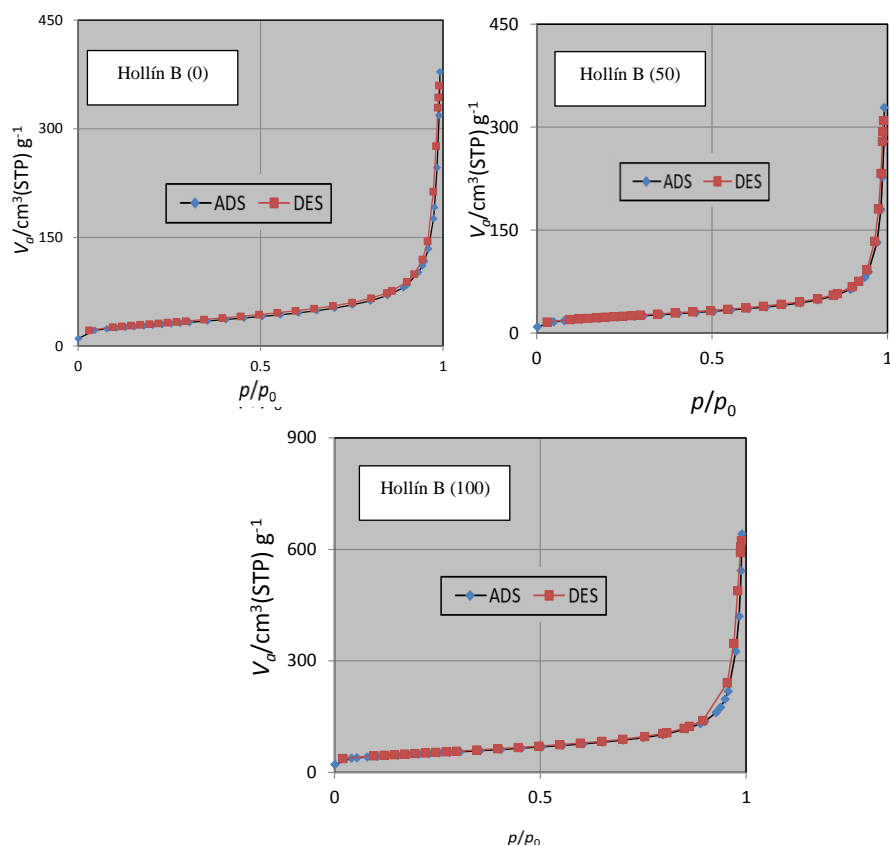


Figura 39.- Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los hollines B (0), B (50) y B (100).

## Espectroscopia Raman

La Figura 40 presenta los espectros Raman adquiridos para las tres muestras de hollín diésel. Como se puede observar, todos los espectros revelaron dos bandas anchas y superpuestas con una intensidad máxima de  $921592\text{ cm}^{-1}$  y  $\sim 1334\text{ cm}^{-1}$ . Mientras que la intensidad máxima en  $\sim 1592\text{ cm}^{-1}$  se conoce como banda G, la intensidad máxima en  $341334\text{ cm}^{-1}$  corresponde al modo gráfico desordenado o la banda D [Patel y Agarwal., 2019].

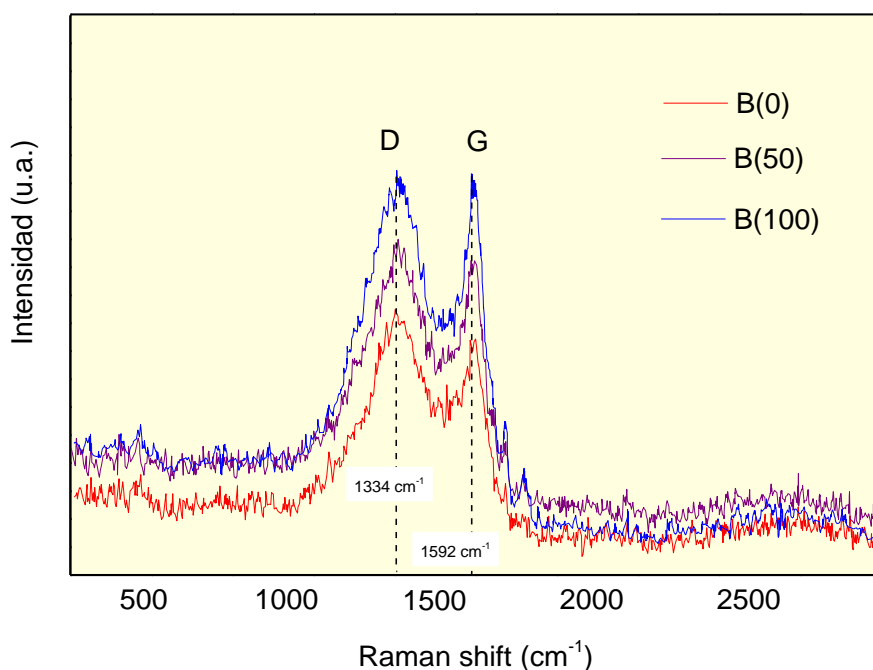


Figura 40.- Espectros Raman adquiridos para muestras de hollín B (0), B (50) y B (100).

Se realizó un análisis detallado de los parámetros espectrales mediante la desconvolución de los perfiles experimentales de Raman. Como se puede observar en la Figura 41, los espectros de Raman de todas las muestras se pueden descomponer en cuatro bandas componentes: la banda gráfica G alrededor de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la banda D1 alcanzó un pico alrededor de  $1340\text{ cm}^{-1}$  asociada al grafito desordenado, la banda D3 alrededor de  $1530\text{ cm}^{-1}$  asociada a la fracción de carbono amorfo en la muestra y la banda D4 entre  $1200$  y  $1235\text{ cm}^{-1}$  asociada a la red gráfica desordenada debido a polienos y / o impurezas iónicas.

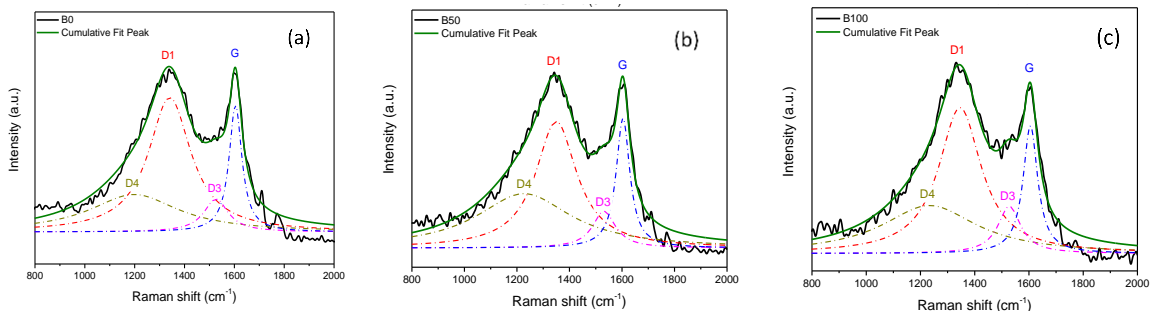


Figura 41.- Espectro Raman desconvuelto de las muestras (a) B0, (b) B50, y (c) B100, utilizado para determinar la contribución relativa de los constituyentes amorfos y cristalinos en los tres hollines.

### 3.7.2 Oxidación catalítica del material particulado

La oxidación catalítica de los diferentes materiales particulados en el intervalo de temperatura 25–600 ° C se representan en las Figura 42-46. Los resultados de la evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación presentada en las figuras se resumen en la Tabla 20. En esta tabla, la temperatura a la que comenzó la oxidación del hollín, a la que la oxidación del hollín alcanzó su máximo y a la que la oxidación del hollín se completa durante el primer ciclo de oxidación, se designan como (T<sub>Inicial</sub>), (T<sub>Max</sub>), y (T<sub>Final</sub>), respectivamente.

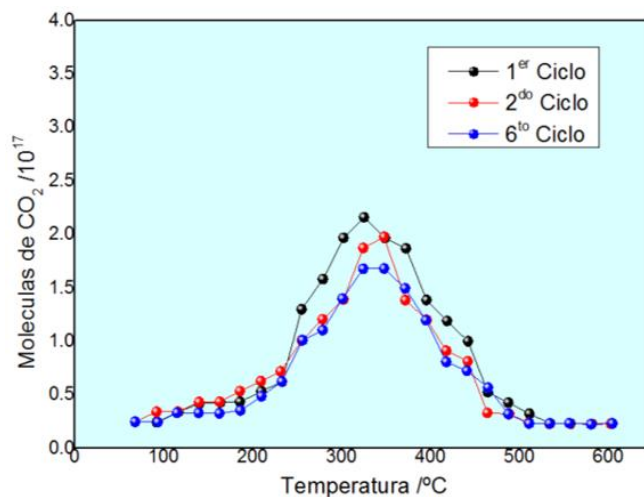


Figura 42.- Evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (0) sobre CeO<sub>2</sub>.

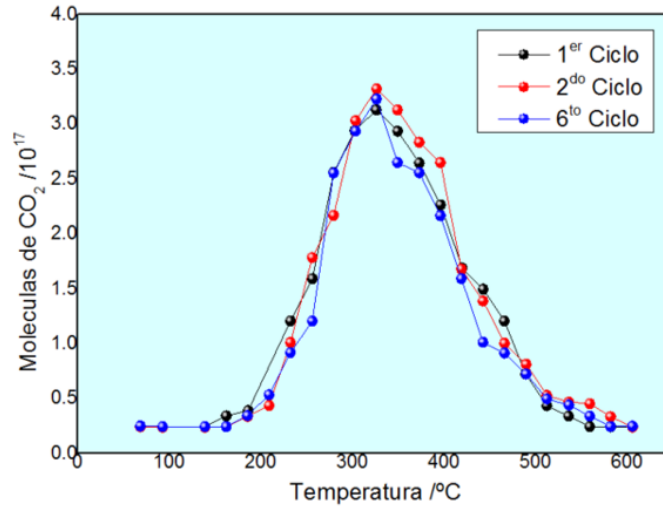


Figura 43.- Evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (0) sobre 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

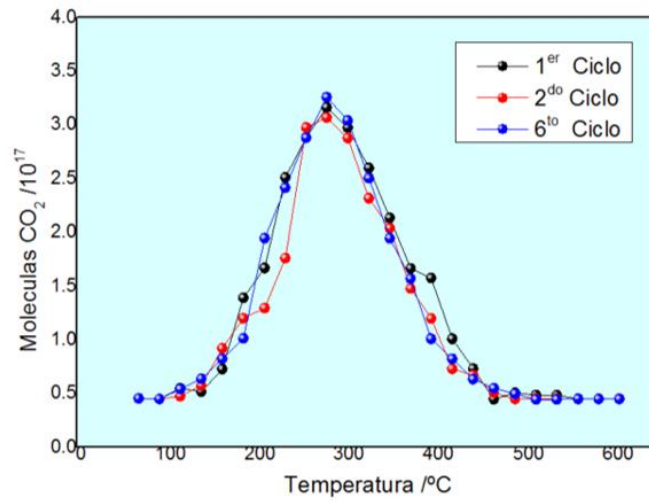


Figura 44.- Evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (50) sobre 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

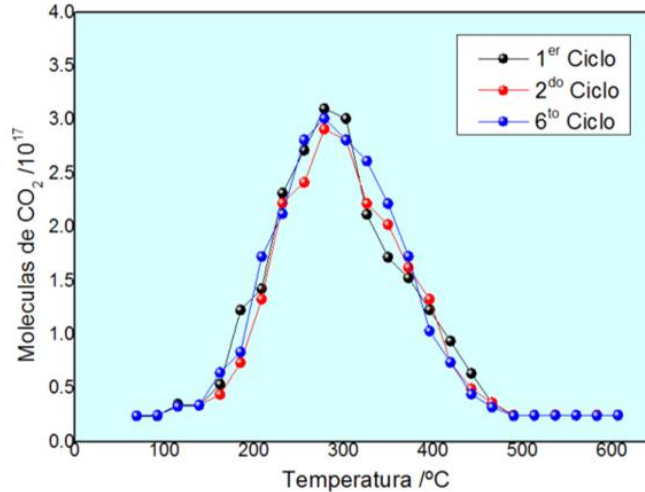


Figura 45.- Evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del hollín B (100) sobre 3% Ag/CeO<sub>2</sub>.

### ***CeO<sub>2</sub>***

La Figura 42 muestra la evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de oxidación del material particulado B (0) en CeO<sub>2</sub> entre 25 y 600 °C. Se observa una amplia señal de evolución de CO<sub>2</sub> entre 150 y 450 °C durante el primer ciclo de oxidación del material particulado B (0). Sin embargo, esta señal disminuyó durante los ciclos de reacción posteriores, lo que indica una desactivación lenta y continua del catalizador durante los ciclos de oxidación.

En la Tabla 20, se reportan las áreas integradas para la evolución de CO<sub>2</sub> para CeO<sub>2</sub> durante las oxidaciones del material particulado B (0), el material particulado B (50) y el material particulado B (100). Como se puede observar, las cantidades de CO<sub>2</sub> generadas durante los ciclos de oxidación disminuyeron de un ciclo a otro para todos los materiales particulados. Estos resultados indican que el CeO<sub>2</sub> presenta una baja estabilidad y baja actividad para la oxidación de material particulado, independientemente de la naturaleza de este.

Tabla 20.- Áreas bajo la curva de evolución del CO<sub>2</sub> en los diferentes catalizadores durante la oxidación de los materiales particulados.

Catalizador	B(X) Materiales particulados	Intensidad de la evolución de CO <sub>2</sub> (Moléculas 10 <sup>18</sup> )		
		Ciclo		
		1 <sup>ro</sup>	2 <sup>do</sup>	6 <sup>to</sup>
CeO <sub>2</sub>	B (0)	434	359	324
	B (50)	452	392	376
	B (100)	448	365	350
3% Ag/CeO <sub>2</sub>	B (0)	582	576	570
	B (50)	571	600	571
	B (100)	565	555	560

### **3% Ag/CeO<sub>2</sub>**

La Figura 43 muestra la evolución de la temperatura del CO<sub>2</sub> durante la oxidación del hollín B (0) sobre el catalizador de 3%Ag/CeO<sub>2</sub> durante 6 ciclos de oxidación del hollín. En las 6 curvas de evolución, apareció una señal amplia a través de 150–450 ° C, que alcanzó un máximo de aproximadamente 300 ° C, lo que indica que la temperatura de oxidación B (0) más alta (T<sub>Max</sub>) permanece igual para todos los ciclos. En la Tabla 20, se reportan las áreas integradas bajo la evolución de CO<sub>2</sub> para 3%Ag/CeO<sub>2</sub> durante las oxidaciones del hollín B (0). Se puede observar que las cantidades de CO<sub>2</sub> generadas durante los diferentes ciclos de oxidación del hollín se mantuvieron bastante fijas de un ciclo a otro. Estos resultados indican una fuerte estabilidad del catalizador en la reacción de oxidación del hollín.

Tabla 21.- Temperaturas a las que se inició la oxidación ( $T_{\text{Inicial}}$ ); temperaturas cuando la oxidación alcanzó un máximo ( $T_{\text{Max}}$ ) y temperaturas cuando la reacción se completó ( $T_{\text{Final}}$ ) para los catalizadores durante el primer ciclo de oxidación de los diferentes hollines.

Catalizador	Hollín B(X)	Temperatura (°C)		
		$T_{\text{Inicial}}$	$T_{\text{Max}}$	$T_{\text{Final}}$
CeO <sub>2</sub>	Hollín B (0)	175	325	475
	Hollín B (50)	150	275	475
	Hollín B (100)	150	275	450
3% Ag/CeO <sub>2</sub>	Hollín B (0)	150	300	475
	Hollín B (50)	125	250	475
	Hollín B (100)	125	250	425

Las Figuras 38 y 39 presentan la evolución del CO<sub>2</sub> en función de la temperatura de la oxidación del hollín B (50) y de la oxidación del hollín B (100) respectivamente, sobre el catalizador de 3% Ag/CeO<sub>2</sub> durante 6 ciclos de oxidación del hollín. Similar a la oxidación del hollín B (0), aparecieron amplias señales de oxidación de CO<sub>2</sub> en el rango de 150-400 ° C para las oxidaciones del hollín B (50) y el hollín B (100) catalizados en 3% Ag/CeO<sub>2</sub>.

Las áreas integradas en la evolución de CO<sub>2</sub> para el catalizador durante las oxidaciones del hollín B (0), el hollín B (50) y el hollín B (100) que se indican en la Tabla 20 muestran que las cantidades de CO<sub>2</sub> generadas durante la oxidación del hollín B (0) son ligeramente más altas que las cantidades de CO<sub>2</sub> generadas durante las oxidaciones de los hollines B (50) y B (100). El resultado indica que la adición de biodiésel al diésel mineral común es ventajosa, ya que produce una menor cantidad de hollín mientras se quema. Es muy interesante observar que para el 3% Ag/CeO<sub>2</sub>, el  $T_{\text{Max}}$  para las curvas de oxidación del hollín B (50) y del hollín B (100) es de alrededor de 250 ° C, que es aproximadamente 50 ° C más bajo que el mismo para la oxidación del hollín B (0). Esta suposición está respaldada por los resultados de DRX y XPS, que revelaron que el estado electrónico metálico de la plata (Ag<sup>0</sup>) en la superficie del catalizador permaneció igual incluso después de seis ciclos de oxidación del hollín B (0), el hollín B (50) y el B (100). El estado electrónico inalterado de Ag<sup>0</sup> y la actividad inalterada

del catalizador durante los diferentes ciclos de oxidación del hollín sugieren que el  $\text{Ag}^0$  metálico es la especie activa para la reacción. Es importante tener en cuenta que el catalizador funciona a temperaturas del gas de escape del motor diésel ( $<400^\circ\text{C}$ ).

Por otro lado, los resultados presentados en las Figuras 38–39 indican que el  $T_{\text{Max}}$  para la oxidación del hollín B (50) y las curvas de oxidación del hollín B (100) es aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  más bajo que para la oxidación del hollín B (0). La diferencia de los valores de  $T_{\text{Max}}$  presentados por el  $3\%\text{Ag}/\text{CeO}_2$  para la oxidación de los diferentes hollines no puede explicarse por el cambio electrónico del catalizador durante las reacciones. Los resultados de DRX y XPS presentados en la Tabla 20 y las Figuras 34-37 muestran que el catalizador  $3\%\text{Ag}/\text{CeO}_2$  permaneció inalterado electrónicamente y morfológicamente después de la oxidación de diferentes hollines.

Ahora, los espectros FT-IR de los diferentes hollines indicaron diferencias claras en su composición química. Estos espectros demostraron la presencia de mayores cantidades de grupos alifáticos y oxigenados muy reactivos en el hollín B (100) y en el hollín B (50) en comparación con el hollín B (0). Los grupos alifáticos y oxigenados presentes en los hollines B (100) y B (50) pueden haberse oxidado a una temperatura relativamente baja, y el enorme calor exotérmico generado durante su oxidación podría haberse transferido a otras moléculas que necesitan mayores energías de activación para la oxidación, resultando en una combustión de hollín a baja temperatura. En el caso de la oxidación del hollín B (0), que contiene cantidades más bajas de grupos alifáticos y oxigenados, la transferencia de calor exotérmico a otras moléculas que necesitan mayores energías de activación para la oxidación es probablemente menor, y, por lo tanto, se necesitarán temperaturas más altas para alcanzar su activación, resultando en una temperatura más alta para la combustión del hollín. Estos resultados se confirman mediante el análisis de EDX, que reveló una relación de composición de C/O menor en los hollines B (100) y B (50) que en el hollín B (0).

Por otro lado, el análisis de las propiedades estructurales de los diferentes hollines, mediante espectroscopia Raman, reveló que los hollines B (100) y B (50) tienen un carácter más amorfo que el hollín B (0). Este hecho indica una estructura menos ordenada que tiene capas

de tamaños más pequeños y capas más defectuosas, lo que lleva a un aumento en la proporción del número de átomos de carbono del borde con respecto a aquellos en el plano basal de las partículas de hollín, lo que resulta en una mayor reactividad de oxidación, por lo tanto, en una temperatura de combustión de hollín más baja [Omidvarborna et al., 2015, Omidvarborna et al., 2016]. Con base en los resultados detectados en los espectros Raman de los hollines de diésel, los valores de  $T_{Max}$  similares para la oxidación del hollín B (50) y las curvas de oxidación del hollín B (100) (Figuras 36-37 y Tabla 21) se pueden explicar considerando el carácter amorfo similar, tanto de B (50) como B (100). Además, las reactividades similares de los hollines B (50) y B (100), como lo indican sus valores de  $T_{Max}$ , podrían estar estrechamente relacionadas con su composición química similar tal como lo revelan sus espectros FTIR. La actividad del catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> se comparó con la actividad del 3%Ag/SiO<sub>2</sub> y del catalizador 3%Ag/ZnO, que se estudiaron recientemente para la oxidación del hollín B (0) [Corro et al., 2017]. Estos catalizadores fueron preparados en nuestro laboratorio en las mismas condiciones que el catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. Para los tres catalizadores, la deposición de hollín y las condiciones de oxidación de hollín fueron las mismas que las descritas en la presente investigación. En la Tabla 22, se presentan las áreas integradas en evolución de CO<sub>2</sub> ( $A_{CO_2}$ ) para los tres catalizadores durante el sexto ciclo de oxidación del hollín B (0).

Tabla 22.- Área integrada bajo evolución de CO<sub>2</sub> para 3%Ag/CeO<sub>2</sub>, 3%Ag/ZnO y 3%Ag/SiO<sub>2</sub> durante la oxidación del hollín B (0) (6° ciclo).

Catalizador	$A_{CO_2}$ Intensidad de la evolución del CO <sub>2</sub> . (10 <sup>18</sup> moléculas)	$A_{CO}$ Intensidad de la evolución del CO <sub>2</sub> . (10 <sup>18</sup> moléculas)	$A_{CO_2}/ A_{CO}$
3%Ag/CeO <sub>2</sub>	570	1.75	342
3%Ag/SiO <sub>2</sub>	377	1.52	248
3%Ag/ZnO	173	1.09	158

En la Tabla 22, se puede observar que si bien el catalizador 3%Ag/ZnO generó bajas cantidades de CO<sub>2</sub>, es decir, presentó una actividad relativamente baja para la oxidación del hollín B (0) [Corro et al., 2017], el catalizador 3%Ag/SiO<sub>2</sub> generó mayores cantidades de

CO<sub>2</sub> que indica mayor actividad para la reacción [Corro et al., 2017]. Ahora, el 3%Ag/CeO<sub>2</sub> generó las mayores cantidades de CO<sub>2</sub> en comparación con los otros dos catalizadores. Estos resultados pueden indicar que el catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> retiene y oxida cantidades más altas de emisiones de hollín del quemador de combustible en comparación con el catalizador 3%Ag/ZnO o el catalizador 3%Ag/SiO<sub>2</sub>. Alternativamente, la generación de CO<sub>2</sub> en diferentes cantidades durante la oxidación del hollín B (0) sobre los tres catalizadores puede explicarse considerando las diferencias en la selectividad de los catalizadores hacia la generación de CO<sub>2</sub> o CO. La figura S4 muestra la evolución del CO en función de la temperatura en la oxidación del hollín B (0) (6° ciclo) sobre los catalizadores. Se detectaron cantidades muy bajas de CO en el rango de temperatura estudiado en los tres catalizadores. En la Tabla 22, se presenta la relación de la intensidad de la evolución de CO<sub>2</sub> (A<sub>CO2</sub>) y la intensidad de la evolución de CO (A<sub>CO</sub>). Esta relación puede entenderse como la selectividad del catalizador en la generación de CO<sub>2</sub> y CO. Se puede observar que 3%Ag/CeO<sub>2</sub> presenta la mayor selectividad a la generación de CO<sub>2</sub>, lo que respalda la conclusión de que este catalizador retiene y oxida cantidades más altas de hollín emitido del quemador de combustible en comparación con los catalizadores de 3%Ag/ZnO y 3%Ag/SiO<sub>2</sub>. En investigaciones anteriores [Krishna et al., 2007, Luches et al., 2012, Hu et al., 2015, Kayama et al., 2010, Aneggi et al., 2009, Machida et al., 2008, Shimizu et al., 2010, Yamazaki et al., 2011, Yamazaki et al., 2014], la actividad de oxidación del hollín en diésel de los catalizadores de óxido metálico con plata se ha atribuido a la generación de superóxidos por el Ag<sup>0</sup> metálico en su superficie.

Sin embargo, recientemente demostramos que mientras que 3%Ag/ZnO presenta cantidades muy bajas de especies metálicas de Ag<sup>0</sup> en su superficie, y no es tan activo para la oxidación del hollín diésel, el catalizador 3%Ag/SiO<sub>2</sub> contiene mayores cantidades de Ag<sup>0</sup> en su superficie y presenta una mayor actividad para la oxidación del hollín. Ahora, la actividad más alta del catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> para la oxidación del hollín se puede relacionar con la alta cantidad de Ag<sup>0</sup> metálica en su superficie. No obstante, otras especies de oxígeno activo, originadas a partir de la red de oxígeno en la interfaz del hollín de CeO<sub>2</sub>, también podrían contribuir a la oxidación total del hollín, como se demostró en [Aneggi et al., 2006, Setiabudi et al., 2004].

El hollín enriquecido generado durante combustión de la mezcla de biodiésel con diésel con grupos funcionales oxigenados, compuestos alifáticos y carácter amorfo probablemente resulta en un aumento de la reactividad del hollín durante su oxidación catalítica con 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. Por lo tanto, junto con la reducida tendencia a la formación de hollín del diésel (mineral), la adición de biodiésel para su mezcla no solo es útil para la economía, sino que también conduce a hollines que son más fáciles de oxidar en los filtros de partículas que contienen un catalizador adecuado, como el catalizador 3%Ag/CeO<sub>2</sub> en motores diésel.

## Conclusiones

1. El análisis de los componentes que conforman el sistema de combustión motor, utilizando como herramienta el estudio del avance tecnológico de los componentes a través del tiempo, permitieron determinar los cambios aplicados al motor, estos se dieron principalmente en el sistema de inyección, filtros y distribución de combustible, inyectores y componentes electrónicos en el motor. Estos cambios dieron como resultado, motores más eficientes, pero al mismo tiempo más específicos para un solo combustible (en particular diésel). Lo cual indica que la ruta para abordar el empleo de biodiésel en el motor es empleando componentes fundamentales (más robustos que los actuales) con un sistema de control específico para la operación de mezclas combustibles diésel/biodiésel
2. Fue posible diseñar un motor térmico que opere bajo el ciclo de diésel, a partir del empleo de reglas heurísticas (principalmente las planteadas por Heywood en 1998, Escobar-Calderón *et al.*, en 2008 y Rodríguez *et al.*, en 2008), mediante una metodología de cálculo secuencial, en la cual a partir del rango de compresión y el volumen de desplazamiento deseado del motor, fue posible calcular cada uno de los componentes fundamentales del sistema de combustión motor (Pistón, biela, camisa, cigüeñal, monoblock y accesorios). Los resultados obtenidos del diseño del motor propuesto evidencian que existe una contraparte comercialmente disponible para las condiciones de operación evaluadas en el presente trabajo de tesis (potencia de salida de 6 Hp, rango de compresión 19:1 y un desplazamiento de 0.296 l), y que, con un sistema de control apropiado puede operar con diésel/biodiésel.
3. El análisis, diseño y operación del sistema de marcha y paro permitió determinar que este sistema puede sufrir desgaste prematuro al emplear solo biodiésel en el arranque, ya que el motor de arranque requiere un mayor tiempo de operación para lograr el encendido del motor (aproximadamente 3% más en comparación con diésel), lo cual sugiere que el empleo del biocombustible es recomendable en regímenes de operación posteriores al arranque.

4. El sistema de inyección dinámica, así como la lógica de control propuesta en este trabajo permitieron operar el motor en condiciones óptimas de funcionamiento, mejorando la combustión (en comparación con el sistema motor sin emplear el control propuesto) durante el empleo de mezclas combustibles diésel/biodiésel. Lo cual indica, que el empleo un sistema de inyección y control específicos durante el empleo de mezclas combustibles (diésel/biodiésel) puede minorizar desgastes prematuros, obstaculización y fallas en el sistema motor, las cuales han sido ampliamente reportadas en literatura.
5. En referente del uso de biodiésel en motores, a partir de los resultados obtenidos en la presente tesis, es posible concluir que tecnológicamente hablando, el sistema comprendido por cilindro, pistón, biela, cigüeñal, monoblock y accesorios puede emplear biodiésel y que los componentes modernos que dificulta su uso son bomba de inyección, filtros, inyectores y componentes electrónicos, por lo que, abordando un sistema de control como el propuesto en el presente trabajo y los componentes fundamentales, permitirían el uso de biodiésel en el sistema de combustión motor, solamente habría que considerar la viabilidad tecnológica del combustible a largo plazo.
6. El catalizador 3% Ag/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró fuerte actividad para la oxidación del material particulado generado por todos los combustibles probados en esta investigación (B0, B30, B50 y B100). La fuerte actividad y estabilidad es probablemente debida a la estabilidad electrónica de Ag en su estado metálico en la superficie del catalizador.
7. Los resultados de la actividad del catalizador 3% Ag/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, indican que puede ser considerado como parte de un sistema de poscombustión automotriz para las mezclas de diésel/biodiésel.

8. La mezcla de biodiésel con diésel disminuyó la cantidad de emisiones de hollín de la combustión de diésel.
  
9. La adición de biodiésel al diésel modifica la naturaleza de las partículas de hollín que emanan de la combustión resultante, que contienen mayores cantidades de compuestos alifáticos y oxigenados, que son muy reactivos para la posterior oxidación catalítica sobre 3% Ag / CeO<sub>2</sub> a temperatura relativamente menor. La alta actividad que presenta este catalizador para la oxidación del hollín B (0), del hollín B (50) y del hollín B (100) se debe probablemente a la presencia de especies de Ag<sup>0</sup> metálicas en su superficie, como lo revela el análisis XPS.
  
10. La presencia de especies de Ag<sup>0</sup> en la superficie del catalizador compuesto genera durante las reacciones de oxidación, altas cantidades de O<sub>2</sub><sup>-</sup> que son especies muy activas para mejorar la oxidación del hollín. Los resultados presentados en este estudio sugieren que la adición de biodiésel al diésel y el uso de 3%Ag / CeO<sub>2</sub> reducido en los filtros de partículas en los motores diésel pueden conducir a una reducción sustancial de las emisiones de partículas de hollín de los motores diésel, y contribuir a mejorar las condiciones ambientales.

## Bibliografía

Aneggi, E., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2006). Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catalysis Today*, 114(1), 40-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.008>

Aneggi, E., Llorca, J., de Leitenburg, C., Dolcetti, G., & Trovarelli, A. (2009). Soot combustion over silver-supported catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91(1), 489-498. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.019>

Bellamy, L. J. (1975). *The infrared spectra of complex molecules*: London : Chapman and Hall. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.

Broatch, A., Tormos, B., Olmeda, P., & Novella, R. (2014). Impact of biodiesel fuel on cold starting of automotive direct injection diesel engines. *Energy*, 73, 653-660. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.062>

Chao, J., Yang, H., Wu, Y., Zhang, H., Lv, J., Dong, W., . . . Xu, C. (2016). The investigation of the coal ignition temperature and ignition characteristics in an oxygen-enriched FBR. *Fuel*, 183, 351-358. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.06.089>

Chauhan, B. S., Kumar, N., & Cho, H. M. (2012). A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with Jatropha biodiesel oil and its blends. *Energy*, 37(1), 616-622. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.043>

Corro, G., Flores, J. A., Pacheco-Aguirre, F., Pal, U., Bañuelos, F., Torralba, R., & Olivares-Xometl, O. (2019). Effect of the Electronic State of Cu, Ag, and Au on Diesel Soot Abatement: Performance of Cu/ZnO, Ag/ZnO, and Au/ZnO Catalysts. *ACS Omega*, 4(3), 5795-5804. doi: 10.1021/acsomega.8b03142

Corro, G., Pal, U., & Tellez, N. (2013). Biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using ZnO/SiO<sub>2</sub> photocatalyst for free fatty acids esterification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 129, 39-47. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.004>

Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*, 47, 105-113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>

Corro, G., Tellez, N., Ayala, E., & Marinez-Ayala, A. (2010). Two-step biodiesel production from *Jatropha curcas* crude oil using SiO<sub>2</sub>·HF solid catalyst for FFA esterification step. *Fuel*, 89(10), 2815-2821. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.023>

Corro, G., Vidal, E., Cebada, S., Pal, U., Bañuelos, F., Vargas, D., & Guilleminot, E. (2017). Electronic state of silver in Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/ZnO catalysts and its effect on diesel particulate matter oxidation: An XPS study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 216, 1-10. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.059>

de Almeida, V. F., García-Moreno, P. J., Guadix, A., & Guadix, E. M. (2015). Biodiesel production from mixtures of waste fish oil, palm oil and waste frying oil: Optimization of fuel properties. *Fuel Processing Technology*, 133, 152-160. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.01.041>

Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>

Du, D., He, E., Huang, D., & Wang, G. (2018). Intense vibration mechanism analysis and vibration control technology for the combustion chamber of a liquid rocket engine. *Journal of Sound and Vibration*, 437, 53-67. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jsv.2018.08.023>

Ershov, B. G., Janata, E., & Henglein, A. (1993). Growth of silver particles in aqueous solution: long-lived "magic" clusters and ionic strength effects. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(2), 339-343. doi: 10.1021/j100104a013

Fukuda, H., Kondo, A., & Noda, H. (2001). Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405-416. doi: [https://doi.org/10.1016/S1389-1723\(01\)80288-7](https://doi.org/10.1016/S1389-1723(01)80288-7)

Gogoi, T. K., & Baruah, D. C. (2010). A cycle simulation model for predicting the performance of a diesel engine fuelled by diesel and biodiesel blends. *Energy*, 35(3), 1317-1323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.11.014>

Gumus, M., Sayin, C., & Canakci, M. (2012). The impact of fuel injection pressure on the exhaust emissions of a direct injection diesel engine fueled with biodiesel–diesel fuel blends. *Fuel*, 95, 486-494. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.020>

Guo, M., Song, W., & Buhain, J. (2015). Bioenergy and biofuels: History, status, and perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 712-725. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.013>

Heywood, J. (1988). *Internal Combustion Engine Fundamentals*: McGraw-Hill Education.

Hoflund, G. B., Hazos, Z. F., & Salaita, G. N. (2000). Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag<sub>2</sub>O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 62(16), 11126-11133. doi: 10.1103/PhysRevB.62.11126

Hulwan, D. B., & Joshi, S. V. (2011). Performance, emission and combustion characteristic of a multicylinder DI diesel engine running on diesel–ethanol–biodiesel blends of high ethanol content. *Applied Energy*, 88(12), 5042-5055. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.008>

Hu, S., Wang, W., Wang, Y., Xu, Q., & Zhu, J. (2015). Interaction of Zr with CeO<sub>2</sub>(111) Thin Film and Its Influence on Supported Ag Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(32), 18257-18266. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04325

Jaichandar, S., & Annamalai, K. (2013). Combined impact of injection pressure and combustion chamber geometry on the performance of a biodiesel fueled diesel engine. *Energy*, 55, 330-339. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.019>

Kayama, T., Yamazaki, K., & Shinjoh, H. (2010). Nanostructured Ceria–Silver Synthesized in a One-Pot Redox Reaction Catalyzes Carbon Oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(38), 13154-13155. doi: 10.1021/ja105403x

Klein, M. (1997). *Klein Einführung in die DIN-Normen*: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-663-01217-7>

Krishna, K., Bueno-López, A., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2007). Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*, 75(3), 189-200. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.010>

Lin, J.-J., & Chen, Y.-W. (2017). Production of biodiesel by transesterification of Jatropha oil with microwave heating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 75, 43-50. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.03.034>

Linnert, T., Mulvaney, P., Henglein, A., & Weller, H. (1990). Long-lived nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis. *Journal of the American Chemical Society*, 112(12), 4657-4664. doi: 10.1021/ja00168a005

Luches, P., Pagliuca, F., Valeri, S., Illas, F., Preda, G., & Pacchioni, G. (2012). Nature of Ag Islands and Nanoparticles on the CeO<sub>2</sub>(111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(1), 1122-1132. doi: 10.1021/jp210241c

Machida, M., Murata, Y., Kishikawa, K., Zhang, D., & Ikeue, K. (2008). On the Reasons for High Activity of CeO<sub>2</sub> Catalyst for Soot Oxidation. *Chemistry of Materials*, 20(13), 4489-4494. doi: 10.1021/cm800832w

Mahmudul, H. M., Hagos, F. Y., Mamat, R., Adam, A. A., Ishak, W. F. W., & Alenezi, R. (2017). Production, characterization and performance of biodiesel as an alternative fuel in diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 72, 497-509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.001>

Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007). Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, 86(5-6), 906-910. doi: 10.1016/j.fuel.2006.09.006

Mitchell, S. A., Kenney-Wallace, G. A., & Ozin, G. A. (1981). Disilver: spectroscopy and photoprocesses in rare-gas matrixes. *Journal of the American Chemical Society*, 103(20), 6030-6035. doi: 10.1021/ja00410a007

Mofijur, M., Rasul, M., Hassan, N. M. S., & Uddin, M. N. (2019). Investigation of exhaust emissions from a stationary diesel engine fuelled with biodiesel. *Energy Procedia*, 160, 791-797. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.02.159>

Mollenhauer, K., Johnson, K. G. E., & Tschöke, H. (2010). *Handbook of Diesel Engines*: Springer Berlin Heidelberg.

Monyem, A., & H. Van Gerpen, J. (2001). The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy*, 20(4), 317-325. doi: [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00095-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00095-7)

Moosavian, A., Najafi, G., Ghobadian, B., & Mirsalim, M. (2017). The effect of piston scratching fault on the vibration behavior of an IC engine. *Applied Acoustics*, 126, 91-100. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2017.05.017>

Nakamura, H., & Hasegawa, S. (2017). Combustion and ignition characteristics of ammonia/air mixtures in a micro flow reactor with a controlled temperature profile. *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3), 4217-4226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.153>

Omidvarborna, H., Kumar, A., & Kim, D.-S. (2015). Recent studies on soot modeling for diesel combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 635-647. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.019>

Omidvarborna, H., Kumar, A., & Kim, D.-S. (2016). Variation of diesel soot characteristics by different types and blends of biodiesel in a laboratory combustion chamber. *Science of The Total Environment*, 544, 450-459. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.076>

Patel, C., Tiwari, N., & Agarwal, A. K. (2019). Experimental investigations of Soyabean and Rapeseed SVO and biodiesels on engine noise, vibrations, and engine characteristics. *Fuel*, 238, 86-97. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.068>

Richter, M., Langpape, M., Kolf, S., Grubert, G., Eckelt, R., Radnik, J., Fricke, R. (2002). Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO<sub>x</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(4), 261-277. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00290-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00290-9)

Salamanca, M., Mondragón, F., Agudelo, J. R., Benjumea, P., & Santamaría, A. (2012). Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. *Combustion and Flame*, 159(3), 1100-1108. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.10.011>

Sarbak, Z. (1999). Characterization and infrared study of the effect of Cr, Mo and W on carbon deposition on platinum/alumina. *Applied Catalysis A: General*, 177(1), 85-97. doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00249-X)

Setiabudi, A., Chen, J., Mul, G., Makkee, M., & Moulijn, J. A. (2004). CeO<sub>2</sub> catalysed soot oxidation: The role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(1), 9-19. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.005>

Shah, S., Sharma, S., & Gupta, M. N. (2004). Biodiesel Preparation by Lipase-Catalyzed Transesterification of Jatropha Oil. *Energy & Fuels*, 18(1), 154-159. doi: 10.1021/ef030075z

She, X., & Flytzani-Stephanopoulos, M. (2006). The role of AgOAl species in silver–alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane. *Journal of Catalysis*, 237(1), 79-93. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.036>

Shimizu, K.-i., Kawachi, H., & Satsuma, A. (2010). Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(1), 169-175. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.016>

Shi, X., Yu, Y., He, H., Shuai, S., Dong, H., & Li, R. (2008). Combination of biodiesel-ethanol-diesel fuel blend and SCR catalyst assembly to reduce emissions from a heavy-duty diesel engine. *Journal of Environmental Sciences*, 20(2), 177-182. doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60028-5)

Silitonga, A. S., Atabani, A. E., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Mekhilef, S. (2011). A review on prospect of Jatropha curcas for biodiesel in Indonesia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3733-3756. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.011>

Stuart, B. (2004). *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications*: Chichester, West Sussex, England ; Hoboken, NJ : J. Wiley, [2004] ©2004. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.

Tamalampudi, S., Talukder, M. R., Hama, S., Numata, T., Kondo, A., & Fukuda, H. (2008). Enzymatic production of biodiesel from *Jatropha* oil: A comparative study of immobilized-whole cell and commercial lipases as a biocatalyst. *Biochemical Engineering Journal*, 39(1), 185-189. doi: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2007.09.002>

Taghizadeh-Alisaraei, A., & Mahdavian, A. (2019). Fault detection of injectors in diesel engines using vibration time-frequency analysis. *Applied Acoustics*, 143, 48-58. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apacoust.2018.09.002>

Torregrosa, A. J., Broatch, A., Plá, B., & Mónico, L. F. (2013). Impact of Fischer–Tropsch and biodiesel fuels on trade-offs between pollutant emissions and combustion noise in diesel engines. *Biomass and Bioenergy*, 52, 22-33. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.03.004>

Tsolakis, A., Megaritis, A., Wyszynski, M. L., & Theinnoi, K. (2007). Engine performance and emissions of a diesel engine operating on diesel-RME (rapeseed methyl ester) blends with EGR (exhaust gas recirculation). *Energy*, 32(11), 2072-2080. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2007.05.016>

Uludamar, E., Tosun, E., & Aydın, K. (2016). Experimental and regression analysis of noise and vibration of a compression ignition engine fuelled with various biodiesels. *Fuel*, 177, 326-333. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.028>

Wang, Z., Li, L., Wang, J., & Reitz, R. D. (2016). Effect of biodiesel saturation on soot formation in diesel engines. *Fuel*, 175, 240-248. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.048>

Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., & Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 184-193. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.016>

Ho, K.-C., Chen, C.-L., Hsiao, P.-X., Wu, M.-S., Huang, C.-C., & Chang, J.-S. (2014). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Two-step Catalytic Conversion. *Energy Procedia*, 61, 1302-1305. doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.1086>

Yamazaki, K., Kayama, T., Dong, F., & Shinjoh, H. (2011). A mechanistic study on soot oxidation over CeO<sub>2</sub>-Ag catalyst with 'rice-ball' morphology. *Journal of Catalysis*, 282(2), 289-298. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.07.001>

Yamazaki, K., Sakakibara, Y., Dong, F., & Shinjoh, H. (2014). The remote oxidation of soot separated by ash deposits via silver-ceria composite catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 476, 113-120. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.014>

Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16. doi: [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)

## **Anexos**

### **Anexo 1. Preparación del biodiésel**

El biodiesel empleado se preparó según la metodología de Corro et al., 2011.

#### **Aceite usado de fritura**

El aceite de fritura (por sus siglas en inglés WFO) es una mezcla de diferentes aceites vegetales, el cual fue provisto por un restaurante local. Las partículas que quedaban en el WFO fueron eliminadas por filtración antes de la reacción de esterificación.

#### **Preparación del catalizador**

SiO<sub>2</sub>-F6 (Baker 99.9%) se impregnó con la cantidad apropiada de solución de HF para obtener un 10% en peso de HF en SiO<sub>2</sub>. La suspensión se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. Después fue secada a 120 ° C durante la noche, el catalizador se etiquetó como SiO<sub>2</sub> (HF), este se calcinó a 500 ° C durante 12 h. El proceso de calcinación a alta temperatura se realizó para reducir su porosidad y, por lo tanto, reducir la probabilidad de adsorción de agua en su superficie.

#### **Primer paso: la esterificación ácidos grasos libres (FFA) con metanol**

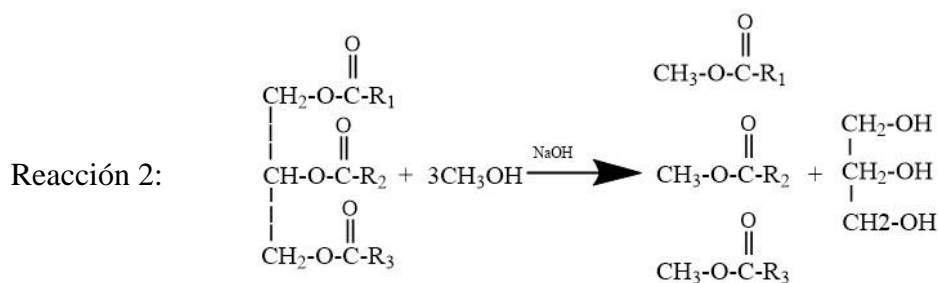
La reacción de la esterificación de FFA con metanol catalizado por SiO (HF) y SiO<sub>2</sub> se llevó a cabo en un reactor a escala de laboratorio. Este reactor consistió en un matraz de dos bocas de fondo redondo, para el condensador y para colocar el termómetro para observar la temperatura de reacción así mismo se contó con agitación magnética. La capacidad de trabajo del matraz es de 1 l. El reactor se colocó en un calentador solar provisto de un controlador de temperatura del aire. Las temperaturas deseadas se obtuvieron usando solo radiación solar como fuente de energía. Los experimentos se realizaron a una temperatura constante en un rango de 40 ° C a 70 ° C. Los reactivos fueron metanol (Aldrich, 99%) y WFO. La relación

molar de WFO y metanol se ajustó a 1:30 según la literatura [Marchetti et al., 2007]. La capa de aceite inferior estaba compuesta por los ésteres metílicos producidos por la esterificación de FFA, el triglicérido sin reaccionar (que se sometió además a la reacción de transesterificación) y el catalizador insoluble sólido que se recuperó para su uso posterior. La capa superior fue metanol y el agua producida durante la reacción 1. Las pruebas de durabilidad de los catalizadores se realizaron repitiendo la reacción de esterificación 10 veces con el catalizador usado. Los catalizadores separados de la mezcla de reacción anterior se utilizaron de nuevo sin ningún tratamiento de lavado adicional.



### Segundo paso: la transesterificación catalizada por álcali de WFO

Para muestras de aceite con FFA por debajo de 2.0%, se prefiere la transesterificación alcalina sobre la transesterificación ácida, ya que la primera avanza aproximadamente 4000 veces más rápido que la posterior [Fukuda et al., 2001]. La mezcla del FFA esterificado y el triglicérido no reaccionado se transfirió a un matraz de 250 ml. Se agregaron seis veces la cantidad estequiométrica de metanol requerida para la conversión total de triglicéridos y 1.0% en peso de NaOH, según lo propuesto por Zhang et al., 2003. La reacción se realizó a 60 °C durante 2 h con agitación a 600 rpm. La mezcla se dejó reposar durante la noche para separar en dos capas. La capa superior fueron los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME) y la capa inferior fue la mezcla de metanol, agua y glicerol, reacción 2. La FAME obtenida se lavó con agua caliente (80 °C) y se secó bajo agitación a 100 °C. Durante 2 h, utilizando el calentador solar como fuente de energía.



## Anexo 2. Publicaciones

Fuel 250 (2019) 17–26



Contents lists available at ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)



### Biodiesel and fossil-fuel diesel soot oxidation activities of Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst

Grisel Corro<sup>a,\*</sup>, Angel Flores<sup>a</sup>, Francisico Pacheco-Aguirre<sup>b</sup>, Umapada Pal<sup>c</sup>, Fortino Bañuelos<sup>a</sup>, Araceli Ramirez<sup>d</sup>, Alfred Zehe<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Mexico

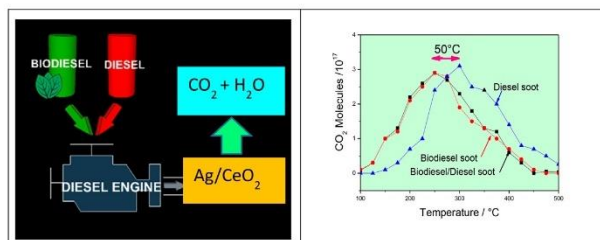
<sup>b</sup> Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Mexico

<sup>c</sup> Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570 Puebla, Mexico

<sup>d</sup> Facultad de Ciencias de la Electrónica, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Mexico



#### GRAPHICAL ABSTRACT



#### ARTICLE INFO

##### Keywords:

Exhaust emission  
Combustion  
Biodiesel  
Diesel  
Ag/CeO<sub>2</sub>  
Diesel-biodiesel soot

#### ABSTRACT

We present the effects of the addition of biodiesel, derived from waste frying oil, to fossil-fuel diesel, on soot emissions, and on the physicochemical properties of soot particles. Biodiesel was blended with diesel to study the sooting trend of the blended fuel, and the effect of the chemical composition of soot generated from the blended fuel combustion on its reactivity during catalytic oxidation over reduced 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. The emitted soots were characterized by their specific surface areas, SEM, and FTIR, Raman and DRX spectroscopies. The catalyst was characterized by UV–vis optical absorption, XPS and DRX spectroscopy. The composite catalyst showed excellent activity for the oxidation of the soots generated from the combustion of pure diesel, pure biodiesel and diesel-biodiesel blend (50% by volume of each). However, soot generated from pure biodiesel and diesel-biodiesel blend combustion showed higher reactivity for catalyzed oxidation than pure diesel soot. The activity of the catalyst was correlated with the metallic state of Ag at its surface, and with the chemical characteristics of the soot particles generated during the combustion of different fuels. We demonstrate that along with reducing the sooting tendency of diesel, biodiesel addition also leads to soots that are easier to oxidize in particulate filters in diesel engines.

#### 1. Introduction

Diesel, a non-renewable fossil fuel, is of immense importance for on-

road transportation, off-road uses, electric power generation, farming marine shipping and so on [1]. However, the major problem associated to the usage of diesel as fuel is the environmental pollution through soot

\* Corresponding author.

E-mail addresses: [griselda.corro@correo.buap.mx](mailto:griselda.corro@correo.buap.mx) (G. Corro), [upal@ifuap.buap.mx](mailto:upal@ifuap.buap.mx) (U. Pal).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.043>

Received 20 December 2018; Received in revised form 5 March 2019; Accepted 6 March 2019  
0016-2361/© 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

emission during its combustion [2]. With the depletion of natural reserves of diesel and other fossil fuels, the increase in environmental pollution from emissions during their combustions, and their ever-growing demand due to the rising number of road vehicles, it is essential to develop renewable fuels with lower environmental impact that can be used directly or as blends in conventional engines [3,4].

Biodiesel (methyl ester of fatty acids), obtained from nonedible biomass has proved to be favorable in reducing soot emissions from engines [5–12]. The biodiesel can be produced from various natural sources including waste frying oil [13], jatropha oil, palm oil, neem oil, soybean oil, rapeseed oil and other vegetable oils [14–17]. Biodiesel combustion leads to low CO and unburned hydrocarbon emissions, produces higher combustion efficiency, with higher cetane number, along with lower emissions of sulfur and aromatics than diesel [17–20]. The high viscosity and poor volatility of biodiesel can be overcome by using it in blends with diesel [18,21,22]. While the combustion of B20 (20% biodiesel-80% diesel) blend, produces 0–4% higher NO<sub>x</sub> emission with respect to mineral diesel, the production of soot, total unburnt hydrocarbons, and CO emissions are reduced by 10, 20 and 11% respectively [23]. In order to satisfy the emission standards which, become increasingly stringent, even with the use of biodiesel or blended biodiesel, an exhaust gas after treatment system must be used.

Diesel particulate filters (DPFs) can be an effective technology to capture soot particles produced during biodiesel/diesel combustion inside the engines. The DPFs require frequent regeneration through soot oxidation to prevent pressure buildup in the exhaust pipelines, thus a high soot reactivity is desired. Continuous regeneration assisted by the oxidation catalyst is considered to be a more advanced system. In fact, a huge effort has been devoted to develop active soot oxidation catalysts in the last three decades. Several researchers have reported that CeO<sub>2</sub>-based oxides possess excellent activity for soot oxidation at the lowest possible temperatures [24–26]. Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts have been widely studied recently [27–30]. The reactive phase for soot oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ag/CeO<sub>2</sub> has been identified as active oxygen (O<sub>n</sub><sup>x-</sup>) species [26,31–34]. Machida et al. [31] found that reactive oxygen is formed from gaseous O<sub>2</sub> adsorbed at the three-phase boundary between soot, reduced CeO<sub>2</sub> and the gas phase. However, other active oxygen species, originated from lattice oxygen at the CeO<sub>2</sub> soot interface, also contribute to the total soot oxidation [24,25]. Recently we demonstrated a direct relation between the diesel soot oxidation activities of Ag supported on SiO<sub>2</sub> and ZnO and its electronic state at the catalyst surface [35]. The high activity of Ag/SiO<sub>2</sub> has been attributed to the generation of superoxides by Ag<sup>0</sup> at the SiO<sub>2</sub> surface.

On this basis, in this investigation, we prepared a Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst, pretreated in H<sub>2</sub> to increase the probability of silver reduction to its metallic state. The increased Ag<sup>0</sup> sites at the catalyst surface would increase the probability of superoxide generation; thus, should increase the soot oxidation activity of the catalyst. The activity of the catalyst was studied for the oxidation of different soots generated from the combustion of diesel (mineral diesel), biodiesel (produced in our laboratory) and a diesel-biodiesel blend (1/1, v/v). The activities of the catalyst were correlated with the electronic state of Ag at the catalyst surface, and with the chemical characteristics of the soot particles generated during the combustion of different fuels.

## 2. Material and methods

### 2.1. Catalysts

CeO<sub>2</sub> powder, supplied by Aldrich (99.99%), was used as support material. The catalyst was prepared through impregnation using the appropriate amount of aqueous AgNO<sub>3</sub> (Aldrich 99.99%) solution to obtain nominal 3%Ag/CeO<sub>2</sub> mixture. The suspension was magnetically stirred at room temperature for 1 h; after which the catalysts were recovered by filtration and washed thoroughly to remove unreacted species (if any) and dried at 120 °C overnight. After drying, the sample

was reduced under pure H<sub>2</sub> using a feed volume flow rate of 80 ml min<sup>-1</sup> at 450 °C for 4 h. The temperature of the furnace was increased at the rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. After cooling down to room temperature (25 °C) under H<sub>2</sub> flow, the sample was purged with nitrogen for 30 min and stored in dry conditions, after which it is called 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. A CeO<sub>2</sub> sample, without metal salt solution impregnation was prepared in the same way to use as reference.

A Belsorp (Japan) Mini II sorptometer was used to record the N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of the catalysts. Specific surface area (S<sub>p</sub>) of the samples was estimated from their N<sub>2</sub> physisorptions at 77 K, using BET analysis. The samples (1 g each) were degassed at 400 °C for 2 h before recording their adsorption-desorption isotherms. After cooling to room temperature (25 °C), the isotherms were recorded in the pressure range 0.0–6.6 kPa. The technique of back extrapolation of the linear portion of the isotherms to zero equilibrium pressure was used to determine the saturation uptake.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were recorded on freshly prepared reduced catalysts before and after the different soots oxidation cycles, using an Escalab 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer, operating in a constant pass energy mode. Monochromatic MgK<sub>α</sub> emission (hν = 1253.6 eV) from the X-ray tube operating at 10 mA and 12 kV was utilized for recording XPS spectra of the samples. Different energy regions of interest of the photoelectrons were scanned a number of times in order to get good signal-to-noise ratios. The intensities of the emission peaks were estimated by determining the integral of each peak after subtracting an S-shaped background and fitting the experimental peak to Lorentzian/Gaussian curves (80%/20%G). The peak positions of the elements were corrected utilizing the position of C1s peak coming from adventitious carbon appeared at 284.9 ± 0.2 eV.

The diffuse reflectance spectra (DRS) of the catalysts were measured on dry-pressed disks (~15 mm diameter) using a Shimadzu UV-vis spectrophotometer equipped with an integrating sphere, and BaSO<sub>4</sub> as standard reflectance sample. The crystallinity and structural phase of the samples were verified through powder X-ray diffraction (XRD), using the CuK<sub>α</sub> radiation (λ = 1.5406 Å) of a Bruker D8 Discover diffractometer. The scan range of 10–110° was used with a step size of 0.03° and a scan speed of 10 s/step.

### 2.2. Characterization of fuels

Mineral diesel used in this investigation was acquired from the Mexican market. This fuel is composed of about 75% saturated hydrocarbons and about 25% aromatic hydrocarbons. It will be designed as B(0) in the present study. The biodiesel used in the present study was prepared in our laboratory from waste frying oil by a two-step catalytic process as described elsewhere [14]. This fuel will be called as B(100). The used diesel-biodiesel blend containing 50% (volume) each, will be designated as B(50). The biodiesel used in this study was characterized for its methyl-esters content by the EN 14103 test method. The determination of the free, bound, and total glycerin, along with mono, di, and triglycerides, was made following the ASTM D 6584 test method.

### 2.3. Generation of soots

The catalytic activity for soot oxidation could not be determined using commercial black powders (e.g. Printex, Degussa), as the soots of diesel-biodiesel blends are not commercially available. Therefore, we utilized the soots generated in-situ as described in the following section.

The soots of different fuels were generated by burning the fuels in a fuel burner under controlled air flow, as described schematically in Fig. 1. In this study, the term 'soot' is used to refer both the soluble and insoluble (carbon) fractions of the burned fuel-emissions. The emission from the exhaust of the vessel was directed to the catalyst sample (200 mg) placed inside a tubular quartz reactor (inner diameter 10 mm) in a programmable furnace with internally mounted thermocouple

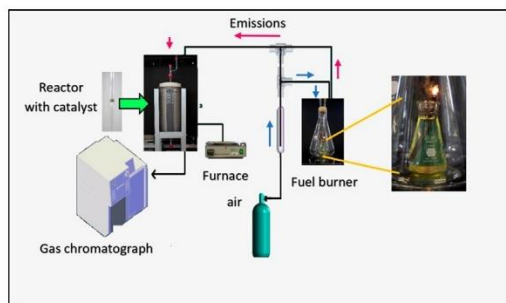


Fig. 1. Schematic diagram of the system used for monitoring the soots combustion catalyzed by 3%Ag/CeO<sub>2</sub> process.

(Fig. 1). The precision of the temperature measurement was  $\pm 1$  °C. The process was performed using an air feed volume flow rate of  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , consisting of 20% vol. of O<sub>2</sub> and 80 %vol. of N<sub>2</sub>. During the generation of soots, oxygen content in the reaction gas decreased due to the reactions. In order to verify that the combustion of diesel took place in lean conditions, oxygen feed volume flow in the vessel exhaust was monitored by gas chromatography. Oxygen flow remained higher than  $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  throughout the combustion process (oxygen in excess during diesel combustion). The soot generated from the exhaust of the vessel was accumulated on the catalyst in the tubular reactor.

After 1 h of fuel combustion, the total amount of soot retained by the catalyst in a blank experiment was about  $8.45 \pm 0.5 \text{ mg}$ , (measured using a Shimadzu AX200 balance). The soot/catalyst mass ratio was about  $0.042 \pm 0.2$ . The resulting contact between soot and the catalyst in this case was considered as poor contact.

#### 2.4. Soot characterization

Organic functional groups in the soots synthesized in this investigation were analyzed in a Bruker FT-IR spectrometer (Vertex 70) in the  $800\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  spectral range, with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Thin, uniform KBr pellets prepared with 0.2 wt% of each of the samples were utilized for recording the FT-IR spectra.

Crystallinity of the soot particles was determined through powder X-ray diffraction (XRD), using the same diffractometer used for the analysis of the catalysts. Morphological analysis of the B(0), B(50) and B(100) soots were performed in a JEOL JMS-6610LV scanning electron microscope (SEM) fitted with an OXFORD energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), which provided elemental analysis of the samples.

Specific surface area ( $S_p$ ) of the samples and pore size distribution in them were estimated from their N<sub>2</sub> physisorptions at 77 K, using BET method. The analysis was performed, with the same sorptometer used for estimating the specific surface area of the catalysts. The samples ( $\sim 0.010 \text{ g}$  each) were degassed at 250 °C for 2 h before recording their adsorption-desorption isotherms. After cooling to room temperature (25 °C), the isotherms were recorded in the pressure range 0.0–6.6 kPa. The technique of back extrapolation of the linear portion of the isotherms to zero equilibrium pressure was used to determine the saturation uptake.

Raman spectra of the three diesel soot samples were recorded in the  $200\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$  spectral range in a Horiba, JOBIN-YVON microRaman spectrometer utilizing the 633 nm line (1 mW) of a He-Ne laser as excitation source. The data were collected in backscattered geometry. The laser spot diameter over the samples was about  $10 \mu\text{m}$ , and the spectral resolution of the spectrometer was  $3 \text{ cm}^{-1}$  at 633 nm. The samples for Raman spectroscopy were prepared by pressing the powder soot samples over glass slides. The intensity ratios of the disordered graphite ('D' band) and graphite ('G' band) peaks were used to determine the

graphitic content in soot samples using a curve-fitting program in OriginLab software. Analysis was made to investigate the short-range order of graphitic-based structure of the soots. As the integrated intensity ratio of disordered graphite ('D' band) to graphite ('G' band) is inversely proportional to microcrystalline planer size, (that corresponds to the in-plane dimension of the single microcrystalline domain in graphite), analysis of spectral features, (such as peak position, intensity, and bandwidth of each of the component bands), was performed to understand the nature of carbonaceous soot samples.

#### 2.5. Soot oxidation through programmed temperature experiments

After the accumulation of soot over the catalyst surface, air was purged for 15 min to remove weakly attached combustion products. The air (20 vol% of O<sub>2</sub> and 80 vol% of N<sub>2</sub>) flow rate was maintained at  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . The mixture was then heated from room temperature (25 °C) to 600 °C at the rate of  $5 \text{ °C min}^{-1}$ . A thermocouple was inserted into the soot-catalyst mixture to monitor its temperature along with the exothermic heat of the soot oxidation. The emissions from the reactor were analyzed through a computer programmed Shimadzu gas chromatograph provided with a thermo-conductivity detector (TCD) to monitor the CO<sub>2</sub> evolution at different temperatures. The chromatograph was fitted with a Porapak column to analyze CO<sub>2</sub> evolutions as a function of the temperature of the soot-catalyst mixture. The process comprising soot accumulation on the catalyst at room temperature (during 1 h), its subsequent oxidation at high temperature, and then cooling down to 25 °C is designated as a cycle. The duration of each cycle was about 5 h. Fig. 2 shows the temperature-time profile of a complete cycle. After the first cycle, five similar cycles were performed over the same catalyst sample.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Catalysts characterization

##### 3.1.1. Surface area analysis

The specific surface area of the catalysts before and after utilization in oxidation cycles was estimated from their N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms recorded at 77 K. Obtained results revealed a specific surface area of  $23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for CeO<sub>2</sub> and 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalysts respectively.

##### 3.1.2. X-ray diffraction characterization of the catalysts

The XRD spectra of the fresh CeO<sub>2</sub>, 3%Ag/CeO<sub>2</sub> before and after 6 B(0) soot oxidation cycles are shown in Fig. 3. The 3%Ag/CeO<sub>2</sub> fresh sample revealed four clear diffraction peaks of metallic Ag ( $2\theta = 38.1^\circ$ ,

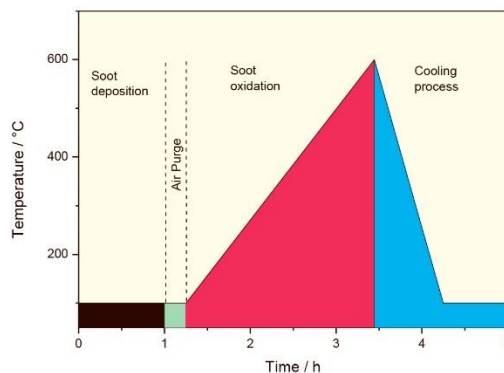


Fig. 2. Temperature-time profile of a complete soot oxidation cycle.

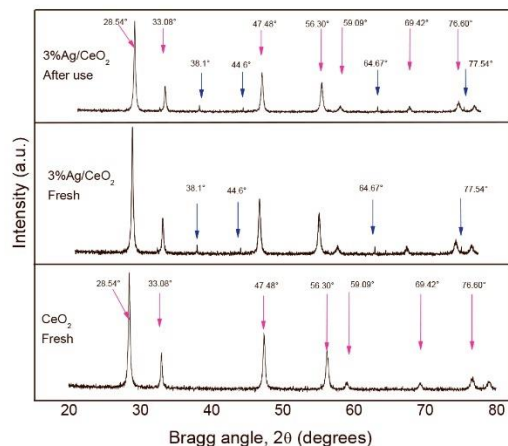


Fig. 3. XRD patterns of  $\text{CeO}_2$  and 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  before and after 6 B(0) soot oxidation cycles. Pink arrows indicate the locations of  $\text{CeO}_2$  diffraction peaks. Blue arrows indicate the diffraction peaks of  $\text{Ag}^0$  in fcc structure. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

44.6°, 64.67°, 77.54°), which could be indexed to face centered cubic (fcc) crystal structures (JCPDS # 87–0717), while no diffraction due to silver oxide was observed. The sharp and intense peaks appeared at  $2\theta = 28.54^\circ, 33.08^\circ, 47.48^\circ, 56.30^\circ, 59.09^\circ, 69.42^\circ, 76.60^\circ, 79.08^\circ$ , are the characteristic diffraction peaks of  $\text{CeO}_2$  support (JCPDS 43-1002). The spectra of 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  before and after 6 B(0) soot oxidation cycles revealed the same diffraction peaks of metallic  $\text{Ag}^0$ . XRD spectra of 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  after 6 B(50) and B(100) soot oxidation cycles (not presented) revealed also the same diffraction peaks of metallic  $\text{Ag}^0$ . These results indicate that the silver nanoparticles formed at the surface of  $\text{CeO}_2$  have high thermal and chemical stability, even in the strong oxidizing conditions during the soot oxidizing cycles.

### 3.1.3. Diffuse reflectance spectra of the catalysts

Fig. 4 presents the UV–Vis diffuse reflectance spectra (DRS) of the 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2$  samples. The DRS spectrum of  $\text{CeO}_2$  revealed a broad absorption band between 200 and 400 nm, and a sharp absorption edge around 380 nm. While a simple extrapolation of the sharp

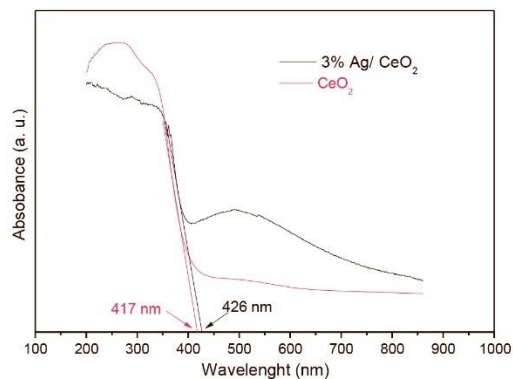


Fig. 4. UV–Vis DRS absorption spectra of  $\text{CeO}_2$  and 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  samples. The band edge position values of the catalysts are indicated by arrows of respective colors.

absorption section revealed a band gap energy of  $\sim 2.97$  eV for the fresh  $\text{CeO}_2$  sample, the broad higher energy absorption band appeared in the sample is probably the result of overlapping of the bands at 267 and 326 nm, associated to the  $\text{Ce}^{3+}-\text{O}^{2-}$  charge transfer and  $\text{Ce}^{4+}-\text{O}^{2-}$  interband transitions [36,37].

On the other hand, the absorption spectrum of 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  sample revealed two bands. The first band appeared between 400 and 650 nm, with maximum around 500 nm, corresponding to the overlapping of silver surface plasmon resonance (SPR) signal (400–550 nm) with the  $\sigma-\sigma^*$  and  $n-\sigma^*$  transition signals of  $\text{Ag}_n$  clusters, which appear in the 330–360 nm and 440–540 nm spectral range, respectively [38]. The second band is observed with onset at 426 nm, which is close to the absorption edge of  $\text{CeO}_2$  showing a band gap value of about 2.87 eV. It is important to note that the band attributed to  $\text{Ag}_4^{2+}$  [39,40] could not be observed due to the overlapping of broad absorption signals of  $\text{CeO}_2$ , spreading through 200–400 nm. The reduced absorption in the 220–350 nm spectral range for the 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  sample compared with the  $\text{CeO}_2$  sample is probably due to the formation of a few larger Ag particles over  $\text{CeO}_2$ , which do not absorb UV light.

### 3.1.4. XPS characterization of the 3%Ag/ $\text{CeO}_2$ catalyst

High resolution XPS spectra of the fresh 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  catalyst and after B(0) soot, B(50) soot and B(100) soot oxidation cycles are displayed in Fig. 5. The  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  emission band in the fresh 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  sample peaked around 368.0 eV, corresponds to  $\text{Ag}^0$  electronic state [41–43]. The positions of  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  emission band from the sample, before and after utilization in soot oxidation cycles are presented in Table 1. As can be seen in the table, the position of  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  emission remained almost same even after using the catalysts for 6 cycles of soot oxidation, irrespective of the nature of soot. The result indicates that the zero valent (metallic) electronic state of silver in 3%Ag/ $\text{CeO}_2$  remained unaltered even after its use in the oxidation cycles. The XPS estimated Ag/Ce atomic ratios in the catalyst before and after its use in soot oxidation cycles are also presented in Table 1. The Ag/Ce atomic ratio at the surface of the catalyst before and after its use remained almost same. These results suggest that the silver nanoparticles formed at the surface of  $\text{CeO}_2$  have high thermal and chemical stability, even in the strong oxidizing conditions during the soot oxidizing cycles.

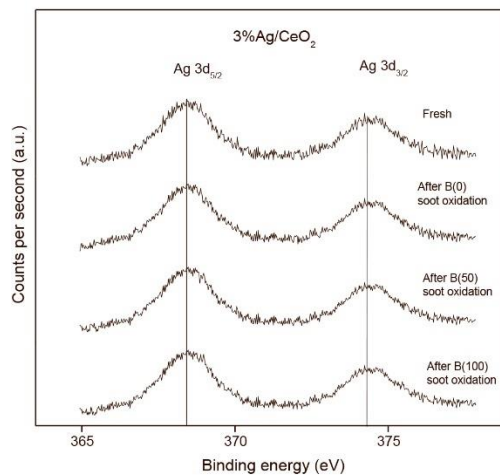


Fig. 5. XPS spectra of 3%Ag/ $\text{CeO}_2$ : fresh and after 6 B(0), B(50), and B(100) soot oxidation cycles.

**Table 1**

Binding energy position of the Ag  $3d_{5/2}$  emission, and Ag/Ce atomic ratios at the surface of the 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst, before and after its use in 6 soot oxidation cycles. The % peak areas of Ag  $3d_{5/2}$  component in the samples (fresh and used) are presented in parentheses.

Catalyst 3%Ag/CeO <sub>2</sub>	Soot used for oxidation cycles	Ag $3d_{5/2}$ (eV)	Ag/Ce
Fresh	–	368.12 (100)	0.17
Used	B0 soot	368.01 (100)	0.15
Used	B50 soot	368.13 (100)	0.15
Used	B100 soot	368.08 (100)	0.16

**Table 2**

Physical and chemical properties of biodiesel used for soot generation.

Property	Units	Value
Density at 15 °C	kg·m <sup>-3</sup>	870
Kinematic viscosity at 40 °C	mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	4.0
Ester content	% (m·m <sup>-1</sup> )	98.8
Monoglyceride	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.01
Diglyceride	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.0058
Triglyceride	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.0009
Free glycerin	% (m·m <sup>-1</sup> )	0.08

### 3.2. Characterization of biodiesel used for B(100) soot and B(50) soot generation

The biodiesel used in this study was produced in our laboratory from waste frying oil by a two-step catalytic process, as reported in our previous publication [14]. The qualitative and quantitative analysis of the biodiesel are reported in Table 2. As can be seen in this table, the obtained biodiesel contains 98.8% of methyl-esters, and very low contents of monoglyceride, diglyceride and triglycerides, demonstrating its high quality for practical use.

### 3.3. Characterization of B(0), B(50), and B(100) soots

#### 3.3.1. Fourier transform infrared spectroscopy

Fig. 6 shows the FT-IR spectra of B(0), B(50), and B(100) soots synthesized in this investigation. The FT-IR spectra of the soots revealed peaks within the mid-infrared region. The bands observed for the three samples indicate that, regardless of the fuel used to generate them, almost all the functional groups were present in the three soots. However, the band observed at 1548 cm<sup>-1</sup> for the B(0), and B(50) soots, corresponding to C=C stretching of aromatics and alkenes was not

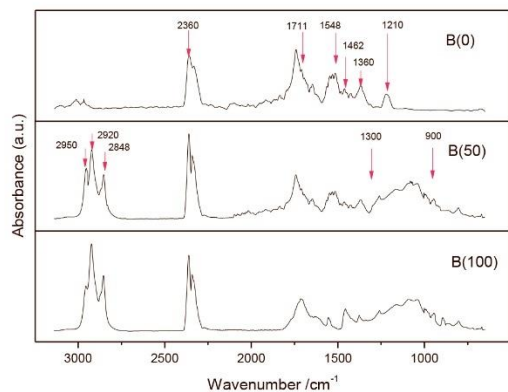


Fig. 6. FT-IR spectra of soots collected from the combustion vessel exhaust during the burning of B(0), B(50), and B(100) samples.

detected in B(100). Moreover, differences in signal intensities were observed for the three soots. The observed differences in the FT-IR spectra of the soots are in well agreement with the chemical composition of their origin. The C–H stretching corresponding to alkane-type and alkene-type functional groups was observed at 2950 cm<sup>-1</sup>, 2920 cm<sup>-1</sup> and 2854 cm<sup>-1</sup>, respectively. The intensities of these peaks were found to decrease from B(100) to B(0), indicating a lower aliphatic hydrocarbon content in B(0).

The peak revealed around 1711 cm<sup>-1</sup> assigned to the carbonyl C=O stretching in aliphatic and aromatic aldehydes and ketones, was present in all the three soots, indicating that the soots generated from B(0), B(50) and B(100) fuels contain these same compounds. The peak at about 1548 cm<sup>-1</sup> was assigned to C=C stretching of aromatics and alkenes. The signal at about 1462 cm<sup>-1</sup> corresponds to conventional coke [44,45]. The signal appeared at 1360 cm<sup>-1</sup> has been observed in graphite, carbon black and activated carbon [46].

On the other hand, the peaks appeared between 1300 and 900 cm<sup>-1</sup> were attributed to C–O stretching in ethers, and esters present in the soots [47]. Although the intensities of these peaks were high for B(100) and B(50) soots, they were not detected in B(0) soot; indicating the B(100) soot and B(50) soot are richer in oxygenated functional groups than the B(0) soot. It is interesting to note the appearance of a clear signal at 1210 cm<sup>-1</sup> in the FT-IR spectrum of B(0) soot. The signal probably corresponds to sulfate compounds formed in the soot particles during the combustion of sulfated compounds present in mineral diesel fuel.

From the results obtained, it can be concluded that the soot produced from B(0) or mineral diesel contains lower amounts of aliphatic carbons and oxygen containing compounds than the soots produced from B(50) and B(100) combustion. The oxygenated groups present in the soots produced from B(50) and B(100) combustion, upon heating, initiate soot oxidation at relatively lower temperatures. Moreover, aliphatic carbons react with oxygen at lower temperatures than aromatic hydrocarbons. Obtained results may also support the higher oxidative reactivity of the soots produced from B(100) and B(50), with respect to the oxidative reactivity of soot produced from B(0), as described in the following section.

#### 3.3.2. SEM analysis

Typical SEM images of the B(0), B(50) and B(100) soots are shown in Supporting Information Section (Fig. S1). The size of the formed soot particles varied between 200 and 500 nm for all the three soots. It is interesting noting that the three soots presented a strong amorphous structure despite the nature of the burned fuel.

#### 3.3.3. Composition analysis of the soots

While the FTIR analysis results qualitatively indicated that B(50) and B(100) had a higher amount of oxygenated functional groups, to obtain a quantitative information on the elemental composition of B(0), B(50), and B(100) soots, their EDX spectra were recorded and analyzed with EDAX Genesis software. The results (Table 3) indicated the presence of C and O atoms in the soots (as H atoms cannot be detected with this technique). Clearly, the addition of biodiesel increases the amounts of oxygenated compounds in the soots. The B(0) soot revealed lowest

**Table 3**

B(0) soot, B(50) soot and B(100) soot characterization data.

Soot	Specific surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Total pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average pore diameter (nm)	Elemental composition (wt%)		
				C	O	C/O
B(0)	100.57	0.51	20.55	96.06	3.95	24.3
B(50)	77.47	0.44	22.78	94.96	5.04	18.8
B(100)	166.45	0.98	23.75	93.53	6.47	14.4

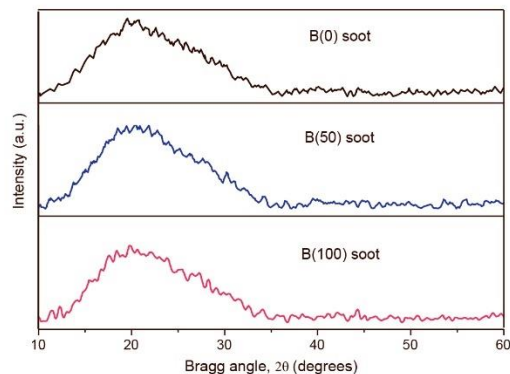


Fig. 7. X-ray diffraction (XRD) pattern of B(0), B(50), and B(100) soots.

oxygen content (3.95 wt%) and the B(100) soot revealed highest (6.47 wt%) oxygen content.

### 3.3.4. X-ray diffraction

Fig. 7 shows the XRD spectra of B(0), B(50), and B(100) soots. In the figure, it can be seen a wide signal spreading through  $2\theta$  values from 15 to  $35^\circ$ , revealing highly amorphous nature of the three soots.

### 3.3.5. $N_2$ adsorption-desorption isotherms of the soots

The influence of the surface area on the oxidation behavior of the soots is expected to provide important insights, because oxygen chemisorption on the active surface sites and the subsequent formation of surface complexes are expected to depend upon the specific surface area of soot particles. The  $N_2$  adsorption-desorption isotherms of all the soots revealed (Fig. S2, Supporting Information) type II adsorption, characteristics of nonporous or little porous solids with meso- and macroporosity. The initial inflation in the adsorption branch below 0.1 relative pressure indicate the completion of monolayer adsorption and start of multilayer adsorption. The BET estimated specific surface area, pore volume and average pore diameter in the three soots are summarized in Table 3. As can be noted, while B(100), presents the highest values of specific surface area, average pore diameter, and total pore volume, it presents the lowest C/O ratio compared with B(0) and B(50) soots. These values indicate a high oxygen chemisorption rate on the B(100) soot particles, thus a higher oxidation activity during combustion. It can also be seen in Table 3 that B(50) soot presents lowest specific surface area compared with B(100) and B(0). The results suggest the growth rate of B(50) soot particles probably increased by the interaction of the different molecules of diesel and biodiesel present in B(50) fuel.

### 3.3.6. Raman spectroscopy

Fig. 8 presents the Raman spectra acquired for the three diesel soot samples. As can be observed, all the spectra revealed two broad and overlapping bands at intensity maxima  $\sim 1592\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1334\text{ cm}^{-1}$ . While the intensity maximum at  $\sim 1592\text{ cm}^{-1}$  is known as G band, the intensity maximum at  $\sim 1334\text{ cm}^{-1}$  corresponds to disordered graphitic mode or the D band [48].

A detailed analysis of spectral parameters was performed by deconvolution of the experimental Raman profiles. As can be observed in Fig. S3 (Supporting Information), Raman spectra of all the samples could be deconvoluted in four component bands: the graphitic band G around  $1600\text{ cm}^{-1}$ , the D1 band peaked around  $1340\text{ cm}^{-1}$  associated to disorder graphite, the D3 band around  $1530\text{ cm}^{-1}$  associated to amorphous carbon fraction in the sample, and D4 band in-between  $1200$  and  $1235\text{ cm}^{-1}$  associated to disordered graphitic lattice due to

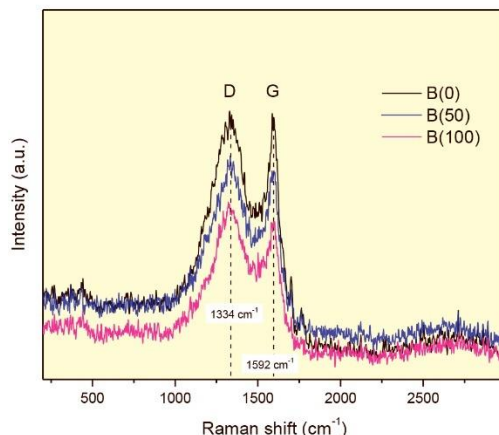


Fig. 8. Raman spectra of the diesel soots generated by the combustion of fossil fuel diesel (B0), mixture of fossil fuel diesel and biodiesel (B50) and biodiesel (B100).

polyenes and/or ionic impurities. In Table S1 it can be noticed that the full width at half maximum (FWHM) of the G band is narrower than that of the D band for all the soots, indicating that the G peak corresponds mostly to a crystalline phase of carbon with nanocrystalline particles.

Table S1 also presents the detailed curve fitted data along with the ratio of graphite to disorder graphite content ( $G/(D1 + D3 + D4)$ ) in the soot samples. As can be noticed, the graphitic to non-graphitic fraction (ratio) in the fossil fuel diesel soot is higher than the soots extracted from blended and pure biodiesels, indicating the fossil fuel diesel soot contains the smallest fraction of disordered graphitic phases among the three soot samples [49].

### 3.4. Soot oxidation over the catalysts

The oxidation of different soots over the catalysts in  $25\text{--}600^\circ\text{C}$  temperature range are represented in Figs. 9–12. The results of  $\text{CO}_2$  evolution as a function of oxidation temperature presented in the figures are summarized in Table 4. In this table, the temperatures at which the soot oxidation started, the soot oxidation reached its maximum, and

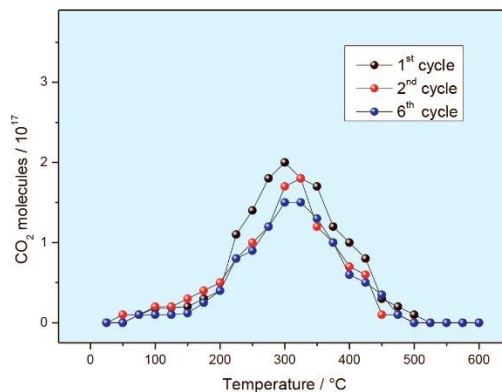


Fig. 9. Evolution of  $\text{CO}_2$  as a function of temperature during B(0) soot oxidation over  $\text{CeO}_2$ .

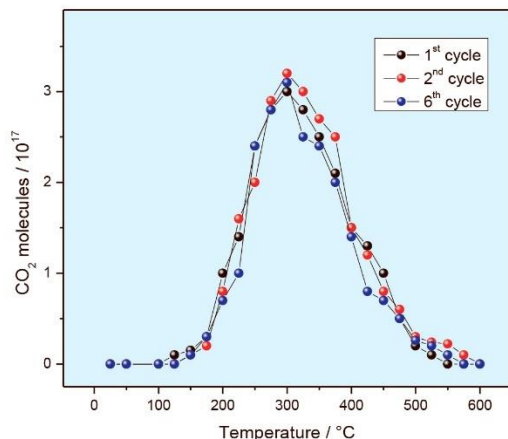


Fig. 10. Evolution of CO<sub>2</sub> as a function of temperature during B(0) soot oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

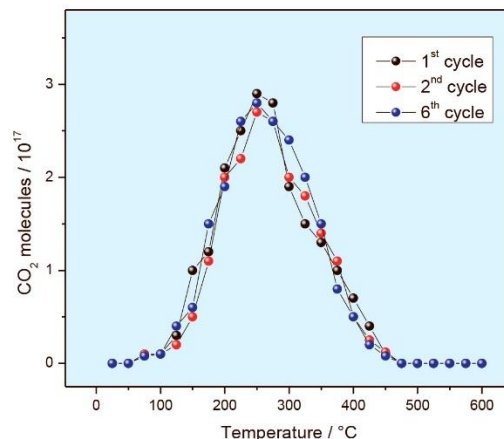


Fig. 12. Evolution of CO<sub>2</sub> as a function of temperature during B(100) soot oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

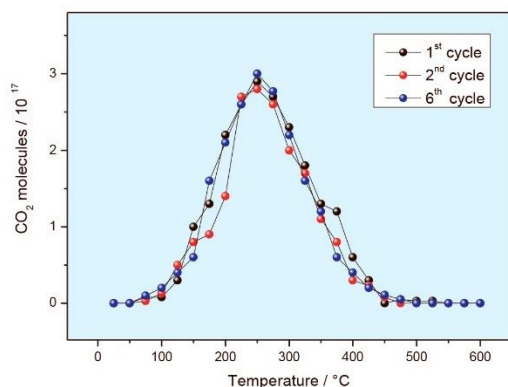


Fig. 11. Evolution of CO<sub>2</sub> with temperature during B(50) soot oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

soot oxidation completed during the first oxidation cycle, over the catalysts are designated as ( $T_{Initial}$ ), ( $T_{Max}$ ), and ( $T_{Final}$ ), respectively.

#### 3.4.1. CeO<sub>2</sub>

Fig. 9 shows the B(0) soot oxidation features over CeO<sub>2</sub> between 25 and 600 °C. There appeared a broad CO<sub>2</sub> evolution signal between 150 and 450 °C during the first B(0) soot oxidation cycle. However, this signal decreased during the subsequent reaction cycles, indicating a slow and continuous catalyst deactivation during the oxidation cycles.

In Table S2, integrated areas under CO<sub>2</sub> evolution for CeO<sub>2</sub> during the oxidations of B(0) soot, B(50) soot and the B(100) soot are reported. As can be noticed, the amounts of CO<sub>2</sub> generated during the oxidation cycles decreased from cycle to cycle for all the soots. These results indicate that CeO<sub>2</sub> reduced in pure hydrogen at high temperature presents a low stability and low activity for soot oxidation, irrespective of the nature of the soot.

#### 3.4.2. 3%Ag/CeO<sub>2</sub>

Fig. 10 shows the temperature evolution of CO<sub>2</sub> during B(0) soot oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst during 6 soot oxidation cycles.

In all the 6 evolution curves, there appeared a broad signal through

Table 4

Temperatures at which the oxidation started ( $T_{Initial}$ ); temperatures when the oxidation reached a maximum ( $T_{Max}$ ) and temperatures when the reaction completed ( $T_{Final}$ ) for the catalysts during the first cycle of the different soots oxidation.

Catalyst	B(X) soot	Temperatures (°C)		
		$T_{Initial}$	$T_{Max}$	$T_{Final}$
CeO <sub>2</sub>	B(0) soot	175	325	475
	B(50) soot	150	275	475
	B(100) soot	150	275	450
3%Ag/CeO <sub>2</sub>	B(0) soot	150	300	475
	B(50) soot	125	250	450
	B(100) soot	125	250	425

150–450 °C peaking at about 300 °C, indicating that the highest B(0) oxidation temperature ( $T_{Max}$ ) remains the same for all the cycles. In Table S2, the areas integrated under CO<sub>2</sub> evolution for 3%Ag/CeO<sub>2</sub> during the oxidations of B(0) soot are reported. It can be seen that the amounts of CO<sub>2</sub> generated during the different soot oxidation cycles remained rather fixed from cycle to cycle. These results indicate a strong stability of the catalyst in soot oxidation reaction.

Figs. 11 and 12 present the evolution of CO<sub>2</sub> as a function of the temperature of B(50) soot oxidation and of B(100) soot oxidation respectively, over 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst during 6 soot oxidation cycles. Similar to the oxidation of B(0) soot, there appeared broad CO<sub>2</sub> evolution signals in the 150–400 °C range for the oxidations of B(50) soot and the B(100) soot catalyzed over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>.

The areas integrated under CO<sub>2</sub> evolution for the catalyst during the oxidations of B(0) soot, B(50) soot and the B(100) soot reported in Table S2 show that the amounts of CO<sub>2</sub> generated during B(0) soot oxidation are slightly higher than the amounts of CO<sub>2</sub> generated during the oxidations of B(50) and B(100) soots. The result indicates that addition of biodiesel to common mineral diesel is advantageous as it produces lower amount of soot while burning.

It is very interesting to note that for 3%Ag/CeO<sub>2</sub>, the  $T_{Max}$  for both the B(50) soot and B(100) soot oxidation curves is around 250 °C, which is about 50 °C lower than the same for B(0) soot oxidation. As can be noticed further in Figs. 11 and 12, and in Table 4, the  $T_{Max}$  of B(50) soot and B(100) soot oxidation remained unchanged from cycle to cycle, until the sixth cycle as for the oxidation of soot produced from B(0). Moreover, the areas integrated under CO<sub>2</sub> evolution for the catalyst

during the oxidations of B(0) soot, B(50) soot and the B(100) soot (Table S2), (i.e. the amounts of CO<sub>2</sub> generated during the oxidation of different soots), did not change from cycle to cycle. These results suggest that during the oxidation cycles of the three different soots, the stoichiometry and electronic structure of the catalyst remained the same. This assumption is supported by the XRD and XPS results, which revealed that the metallic electronic state of silver (Ag<sup>0</sup>) in the catalyst surface remained the same even after the six B(0) soot, B(50) soot and B(100) soot oxidation cycles. The unaltered electronic state of Ag<sup>0</sup> and the unaltered activity of the catalyst during the different soot oxidation cycles suggest that metallic Ag<sup>0</sup> is the active species for the reaction. It is important to note that the catalyst operates at temperatures of diesel engine exhaust gas (< 400 °C).

On the other hand, the results presented in Figs. 10–12 and in Table 4 indicate that the T<sub>Max</sub> for the B(50) soot oxidation and B(100) soot oxidation curves is about 50 °C lower than for that of the B(0) soot oxidation. The difference of T<sub>Max</sub> values presented by 3%Ag/CeO<sub>2</sub> for the oxidation of the different soots can neither be explained by electronic change of the catalyst during the reactions. The XRD and XPS results presented in Table 1 and Figs. 3–5 show that 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst remained electronically and morphologically unaltered after the oxidation of different soots.

Now, the FT-IR spectra of the different soots indicated clear differences in their chemical composition. These spectra demonstrated the presence of higher amounts of the very reactive aliphatic and oxygenated groups in B(100) soot and B(50) soot compared with B(0) soot. The aliphatic and oxygenated groups present in B(100) and B(50) soots may have been oxidized at relatively low temperature, and the huge exothermic heat generated during their oxidation might have been transferred to other molecules needing higher activation energies for oxidation, resulting in a low temperature soot combustion. In the case of B(0) soot oxidation, which contains lower amounts of aliphatic and oxygenated groups, the exothermic heat transfer to other molecules needing higher activation energies for oxidation is probably low, and therefore, higher temperatures will be needed to attain their activation, resulting in higher temperature for soot combustion. These results are confirmed by the EDX analysis, which revealed a lower C/O ratio composition on B(100) and B(50) soots than on B(0) soot. On the other hand, the analysis of the structural properties of the different soots, using Raman spectroscopy, revealed that B(100) and B(50) soots have higher amorphous character than B(0) soot. This fact indicates a less ordered structure that has smaller size layers and more defective layers, leading to an increase in the ratio of the number of edge carbon atoms to those in the basal plane of the soot particles, resulting in higher oxidation reactivity, thus in a lower soot combustion temperature [2,50].

Based on the results revealed in Raman spectra of the diesel soots, the similar T<sub>Max</sub> values for the B(50) soot oxidation and B(100) soot oxidation curves (Figs. 11 and 12 and Table 4) can be explained considering the similar amorphous character of both the B(50) and B(100) soots. Moreover, the similar reactivities of the B(50) and B(100) soots, as indicated by their similar T<sub>Max</sub> values, might be closely related to their similar chemical composition as revealed by their FTIR spectra.

The activity of 3%Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst has been compared with the activity of 3%Ag/SiO<sub>2</sub> and 3%Ag/ZnO, which were studied recently for B(0) soot oxidation [35]. These catalysts were prepared in our laboratory in the same conditions as 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. For the three catalysts, soot deposition and soot oxidation conditions were the same as the ones described in the present investigation [35]. Fig. 13 presents the evolution of CO<sub>2</sub> as a function of temperature for B(0) soot oxidation (6th cycle), over each catalyst. In Table S3, integrated areas under CO<sub>2</sub> evolution (A<sub>CO2</sub>) for the three catalysts during the 6th oxidation cycle of B(0) soot are reported.

In Fig. 13 and Table S3, it can be noticed that while 3%Ag/ZnO generated low amounts of CO<sub>2</sub>, thus, presented relatively low activity for B(0) soot oxidation [35], 3%Ag/SiO<sub>2</sub> generated higher amounts of

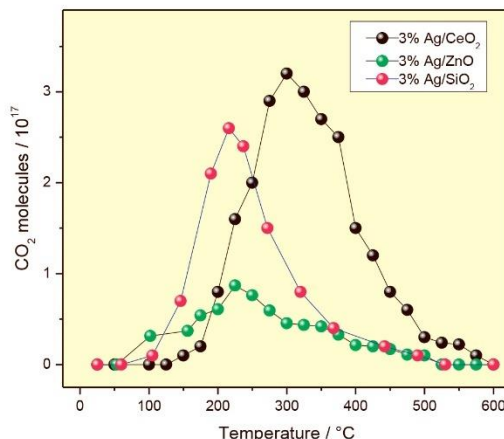


Fig. 13. Evolution of CO<sub>2</sub> as a function of temperature during B(0) soot oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>, 3%Ag/ZnO [35], and 3%Ag/SiO<sub>2</sub> [35].

CO<sub>2</sub> indicating higher activity for the reaction [35]. Now, 3%Ag/CeO<sub>2</sub> generated the highest amounts of CO<sub>2</sub> compared with the other two catalysts. These results may indicate that 3%Ag/CeO<sub>2</sub> retains and oxidizes higher amounts of soot emissions from the fuel burner compared with 3%Ag/ZnO or 3%Ag/SiO<sub>2</sub>.

Alternatively, the generation of CO<sub>2</sub> in different amounts during the B(0) soot oxidation over the three catalysts can be explained considering the differences in selectivity of the catalysts towards CO<sub>2</sub> or CO generation. Fig. S4 shows the evolution of CO as a function of temperature in B(0) soot oxidation (6th cycle) over the catalysts. Very low amounts of CO were detected in the temperature range studied over the three catalysts. In Table S3, the ratio of the intensity of CO<sub>2</sub> evolution (A<sub>CO2</sub>) and the intensity of CO evolution (A<sub>CO</sub>) is presented. This ratio can be understood as the selectivity of the catalyst in the generation of CO<sub>2</sub> and CO. It can be noticed that 3%Ag/CeO<sub>2</sub> presents the highest selectivity to CO<sub>2</sub> generation supporting the conclusion that this catalyst retains and oxidizes higher amounts of soot emitted from the fuel burner in comparison with 3%Ag/ZnO and 3%Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts. In earlier investigations [26–34], diesel soot oxidation activity of silver supported metal oxide catalysts has been attributed to the generation of superoxides by metallic Ag<sup>0</sup> at their surface. However, recently we demonstrated that while 3%Ag/ZnO presents very low amounts of metallic Ag<sup>0</sup> species at its surface, and is not so active for diesel soot oxidation, 3%Ag/SiO<sub>2</sub> contains higher amounts of Ag<sup>0</sup> at its surface and presents higher activity for soot oxidation. Now, the highest activity of 3%Ag/CeO<sub>2</sub> for soot oxidation can be related to the high amount of metallic Ag<sup>0</sup> at its surface. Notwithstanding, other active oxygen species, originated from lattice oxygen at the CeO<sub>2</sub> soot interface, might also contribute to the total soot oxidation as it has been demonstrated earlier [24,25].

The blending of biodiesel with diesel, enriched soot generated during their combustion with oxygenated functional groups, aliphatic compounds and amorphous character, probably results in an increase in soot reactivity during its catalytic oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub>. Thus, along with the reduced sooting tendency of diesel (mineral), addition of biodiesel for its blending, is not only helpful for economy, but also leads to soots that are easier to oxidize in particulate filters containing suitable catalyst such as 3%Ag/CeO<sub>2</sub> in diesel motors.

#### 4. Conclusions

The blending of biodiesel with diesel, resulted in a decrease of the

amount of soot emissions from diesel combustion. Addition of biodiesel to diesel modifies the nature of soot particles emanating from burning the resulting fuel, which contain higher amounts of aliphatic and oxygenated compounds, which are very reactive for further catalytic oxidation over 3%Ag/CeO<sub>2</sub> at relatively lower temperature. The high activity presented by this catalyst for the B(0) soot, B(50) soot and B(100) soot oxidation, is probably due to the presence of metallic Ag<sup>0</sup> species at its surface, as revealed by XPS analysis. The presence of Ag<sup>0</sup> species at the surface of the composite catalyst generates during oxidation reactions, high amounts of O<sub>2</sub><sup>-</sup> which are very active species for improving soot oxidation. Results presented in this study suggest that the addition of biodiesel to diesel and the use of reduced 3%Ag/CeO<sub>2</sub> in particulate filters in diesel engines can lead to a substantial reduction of soot particle emissions from diesel engines, and contribute to improve environment conditions.

#### Acknowledgements

The authors acknowledge Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (BUAP, Proyecto Nat-2019), and Secretaría de Energía-Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Cluster Biodiesel 250014), Mexico, for their financial supports.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.043>.

#### References

- Bacha J, Freel J, Gibbs A, Gibbs L, Hemighaus G, Hoekman K, et al. Diesel fuels technical review. California: Chevron Global Marketing; 2007. <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/diesel-fuel-tech-review.pdf>.
- Omidvarborna H, Kumar A, Kim D-S. Recent studies on soot modeling for diesel combustion. *Renew Sustain Energy Rev* 2015;48:635–47. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.019>.
- Dincer I. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. *Renew Sustain Energy Rev* 2000;4:157–75. [https://doi.org/10.1016/S1364-0321\(99\)00011-8](https://doi.org/10.1016/S1364-0321(99)00011-8).
- Murugesan A, Umarani C, Subramanian R, Nedunchezian N. Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2009;13:653–62. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.10.007>.
- Kulkarni MG, Dalai AK. Waste Cooking oil an economical source for biodiesel: a review. *Ind Eng Chem Res* 2006;45(9):2901–13. <https://doi.org/10.1021/ie0510526>.
- Lapueta M, Rodríguez-Fernández J, Oliva F, Canoira L. Biodiesel from Low-grade animal fats: diesel engine performance and emissions. *Energy Fuels* 2009;23(1):121–9. <https://doi.org/10.1021/ef800481q>.
- Mofijur M, Atabani AE, Masjuki HH, Kalam MA, Masum BM. A study on the effects of promising edible and non-edible biodiesel feedstocks on engine performance and emissions production: a comparative evaluation. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;23:391–404. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.009>.
- Rizwanul Fattah IM, Masjuki HH, Liaquat AM, Ramli R, Kalam MA, Riazuddin VN. Impact of various biodiesel fuels obtained from edible and non-edible oils on engine exhaust gas and noise emissions. *Renew Sustain Energy Rev* 2013;18:552–67. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.036>.
- Sevigné Itoiz E, Fuentes-Grünevald C, Gasol CM, Garcés E, Alacid E, Rossi S, et al. Energy balance and environmental impact analysis of marine microalgal biomass production for biodiesel generation in a photobioreactor pilot plant. *Biomass Bioenergy* 2012;39:324–35. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.026>.
- Haldar SK, Ghosh BB, Nag A. Studies on the comparison of performance and emission characteristics of a diesel engine using three degummed non-edible vegetable oils. *Biomass Bioenergy* 2009;33(8):1013–8. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2008.01.021>.
- Brosowski A, Thrän D, Mantau U, Mahro B, Erdmann G, Adler P, et al. A review of biomass potential and current utilisation – status quo for 93 biogenic wastes and residues in Germany. *Biomass Bioenergy* 2016;95:257–72. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.10.017>.
- Umar MS, Jennings P, Urmece T. Generating renewable energy from oil palm biomass in Malaysia: the Feed-in Tariff policy framework. *Biomass Bioenergy* 2014;62:37–46. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.01.020>.
- Corro G, Tellez N, Bañuelos F, Mendoza ME. Biodiesel from *Jatropha curcas* oil using Zn for esterification step and solar radiation as energy source. *Fuel* 2012;97:72–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.029>.
- Corro G, Tellez N, Jimenez T, Tapia A, Bañuelos F, Vazquez-Cuchillo O. Biodiesel from waste frying oil. Two step process using acidified SiO<sub>2</sub> for esterification step. *Catal Today* 2011;166(1):116–22. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.011>.
- Karmakar A, Karmakar S, Mukherjee S. Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production. *Bioresour Technol* 2010;101(19):7201–10. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.04.079>.
- Demirbas A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Convers Manage* 2009;50(1):14–34. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.09.001>.
- Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2010;14(1):200–16. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>.
- Ashraf AM, Masjuki HH, Kalam MA. Particulate matter, carbon emissions and elemental compositions from a diesel engine exhaust fueled with diesel-biodiesel blends. *Atmos Environ* 2015;120:463–74. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.09.028>.
- Canakci M. Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel. *Bioresour Technol* 2007;98(6):1167–75. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.024>.
- Buyukkaya E. Effects of biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics. *Fuel* 2010;89(10):3099–105. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.034>.
- Ah OM, Mamat R, Abdullah NR, Abdullah AA. Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel. *Renewable Energy* 2016;86:59–67. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.07.103>.
- Dhar A, Kevin R, Agarwal AK. Production of biodiesel from high-FFA neem oil and its performance, emission and combustion characterization in a single cylinder DIC engine. *Fuel Process Technol* 2012;97:118–29. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.012>.
- Hess MA, Haas MJ, Foglia TA. Attempts to reduce NOx exhaust emissions by using reformulated biodiesel. *Fuel Process Technol* 2007;88(7):693–9. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.02.001>.
- Aneggi E, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. Promotional effect of rare earths and transition metals in the combustion of diesel soot over CeO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Catal Today* 2006;114(1):40–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.008>.
- Setiabudi A, Chen J, Mul G, Makkee M, Moulijn JA. CeO<sub>2</sub> catalysed soot oxidation: the role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion. *Appl Catal B* 2004;51(1):9–19. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.005>.
- Krishna K, Bueno López A, Makkee M, Moulijn JA. Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O<sub>2</sub>. *Appl Catal B* 2007;75(3):189–200. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.010>.
- Luches P, Pagliuc F, Valeri S, Illas F, Preda G, Pacchioni G. Nature of Ag islands and nanoparticles on the CeO<sub>2</sub> (111) surface. *J Phys Chem C* 2012;116:1122–32. <https://doi.org/10.1021/jp210241c>.
- Hu S, Wang W, Wang Y, Xu Q, Zhu J. Interaction of Zr with CeO<sub>2</sub>(111) thin film and its influence on supported Ag nanoparticles. *J Phys Chem C* 2015;119:18257–66. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04325>.
- Kayama T, Yamasaki K, Shinjoh H. Nanostructured ceria-silver synthesized in a one pot redox reaction catalyzes carbon oxidation. *J Am Chem Soc* 2010;132:13154–455. <https://doi.org/10.1021/ja105403x>.
- Aneggi E, Llorca J, de Leitenburg C, Dolcetti G, Trovarelli A. Soot combustion over silver-supported catalysts. *Appl Catal B* 2009;91:489–98. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.06.019>.
- Machida M, Murata Y, Kishikawa K, Zhang D, Ikeue K. On the reasons for high activity of CeO<sub>2</sub> catalyst for soot oxidation. *Chem Mater* 2008;20(13):4489–94. <https://doi.org/10.1021/cm800832w>.
- Shimizu K-i, Kawachi H, Satsuma A. Study of active sites and mechanism for soot oxidation by silver-loaded ceria catalyst. *Appl Catal B* 2010;96(1):169–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.016>.
- Yamazaki K, Kayama T, Dong F, Shinjoh H. A mechanistic study on soot oxidation over CeO<sub>2</sub>-Ag catalyst with ‘rice-ball’ morphology. *J Catal* 2011;282(2):289–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.07.001>.
- Yamazaki K, Sakakibara Y, Dong F, Shinjoh H. The remote oxidation of soot separated by ash deposits via silver–ceria composite catalysts. *Appl Catal A* 2014;476:113–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.014>.
- Corro G, Vidal E, Cebada S, Pal U, Bañuelos F, Vargas D, et al. Electronic state of silver in Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/ZnO catalysts and its effect on diesel particulate matter oxidation: an XPS study. *Appl Catal B* 2017;216:1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.059>.
- Bensalem A, Muller JC, Bozon-Verduraz F. Faraday communications. From bulk CeO<sub>2</sub> to supported cerium–oxygen clusters: a diffuse reflectance approach. *J Chem Soc, Faraday Trans* 1992;88(1):153–4.
- Zaki MI, Hussein GAM, Mansour SAA, Ismail HM, Mekhemer GAH. Ceria on silica and alumina catalysts: dispersion and surface acid-base properties as probed by X-ray diffractometry, UV-Vis diffuse reflectance and in situ IR absorption studies. *Colloids Surf A* 1997;127(1):47–56. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(96\)03943-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(96)03943-X).
- Mitchell SA, Kenney-Wallace GA, Ozin GA. Disilver: spectroscopy and photo-processes in rare-gas matrixes. *J Am Chem Soc* 1981;103(20):6030–5. <https://doi.org/10.1021/ja00410a007>.
- Linnert T, Mulvaney P, Henglein A, Weller H. Long-lived nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis. *J Am Chem Soc* 1990;112(12):4657–64. <https://doi.org/10.1021/ja00168a005>.
- Ershov BG, Janata E, Henglein A, Fojtik A. Silver atoms and clusters in aqueous solution: absorption spectra and the particle growth in the absence of stabilizing Ag<sup>+</sup> ions. *J Phys Chem* 1993;97(18):4589–94. <https://doi.org/10.1021/j100120a006>.
- Richter M, Langpape M, Kolb S, Grubert G, Eckelt R, Radnik J, et al. Combinatorial

- preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO<sub>x</sub> catalysts. *Appl Catal B* 2002;36(4):261–77. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00290-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00290-9).
- [42] Hofflund GB, Hazos ZF, Salaita GN. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag<sub>2</sub>O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Phys Rev B* 2000;62(16):11126–33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.11126>.
- [43] She X, Flytzani-Stephanopoulos M. The role of AgOAl species in silver–alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane. *J Catal* 2006;237(1):79–93. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.09.036>.
- [44] Salamanca M, Mondragón F, Agudelo JR, Benjumea P, Santamaría A. Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. *Combust Flame* 2012;159(3):1100–8. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.10.011>.
- [45] Bellamy LJ. *The infrared spectra of complex molecules*. London: Chapman and Hall; 1975. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>.
- [46] Sarbak Z. Characterization and infrared study of the effect of Cr, Mo and W on carbon deposition on platinum/alumina. *Appl Catal A* 1999;177(1):85–97. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00249-X](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00249-X).
- [47] Stuart B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Ltd; 2005. <https://doi.org/10.1002/0470011149>.
- [48] Patel M, Azanaza Ricardo CL, Scardi P, Aswath PB. Morphology, structure and chemistry of extracted diesel soot—Part I: Transmission electron microscopy, Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction study. *Tribol Int* 2012;52:29–39. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.03.004>.
- [49] Sharma V, Uy D, Gangopadhyay A, O'Neill A, Paxton WA, Sammut A, et al. Structure and chemistry of crankcase and exhaust soot extracted from diesel engines. *Carbon* 2016;103:327–38. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.024>.
- [50] Omidvarborna H, Kumar A, Kim DS. Variation of diesel soot characteristics by different types and blends of biodiesel in a laboratory combustion chamber. *Sci Total Environ* 2016;544:450–9.



## Effect of the Electronic State of Cu, Ag, and Au on Diesel Soot Abatement: Performance of Cu/ZnO, Ag/ZnO, and Au/ZnO Catalysts

Grisel Corro,<sup>\*,†</sup> Juan Angel Flores,<sup>†</sup> Francisco Pacheco-Aguirre,<sup>‡</sup> Umapada Pal,<sup>§</sup> Fortino Bañuelos,<sup>†</sup> Rosalía Torralba,<sup>†</sup> and Octavio Olivares-Xometl<sup>‡</sup>

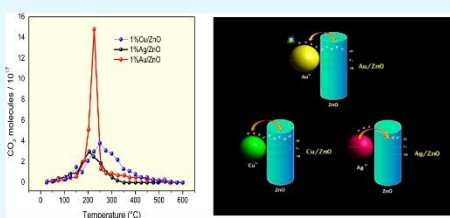
<sup>†</sup>Instituto de Ciencias, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 4 sur 104, 72000 Puebla, Mexico

<sup>‡</sup>Facultad de Ingeniería Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, 72570 Puebla, Mexico

<sup>§</sup>Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal J-48, 72570 Puebla, Mexico

### Supporting Information

**ABSTRACT:** Noble metals such as Au, Ag, and Cu supported over semiconducting ZnO are well-known heterogeneous oxidation catalysts. All of them have been utilized for the oxidation of diesel soot with varied success. However, Au-supported ZnO is seen to be superior among them. Here, we present a comparative study of all these three catalysts for diesel soot oxidation to explain why Au/ZnO is the best among them, demonstrating the contribution of electronic states of metals in composite catalysts. The electronic states of Cu, Ag, and Au determined by X-ray photoelectron spectroscopy on 1 wt % Cu/ZnO, 1 wt % Ag/ZnO, and 1 wt % Au/ZnO catalysts were correlated with their diesel soot oxidation activities. Although all three catalysts present reasonable diesel soot oxidation activities at relatively low temperature, 1% Cu/ZnO and 1% Ag/ZnO oxidize only about 60% of the deposited diesel soot, at a temperature as low as 230 °C. The activity of the catalysts is attributed to the formation of stable  $M^0-M^{\delta+}$  bifunctional catalytic sites at the metal–ZnO interface, which enhances the contact efficiency of solid diesel soot on  $M^{\delta+}$  and generates the superoxide species on  $M^0$  moieties. The stability of the bifunctional  $M^0-M^{\delta+}$  sites is controlled by the electronic interactions between the metal (M) and n-type semiconductor ZnO at their interface. Very high activity of 1% Au/ZnO is attributed to the presence of  $Au^{3+}$  at the catalyst surface, which generates a stronger Coulombic force with diesel soot electrons. We demonstrate a direct relation between the diesel soot oxidation activity of these three metals and their electronic states at the catalyst surface.



### 1. INTRODUCTION

There is an increased demand of diesel-powered vehicles in recent years, owing to their efficient energy conversion, higher durability, and operation reliability, compared to gasoline-powered vehicles.<sup>1</sup> However, emission of diesel soot from diesel engines causes severe environmental and health problems to humans, animals, and plants. The increasingly stringent U.S. and European emission standards demand a drastic reduction in the emission of nitrogen oxides and soot from diesel engines, which requires technical improvements in the current diesel engines along with improved after-treatment technologies.

One of the most effective after-treatment technologies for diesel soot control is based on a diesel soot filter, in which particles are trapped.<sup>2</sup> The filter has to be regenerated periodically by the combustion of trapped soot. However, the direct oxidation of soot requires higher temperatures (around 600 °C) than the highest diesel engine exhaust gas temperature, which is around 400 °C for most of the diesel engines.<sup>3</sup> Such a high temperature in the filter is generally attained by injecting a diesel fuel into the exhaust, which

results in additional fuel consumption and thermal stress to the filter.

A catalyzed diesel soot filter is regarded as the best solution to reduce the soot emissions from diesel engines. In these filters, soot is trapped and simultaneously oxidized at exhaust gas temperatures (~400 °C).<sup>4</sup> However, catalytic soot oxidation is quite slow because of the large size of the soot particles, which hardly diffuse into the catalyst micropores or mesopores. Thus, the contact between the catalyst surface and the soot particles is very low.<sup>5</sup> An interesting solution to this problem is the continuously regenerating trap (CRT), in which the soot oxidation occurs at relatively lower temperatures.<sup>6</sup> In this technology, NO is first oxidized to NO<sub>2</sub> over a platinum catalyst. NO<sub>2</sub> functions as a mobile species, creating a catalyst–soot contact and lowering the soot oxidation temperature. However, the use of CRT is severely restricted

Received: November 10, 2018

Accepted: January 22, 2019

Published: March 25, 2019

because of the restriction imposed by diesel engine emission norms, which demands a strong decrease of  $\text{NO}_x$  emissions.

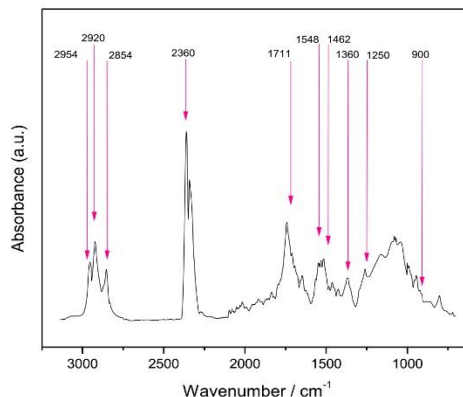
On the other hand, organometallic fuel additives known as fuel-borne catalysts (FBCs) can lower the soot oxidation temperature in soot filters. In this technology, a catalyst-doped soot is formed during combustion in diesel engines. However, the application of this technology is strongly restricted because while the diesel soot oxidation temperature is lowered, the FBCs are consumed continuously and the catalysts (metal oxides) are accumulated as ash inside the filter.<sup>6,7</sup>

Some of the catalysts that show good catalytic performances in diesel soot oxidation are based on a variety of active materials such as transition metals, transition-metal oxides, alkaline metal oxides, perovskites, rare earth oxides, and a mixture of two or more of them.<sup>9–13</sup> One of the main catalytic functions of transition metals in oxidation reactions is to transfer the oxygen species from their surface to the reactants.<sup>14</sup> Therefore, the activity of these catalysts for oxidizing soot particles is the function of their ability to activate oxygen and the contact probability between the catalyst and the soot particles.<sup>15,18</sup> In other words, these catalysts must contain active sites for adsorbing and activating  $\text{O}_2$  along with active sites for adsorbing diesel soot to generate close contacts.<sup>16,17</sup>

In recent studies, we have reported the diesel soot oxidation activity of group IB metals such as Cu/ZnO, Ag/ZnO, and Au/ZnO deposited over ZnO.<sup>19–21</sup> The activity of diesel soot oxidation is seen to vary drastically from one catalyst to the other. While Cu/ZnO and Ag/ZnO present low activity for diesel soot oxidation, Au/ZnO is seen to be very active for this reaction at temperatures as low as 230 °C. The unique fact common for all these three catalysts, noticed through their X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis, is the presence of both metallic and ionic species at their surfaces. The results of diesel soot oxidation study of the three catalysts suggest that the catalytic reactions over them strongly depend on the electronic states of the supported metals (Cu, Ag, and Au). The difference in their electronic states is governed through the differences in the electronic interactions of the metallic nanoparticles (NPs) with ZnO at their interfaces. In this work, we present a comparative study, unifying diesel soot oxidation results of all three catalysts, to demonstrate how the electronic states of these noble metals control the diesel soot oxidation behavior of metal–semiconductor nanocomposites. The origin of different electronic states of the metals at the support surface has been explained by considering their electronic interactions with the support ZnO, which is an n-type wide band gap semiconductor.

## 2. RESULTS AND DISCUSSION

**2.1. Diesel Soot Characterization.** Fourier transform infrared (FT-IR) absorption spectrum of the diesel soot studied in this investigation is presented in Figure 1. The spectrum revealed characteristic absorption peaks in the mid-infrared region. The characteristic signals of C–H symmetric and asymmetric stretching vibrations of alkane and alkene-type functional groups appeared at around 2950, 2920, and 2854  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The peak detected at around 1711  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned to the carbonyl C=O stretching in aromatic and aliphatic aldehydes and ketones. The absorption band appeared around 1548  $\text{cm}^{-1}$  could be attributed to C=C stretching of aromatics and alkenes. The absorption band revealed around 1462  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to conventional



**Figure 1.** FT-IR spectrum of the diesel soot collected on reference ZnO from the combustion vessel exhaust during the burning of diesel fuel.

coke.<sup>22,23</sup> The signal appeared around 1360  $\text{cm}^{-1}$  has also been observed in activated carbon, graphite, and carbon black.<sup>24</sup>

The broad signal detected between 1250 and 900  $\text{cm}^{-1}$  might be the result of overlapping of the following peaks: C–O stretching (1191 and 1070  $\text{cm}^{-1}$ ), C–O–C stretching (1121  $\text{cm}^{-1}$ ), and C–C–O stretching.<sup>22</sup> The band detected at around 2360  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to  $\text{CO}_2$  adsorbed on the catalysts.

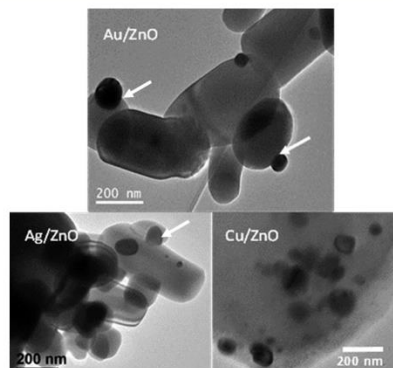
**2.2. Catalyst Characterization.** **2.2.1. Surface Area Analysis.** Specific surface areas ( $S_g$ ) of the catalysts were determined from their  $\text{N}_2$  adsorption–desorption isotherms recorded at 77 K. The results obtained are summarized in Table 1. As can be seen, all the freshly prepared catalysts revealed their very low specific surface area.

**Table 1.** Texture Properties of the Freshly Prepared Composite Catalysts

catalyst	specific surface area ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	average size of metal NPs (nm)
ZnO	4.52	
1% Cu/ZnO	3.31	53.0
1% Ag/ZnO	3.40	88.0
1% Au/ZnO	3.93	89.3

**2.2.2. TEM Characterization of the Catalysts.** Representative transmission electron microscopy (TEM) images of 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO catalysts recorded after their use in the diesel soot oxidation cycle are presented in Figures 2 and S1 (Supporting Information). As can be seen, while after use in the diesel soot oxidation cycle, Au and Ag NPs of average (ca.) size  $\sim 90$  nm are formed over the ZnO surface, Cu NPs of wide size dispersion (10–140 nm size range) were formed over the support. The average (ca.) size of the Cu NPs was considerably smaller ( $\sim 53$  nm) than the average size of Au and Ag NPs (Table 1).

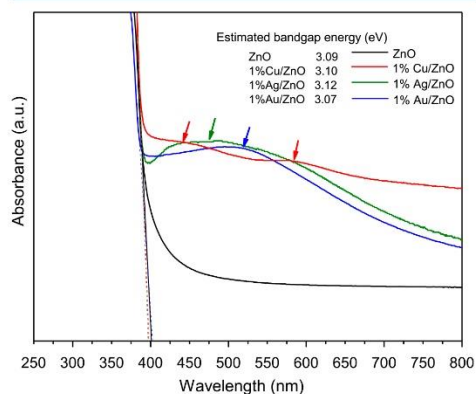
In Figure 2, we can also see that both the gold and silver NPs are hemispherical in shape. These NPs are attached to the support through their flatter planes over a specific crystal orientation of the support crystallites. These images suggest



**Figure 2.** Typical TEM images of the 1% Au/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Cu/ZnO catalysts.

that the interfaces between Au or Ag NPs and ZnO are in tight contact (shown by white arrows).

**2.2.3. Diffuse Reflectance Spectra of 1% Au/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Cu/ZnO Catalysts.** Figure 3 shows the UV–vis



**Figure 3.** UV–vis DRS absorption spectra of ZnO, 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO. The band edge positions of the composites are indicated by thick dotted dashed lines and the maxima of the SPR absorption bands are indicated by continuous arrows of respective colors.

diffuse reflectance spectra (DRS) of all the catalysts studied in this investigation. Although the absorption spectrum of ZnO revealed a low absorption in the visible spectral region with a sharp absorption below 400 nm, the absorption in the visible spectral region is high for all the three M/ZnO composites. The broad absorption bands peaked around 450 and 510 nm in the spectra of 1% Ag/ZnO and 1% Au/ZnO samples can be associated with the surface plasmon resonance (SPR) absorption of the Ag and Au NPs formed in the respective composites.<sup>25–27</sup> On the other hand, the absorption spectrum of the 1% Cu/ZnO catalyst revealed a broad absorption signal between 550 and 650 nm, corresponding to the SPR of

metallic Cu particles and a broad hump spreading through 400–510 nm associated with the absorption of Cu<sup>+</sup>.<sup>28</sup> In general, the onset of absorption edge for all the composite catalysts remained close to 380 nm (Figure 3), which is close to the absorption edge of the ZnO semiconductor.<sup>29</sup> However, linear fits to the sharp absorption sections of the spectra revealed that their band gap energy differs slightly.

As can be noticed, the absorption band of the 1% Ag/ZnO catalyst in the visible spectral range is exceptionally broad, covering almost the whole part of the visible region (400–650 nm) with a maximum at around 450 nm, which might be the result of overlapping the silver surface plasmonic resonance signal with the  $\sigma$ – $\sigma^*$  and n– $\sigma^*$  transition signals of Ag<sub>n</sub> clusters, which appear in the 330–360 and 440–540 nm spectral range, respectively.<sup>25,26</sup> It is important to indicate that the band at 275 nm attributed to Ag<sub>2</sub><sup>+</sup> (produced from the dimerization of Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>) cannot be observed because of the overlapping of the broad absorption signals spreading through 200 and 400 nm of ZnO.<sup>30,31</sup>

It is interesting to compare the absorption spectrum of pure ZnO with the spectra of the supported catalysts. As can be observed, the absorption edges of ZnO, 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO are not superposed. Although the absorption edge of the 1% Cu/ZnO and 1% Ag/ZnO catalysts suffered a small shift toward lower wavelengths, the band edge of the 1% Au/ZnO catalyst shifted toward higher wavelength.

These small shifts of band edge of the composite catalysts can be explained by considering a probable interfacial electronic interaction between the metals and the semiconductor support. The red shift (toward lower energy) observed for the ZnO absorption edge in the 1% Au/ZnO spectrum might be due to the electronic transfer from ZnO to Au NPs at their interface. The blue shift (toward higher energy) of the band edge detected for 1% Ag/ZnO and 1% Cu/ZnO samples might be caused by the electron transfer occurred from the Ag or Cu NPs to the ZnO support at their interface. Although an increase in electron population in the conduction band (CB) of ZnO effectively increases its band gap due to the Burstein–Moss effect, the opposite can take place due to decrease in electron population at the CB of the semiconductor.<sup>32</sup> These shifts are due to the interfacial electronic interactions between the metals and ZnO. As the interfacial area is a small region at the catalyst surface, the shifts of the band edge are small, as expected. The results presented in Figure 3 also suggest the presence of Cu, Ag, and Au in their ionic and metallic states, which was supported by the results obtained from the XPS analysis of the catalysts, presented in the next section.

**2.2.4. XPS Characterization of 1% Au/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Cu/ZnO Catalysts.** The capability of a catalyst to activate oxygen is closely associated with its activity in oxidation reactions. The electronic states of Cu, Ag, and Au supported on ZnO were determined by XPS to determine the possible interactions between the catalysts and oxygen during oxidation reactions. The binding energies (BEs) for the core electrons and estimated metal/Zn atomic ratios of the catalysts are presented in Table 2.

**2.2.4.1. 1% Cu/ZnO Catalyst.** The identification of both Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> copper species in solid catalysts is difficult from XPS analysis alone. The BEs of the Cu 2p<sub>3/2</sub> core-level emissions from Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> are essentially the same and are detected at about 1.4 eV below that of Cu<sup>2+</sup> ions.<sup>33</sup> Therefore, we analyzed their L<sub>3</sub>VV X-ray-induced Auger emissions (AEs)

**Table 2. BEs of the Components and Surface Metal/Zn Atomic Ratio of the Catalysts<sup>a</sup>**

catalyst	metal BE (eV)	Zn 2p <sub>3/2</sub> (eV)	atomic ratio metal/Zn
1% Au/ZnO	Au 4f <sub>7/2</sub>	1021.8	0.19
	83.4 (7)		
	85.6 (9)		
	88.0 (84)		
1% Ag/ZnO	Ag 3d <sub>5/2</sub>	1021.8	0.26
	367.3 (80)		
	368.3 (20)		
1% Cu/ZnO	Cu α <sub>A</sub>	1020.8	0.38
	1849.2 (90)		
	1851.0 (10)		

<sup>a</sup>The % peak area of the components are presented in parentheses.

to identify Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>0</sup> in the 1% Cu/ZnO catalyst. The Auger parameter ( $\alpha_A$ ) was defined as

$$\alpha_A = h\nu + (\text{BE Cu } 2p_{3/2} - \text{BE Cu } L_{3VV}) \quad (1)$$

where  $h\nu$  is the energy of the incident photon (1253.6 eV), BE Cu 2p<sub>3/2</sub> is the BE of the Cu 2p<sub>3/2</sub> photoelectron, and BE Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> is the L<sub>3</sub>VV Auger emission.

The Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> Auger spectrum of 1% Cu/ZnO is dominated by the Zn<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> Auger peaks that appeared in the same energy region as of Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub>. Nevertheless, the peak fitting procedure allowed us to determine the Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> contribution. In Figure 4,

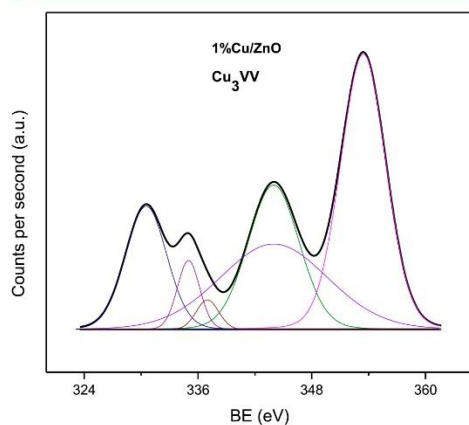


Figure 4. Cu<sub>L<sub>3</sub>VV</sub> Auger transition of 1% Cu/ZnO.

the core-level spectrum of the sample is presented. In Table 2, the BEs of Zn 2p<sub>3/2</sub> and Cu 2p<sub>3/2</sub> levels, the values of  $\alpha_A$ , and the Cu/Zn atomic ratios in the catalyst are presented.

**2.2.4.2. 1% Ag/ZnO Catalyst.** The XPS spectrum of 1% Ag/ZnO is displayed in Figure 5. The XPS estimated that the Ag/Zn atomic ratio (presented in Table 2) is about 0.26. As it has been listed in Table 2, the Ag 3d<sub>5/2</sub> emission band comprises two components. The component located at around 367.3 eV corresponds to Ag<sup>+</sup> and the component at 368.3 eV corresponds to Ag<sup>0</sup> electronic states.<sup>34–38</sup> Our analysis revealed a high amount of Ag<sup>+</sup> at the surface of the catalyst.

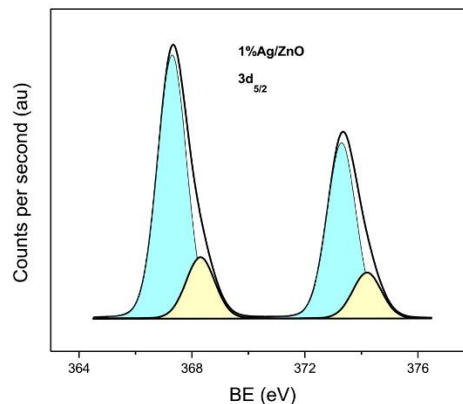


Figure 5. XPS spectrum of 1% Ag/ZnO.

However, the catalyst was reduced during its preparation in pure H<sub>2</sub> at high temperature, suggesting the presence of Ag<sup>0</sup> at the surface of the catalyst. Now, the enthalpy of formation of bulk Ag<sub>2</sub>O ( $-\Delta H_f = 7$  kcal/mol) is very low. This value indicates that the surface oxidation of Ag<sup>0</sup> to Ag<sub>2</sub>O is hardly possible under the present reduction conditions, or even in higher temperatures of oxidation conditions.<sup>39</sup> Notwithstanding, the XPS analysis revealed a high percentage of Ag<sup>+</sup> after catalyst reduction.

**2.2.4.3. 1% Au/ZnO Catalyst.** From the XPS analysis results of sample 1% Au/ZnO presented in Figure 6 and Table 2, we

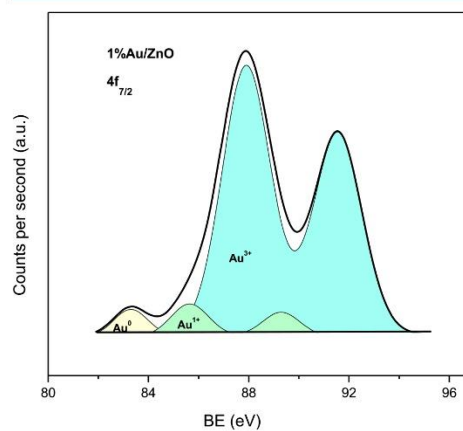


Figure 6. XPS spectrum of 1% Au/ZnO.

can see that the XPS spectrum of the catalyst revealed the Au 4f<sub>7/2</sub> emission band with three components. These components are located at around 83.4, 85.6, and 88.0 eV and correspond to Au<sup>0</sup>, Au<sup>+</sup>, and Au<sup>3+</sup> electronic states, respectively. The analysis revealed high amounts of Au<sup>3+</sup> (84%) with minor contributions of Au<sup>0</sup> and Au<sup>+</sup>. The Au/Zn atomic ratio value at the surface of the catalyst (Table 2) is

about 0.19 only. This value indicates a low metal dispersion and the formation of gold NPs of high average particle size, supporting the observation made from the TEM micrograph of the sample (Figure 2).

**2.2.5. Metal–Support Interactions in 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO Catalysts.** The XPS analysis of electronic states of Cu, Ag, and Au in the catalysts revealed the presence of metallic and ionic species at their surfaces. The presence of these species can be explained by considering the energy level alignment concept, correlating the interactions of Cu, Ag, or Au at the interface with ZnO, which is an n-type semiconductor.

The work function values of ZnO, Au, Ag, and Cu are presented in Table 3. ZnO presents a work function value of

**Table 3. Work Function Values of the Different Compounds in the Catalysts**

compound	work function (eV)
ZnO	4.9
Cu	4.6
Cu <sup>+</sup>	4.9
Cu <sup>2+</sup>	5.9
Ag	4.2
Ag <sup>+</sup>	5.3
Au	5.1
Au <sup>+</sup>	
Au <sup>3+</sup>	

4.9 eV, which is higher than that of metallic Cu (4.6 eV) and metallic Ag (4.26 eV). Because of the energy level alignment, the Fermi level of Cu and Ag remains at higher level than that of ZnO. Therefore, when in contact, the electrons migrate from copper or silver to the CB of ZnO at their interface, to achieve the Fermi level equilibration. The electron migration process causes a reduction in the stability of metallic copper or metallic silver at the metal–support interface.<sup>40,41</sup> As revealed by XPS analysis (Table 2), the formation of Cu<sup>+</sup> or Ag<sup>+</sup> results from the electron transfer from metallic Cu or Ag to ZnO at the metal–support interface. As can be observed in Table 3, although about 10% of Cu<sup>+</sup> was revealed at the 1% Cu/ZnO surface, the presence of about 80% Ag<sup>+</sup> was revealed at the surface of the 1% Ag/ZnO catalyst. The strong difference between Cu<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup> surface concentrations may be due to the work function differences of Cu and Ag (Table 3). Indeed, Ag presenting a lower work function value (4.2 eV) than that of Cu (4.6 eV) has a higher value of its Fermi level energy than that of Cu. The transfer of electrons from Cu to ZnO until the two systems attain equilibrium for the new Fermi level to be established may be lower than the transfer of electrons from Ag to ZnO, resulting in a higher concentration of Ag<sup>+</sup> compared with the Cu<sup>+</sup> concentration at the surface of the catalysts.

The work function of Au (5.1 eV) is a bit higher than that of ZnO (4.9 eV). Therefore, the Fermi level of ZnO remains at a bit higher energy than that of gold. In this case, the electrons will migrate from the CB of ZnO to Au at their interface to achieve the Fermi level equilibration when they are in contact. The Fermi level equilibration increases the stability of metallic gold at the Au–ZnO interface.<sup>40,41</sup> The formation of very stable metallic Au<sup>0</sup> results from the electron transfer from ZnO to Au as revealed by XPS (Table 2).

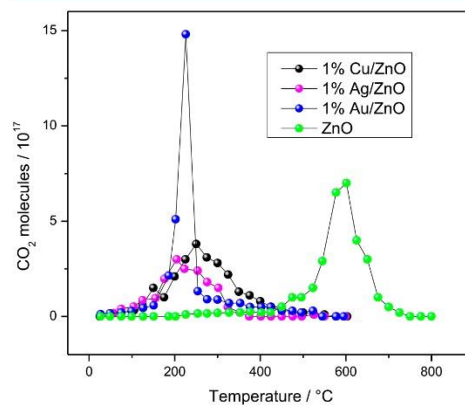
XPS analysis revealed high amounts of Au<sup>3+</sup> (84%) with minor contributions of Au<sup>0</sup> and Au<sup>+</sup>. However, the catalyst was

reduced during its preparation in pure H<sub>2</sub> at high temperature, justifying the presence of Au<sup>0</sup> at the surface of the catalyst. Moreover, TEM results revealed the presence of large Au particles at the catalyst surface, which should behave as bulk gold, which is rarely found in oxidized state. Now, as the 1% Au/ZnO catalyst was prepared using NaAuCl<sub>4</sub> solution, chloride traces might have remained despite the H<sub>2</sub> reduction at 450 °C. The presence of AuCl<sub>3</sub> also cannot be discarded, which would be responsible for the Au<sup>3+</sup> contribution at the catalyst surface. However, at the ZnO–Au interfacial region, the electron transfer from ZnO to Au might have resulted in the formation of metallic Au, despite the interactions between gold and chloride in other regions of the catalyst.

The results obtained from the DRS spectra of the composite catalysts (Figure 2) support these assumptions. The electronic transfer from copper and silver to ZnO might have generated an enrichment of electrons in ZnO support, which might have resulted in the blue shift of its band gap energy. On the other hand, the electron transfer from ZnO to gold might have generated a decrease in the electronic density of interfacial ZnO molecules, resulting in the red shift of its band gap observed in the absorption spectrum of 1% Au/ZnO.

**2.3. Diesel Soot Oxidation on the Catalysts.** Generation of CO during diesel soot oxidation reactions was not detected in the studied soot oxidation conditions of this investigation (25–600 °C, 20 vol % O<sub>2</sub>), which might be due to the high oxidation activity of 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO catalysts. The CO oxidation rate might have been higher than the CO generation rate during soot oxidation over the catalysts. Indeed, these results show that the diesel soot reacts predominantly via the combustion reaction at the very strong oxidation conditions in which the reaction is performed (20 vol % of O<sub>2</sub>). Nevertheless, the evolutions of diesel soot oxidation over ZnO at 25–800 °C revealed only trace amounts of CO at about 500 °C.

The CO<sub>2</sub> evolutions during the diesel soot oxidation with temperature over the three catalysts studied are displayed in Figure 7. From these curves, the *T*<sub>initial</sub> (temperatures at which the oxidation started), *T*<sub>max</sub> (temperatures when the oxidation reached a maximum), and *T*<sub>final</sub> (temperatures when the



**Figure 7.** Evolution of CO<sub>2</sub> as a function of temperature during diesel soot oxidation over the catalysts.

**Table 4.** Integrated Areas under CO<sub>2</sub> Evolution ([CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>), [CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub> Ratios, and T<sub>initial</sub>, T<sub>max</sub>, and T<sub>final</sub> for the Catalysts During the Diesel Soot Oxidation

catalyst	[CO <sub>2</sub> ] <sub>Cat</sub> (10 <sup>18</sup> molecules °C)	[CO <sub>2</sub> ] <sub>Cat</sub> /[CO <sub>2</sub> ] <sub>ZnO</sub>	T <sub>initial</sub>	T <sub>max</sub>	T <sub>final</sub>
ZnO	845 <sup>a</sup>	1.00	225	>600	>600
1% Cu/ZnO	634	0.74	100	250	450
1% Ag/ZnO	542	0.63	75	205	325
1% Au/ZnO	841	0.99	95	225	450

<sup>a</sup>Calculated from 25 to 800 °C.

reaction completed) were calculated for the three catalysts and presented in Table 4. As can be noticed from Figure 7 and Table 4, the diesel soot oxidation activity of all the three catalysts takes place at temperatures <400 °C.

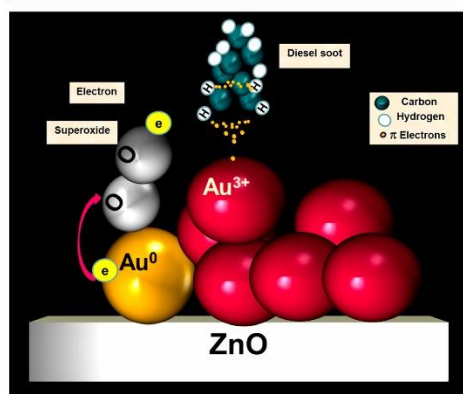
In Figure 7, CO<sub>2</sub> evolution during diesel soot oxidation deposited over reference ZnO in between 25 and 800 °C is presented. In these reaction conditions, the total area under the CO<sub>2</sub> evolution curve from 25 to 800 °C ([CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub>) was used as a measurement of the highest amount of carbon in the diesel soot, which was accumulated over the catalysts for 1 h. To compare the catalytic activity of our three catalysts, the areas under the CO<sub>2</sub> evolution curves, during the diesel soot oxidation over the catalysts ([CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>), were estimated and compared with [CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub>. The calculated values of [CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub> and [CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub> are reported in Table 4. In the table, it can be seen that [CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub> (calculated for 1% Au/ZnO) attained the highest value compared with the calculated values for 1% Cu/ZnO and 1% Ag/ZnO. These results indicate that 1% Au/ZnO is a very active and superior catalyst for diesel soot oxidation. The appearance of intense and sharp signal (Figure 7) in 200–300 °C temperature range, with a peak at 230 °C, indicates that the diesel soot deposited during diesel combustion is probably fully oxidized at this low temperature.

**2.3.1. Mechanistic Considerations of Diesel Soot Oxidation over the Catalysts.** The differences in the activities presented by 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO for diesel soot oxidation cannot be explained by the estimated specific surface area of the catalysts. As can be seen in Table 1, all the three catalysts present a similar specific surface area. On the other hand, the diesel soot oxidation activities of the catalysts (Figure 7 and Table 4) cannot be explained neither by the differences in the average metal NP size in them. Although the TEM images of 1% Ag/ZnO and 1% Au/ZnO (Figure 2) revealed the formation of metal NPs of very similar (~88 nm for Ag and 89 nm for Au) average sizes in the composite catalysts, the gold-supported catalyst manifests much higher diesel soot oxidation activity. On the other hand, the 1% Cu/ZnO catalyst, containing metallic NPs of about 53 nm average size, presents the same behavior as 1% Ag/ZnO catalyst.

The catalytic behavior of the three catalysts cannot be explained by the metal surface atomic concentration revealed by XPS (Table 2). It can be seen that the relative atomic ratio (M/Zn) decreases in the order: Cu > Ag > Au. However, the [CO<sub>2</sub>]<sub>Cat</sub>/[CO<sub>2</sub>]<sub>ZnO</sub> ratio shown in Table 4 decreases in the order: Au > Cu > Ag.

Therefore, to explain the exceptionally high diesel soot oxidation activity of 1% Au/ZnO at low temperature in comparison to 1% Cu/ZnO and 1% Ag/ZnO, it is convenient to explain first the effects of 1% Au/ZnO on the oxidation reaction. On the basis of the results of XPS analysis of the catalyst surface, we propose a bifunctional catalytic site

consisting of neighboring Au<sup>0</sup> and Au<sup>3+</sup> (Au<sup>0</sup>–Au<sup>3+</sup>). The Au<sup>0</sup> sites may be located at the Au/ZnO interface and the Au<sup>3+</sup> site at the gold NP surface, in close proximity to Au<sup>0</sup> (Figure 8). This site might have facilitated the diesel soot oxidation following a Langmuir–Hinshelwood reaction mechanism, according to the following steps:



**Figure 8.** Proposed catalytic site model at the Au/ZnO surface.

**2.3.1.1. First Step.** At the Au/ZnO interface, O<sub>2</sub> was adsorbed on the Au<sup>0</sup> moiety of the catalytic site (Au<sup>0</sup>–Au<sup>3+</sup>) and superoxide ions (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) were generated. Superoxide species are very active species for optimizing the oxidation of diesel soot.<sup>42–47</sup>

**2.3.1.2. Second Step.** The second step involves simultaneous adsorption of diesel soot at the Au<sup>3+</sup> moiety of the catalytic site. The probability of the diesel soot adsorption occurrence on the catalyst surface will increase with the number of activated diesel soot molecules striking the surface. The striking molecules, to be adsorbed, must carry a total energy equal to or greater than the adsorption activation energy. The total energy  $E_T$  of the diesel soot particle is considered to be the sum of its kinetic energy  $E_K$  (defined by the kinetic theory of gases) plus its potential energy  $U_C$  (generated by the Coulombic forces between the  $\pi$  electrons of the C=C bonds present in the diesel soot molecules and the Au<sup>3+</sup> moiety of the catalytic site), according to the following equation:

$$E_T = E_K + U_C \quad (2)$$

The total energy of the diesel soot particles being adsorbed at the Au<sup>3+</sup> moiety can be expressed as

$$E_{T\text{Au}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T + 3k_{\text{c}}\frac{e^2}{r} \quad (3)$$

where  $k_{\text{B}}$  is the Boltzmann constant,  $T$  is the absolute temperature, 3 stands for the charge number (oxidation state) of  $\text{Au}^{3+}$ ,  $k_{\text{c}}$  is the Coulomb constant,  $e$  is the electric charge, and  $r$  is the distance between the charges.

**2.3.1.3. Third Step.** Reaction of the H–C bond of the adsorbed diesel soot molecule at the  $\text{Au}^{3+}$  moiety with the superoxide formed at  $\text{Au}^0$ . This step may result in the abstraction of H atoms by the very active superoxide ions. The reaction between the superoxides formed over  $\text{Au}^0$  with the adsorbed diesel soot at  $\text{Au}^{3+}$  would strongly increase the rate of diesel soot oxidation. The successive, simultaneous interactions of H–C bonds of the diesel soot molecule with  $\text{O}_2^-$  at the catalyst surface may result in the generation of  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  molecules (as the final products) at low oxidation temperature.

For 1% Cu/ZnO and 1% Ag/ZnO, based on their XPS analysis, we propose a similar catalytic site model at the catalyst surface (Figures 9 and 10), involving  $\text{Cu}^+$  or  $\text{Ag}^+$  at the

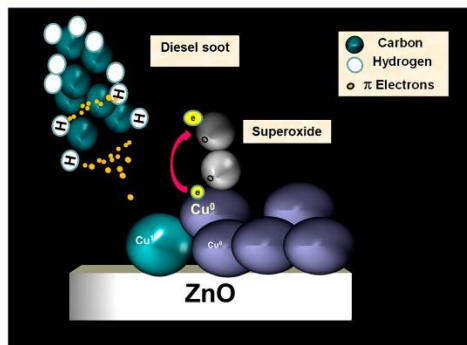


Figure 9. Proposed catalytic site model at the Cu/ZnO surface.

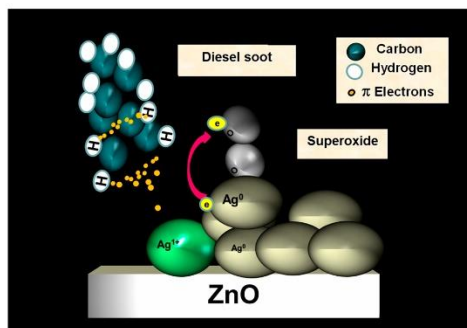


Figure 10. Proposed catalytic site model at the Ag/ZnO surface.

Cu/ZnO or Ag/ZnO interfaces, and surface  $\text{Cu}^0$  or  $\text{Ag}^0$  sites in proximity to  $\text{Cu}^+$  or  $\text{Ag}^+$ . Developed bifunctional catalytic sites consisting of  $[\text{Cu}^+-\text{Cu}^0]$  or  $[\text{Ag}^+-\text{Ag}^0]$  would facilitate the particle matter oxidation following a similar mechanism at the bifunctional  $[\text{Au}^0-\text{Au}^{3+}]$  site.

However, the adsorption rate of diesel soot at the  $\text{Cu}^+$  or  $\text{Ag}^+$  moieties of the proposed catalytic sites (step 2) would be much lower than the adsorption rate at the  $\text{Au}^{3+}$  moieties of the catalytic sites of 1% Au/ZnO. To provide a mathematical justification of such assumption, we calculated the total energy  $E_{\text{T}}$  value of each diesel soot molecule striking the catalytic sites of copper or silver catalysts:

$$E_{T\text{Cu}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T + 1k_{\text{c}}\frac{e^2}{r} \quad (4)$$

$$E_{T\text{Ag}} = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T + 1k_{\text{c}}\frac{e^2}{r} \quad (5)$$

The number 1 in eqs 4 and 5 stands for the electronic charge of  $\text{Cu}^+$  and  $\text{Ag}^+$ , respectively.

However, for the same temperature,

$$E_{T\text{Au}} > E_{T\text{Cu}} \quad (6)$$

$$E_{T\text{Au}} > E_{T\text{Ag}} \quad (7)$$

because of the higher oxidation state of  $\text{Au}^{3+}$ .

The diesel soot particles, reacting on the  $\text{Au}^{3+}$  moieties, may attain the required adsorption activation energy at higher rates than on  $\text{Cu}^+$  or  $\text{Ag}^+$ , resulting in a higher adsorption rate, which is the determining reaction step for diesel soot oxidation.

### 3. CONCLUSIONS

In summary, the results obtained on the IB group metal-supported ZnO suggest that the diesel soot oxidation activity of metal-supported metal oxide catalysts is determined by the presence of a metal catalytic site involving  $\text{M}^0-\text{M}^{\delta+}$  moieties. Although the  $\text{M}^0$  moieties accelerate the generation of a superoxide, the  $\text{M}^{\delta+}$  moieties accelerate the diesel soot adsorption process. The diesel soot adsorption, which is the rate-determining step in diesel soot oxidation process, can be accelerated by increasing its Coulombic potential energy, generated by the Coulombic forces between the  $\pi$  electrons of the C=C bonds present in the diesel soot molecules and the ionic metal species  $\text{M}^{\delta+}$  on the metal NPs. Therefore, the diesel soot oxidation activity of the supported catalysts depends on the number of electric charges of metal ion moieties, which reside at the catalyst surface. We demonstrate the effect of electronic state(s) of metals in metal-supported semiconducting catalysts on their diesel soot oxidation ability. The proposed general model can also be extended to other metal–semiconductor heterogeneous oxidation catalysts. However, we must recognize that the oxidation state of the supported metal over a semiconductor support depends considerably on the process of their fabrication/synthesis.

### 4. EXPERIMENTAL SECTION

**4.1. Catalysts Preparation.** The support used for the preparation of the catalysts was ZnO powder, supplied by Aldrich (99.99%). The catalysts were prepared by impregnation, using the required amounts of aqueous  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich 99.99%),  $\text{AgNO}_3$  (Aldrich 99.99%), and  $\text{NaAuCl}_4$  (Aldrich 99.99%) solutions to obtain 1 wt % M/ZnO mixtures ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{or Au}$ ). The suspensions were magnetically stirred at 25 °C for 1 h. The catalysts were recovered by filtration, washed thoroughly to remove unreacted species (soluble sodium and chlorine), and dried under magnetic

stirring at 120 °C overnight. The resulting powders were reduced under pure H<sub>2</sub> at a volume flow rate of 80 mL min<sup>-1</sup> at 450 °C for 4 h. The temperature of the furnace was increased at the rate of 10 °C min<sup>-1</sup>. The catalysts were cooled down to 25 °C under H<sub>2</sub> flow, after which the samples were purged with a nitrogen flow for 30 min. The catalysts were then stored in dry conditions and designated as 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO. A ZnO sample was prepared in the same way to use as the reference.

**4.2. Catalyst Characterization.** The N<sub>2</sub> adsorption–desorption isotherms of the catalysts were measured using a BELSORP Mini-II (BEL, Japan) sorptometer, after degasification at 400 °C for 2 h. The specific surface area (*S<sub>g</sub>*) of the catalysts was determined from their N<sub>2</sub> physisorptions at –196 °C, using Brunauer–Emmett–Teller analysis. The isotherms were recorded in the pressure range 0.0–6.6 kPa. The saturation uptake was determined using the technique of back extrapolation of the linear portion of the isotherms to zero equilibrium pressure.

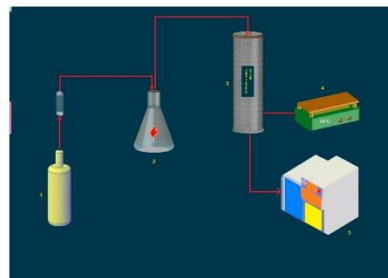
A Shimadzu UV–vis spectrophotometer equipped with an integrating sphere was used to obtain the DRS of the catalysts, using BaSO<sub>4</sub> as the standard reflectance sample.

XPS spectra were recorded on freshly prepared 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO samples using an ESCALAB 200R electron spectrometer equipped with a hemispherical analyzer, operating in a constant pass energy mode. For recording the XPS spectra of the catalysts, a monochromatic Mg K $\alpha$  emission ( $h\nu = 1253.6$  eV) from the X-ray tube operating at 10 mA and 12 kV was utilized. To get good signal-to-noise ratios, the energy regions of the photoelectrons of interest were scanned a number of times. The intensities of the emission peaks were determined by integrating the area under each peak after subtracting an S-shaped background and fitting the experimental peak to Lorentzian/Gaussian curves (80% L/20% G). Utilizing the position of C 1s signal, coming from adventitious carbon, which appeared around 284.9  $\pm$  0.2 eV, the peak positions of the elements were referenced.

TEM (JEM 2100F microscope fitted with an INCA X-sight, Oxford Instruments), operating at 200 kV accelerating voltage and line resolution of 0.14 nm, was used to characterize the Cu, Ag, and Au particle sizes for each catalyst. Before the TEM analysis, the catalyst samples were ground and suspended in ethanol. A drop of the suspension was then mounted over a carbon-coated copper grid and the solvent was evaporated. The periodic images of the structures on the electron micrographs were analyzed using digital Fourier transformation.

**4.3. Generation of Diesel Soot.** In Figure 11, the schematics of the system used for generating a diesel soot is presented. Pure Mexican diesel was burned in a glass vessel (diesel burner) under an air flow rate of 100 mL min<sup>-1</sup> for 1 h. In this investigation, for referring both the soluble and insoluble fractions of the diesel emission, the term “diesel soot” is used.

The diesel combustion emission from the exhaust of the vessel was directed to the catalyst sample, which was placed in a tubular quartz reactor with an inner diameter of 1 cm. The reactor was placed in a programmable furnace, as shown in Figure 11. The resulting contact between the diesel soot generated in the glass vessel and the catalyst is considered similar to the contact between the diesel soot generated from a real diesel engine and the catalyzed soot filter. Therefore, the concept of light mode or tight mode contact between the



**Figure 11.** Diagram of the system used for studying the generation and catalytic oxidation of diesel soot process. (1) Air; (2) diesel burner; (3) reactor in a programmable furnace; (4) temperature controller; and (5) gas chromatograph.

diesel soot and the catalyst used in several research studies cannot be applied here.

A Bruker FT-IR spectrometer (Vertex 70) operating in the 800–4000 cm<sup>-1</sup> spectral range was used for the characterization of the soot generated during diesel combustion in the glass vessel. The diesel combustion emissions were accumulated on ZnO for 1 h under the same conditions. The FT-IR spectrum was recorded using a thin, uniform KBr pellet prepared with 0.2 wt % of the diesel soot/ZnO mixture.

**4.4. Diesel Soot Oxidation through Temperature-Programmed Experiments.** The performance of 1% Cu/ZnO, 1% Ag/ZnO, and 1% Au/ZnO catalysts for diesel soot oxidation was evaluated by temperature-programmed oxidation of the diesel soot/catalyst mixtures. For this purpose, after the diesel soot accumulation over the catalyst, weakly attached combustion products were removed by air (20 vol % of O<sub>2</sub> and 80 vol % of N<sub>2</sub>) flow of 100 mL min<sup>-1</sup>. This flow was maintained during the entire soot oxidation process. The diesel soot/catalyst mixture was then heated from 25 to 600 °C at a heating rate of 5 °C min<sup>-1</sup>.

In order to monitor the reaction temperature along with the exothermic heat of the diesel soot oxidation, a thermocouple was inserted into the diesel soot–catalyst mixture. The diesel soot oxidation products from the reactor were analyzed every 10 min using a Shimadzu gas chromatograph provided with a thermo-conductivity detector to monitor the CO and CO<sub>2</sub> evolution at different temperatures. To determine the catalytic effect, diesel soot oxidation was performed under the same conditions using diesel soot/ZnO mixture as the reference at temperatures between 25 and 800 °C.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

### ● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acsomega.8b03142.

High-resolution TEM images of 1% Au/ZnO (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: griselda.corro@correo.buap.mx. Phone: +52 22 2295500-7294 (G.C.).

ORCID 

Grisel Corro: 0000-0002-7645-4477

Umapada Pal: 0000-0002-5665-106X

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Vicerrectoria de Investigación y Estudios de Posgrado BUAP (Proyect # 69-2018) and Secretaría de Energía-Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Cluster Biodiesel Avanzado FSE 250014), Mexico, for their financial support.

## ■ REFERENCES

- (1) Bueno-López, A. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Appl. Catal., B* **2014**, *146*, 1–11.
- (2) Krishna, K.; Bueno-López, A.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. Potential rare earth modified CeO<sub>2</sub> catalysts for soot oxidation: I. Characterisation and catalytic activity with O<sub>2</sub>. *Appl. Catal., B* **2007**, *75*, 189–200.
- (3) Zokoe, J.; McGinn, P. J. Catalytic diesel soot oxidation by hydrothermally stable glass catalysts. *Chem. Eng. J.* **2015**, *262*, 68–77.
- (4) Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A. Uncatalysed and catalysed soot combustion under NO<sub>x</sub>+O<sub>2</sub>: Real diesel versus model soots. *Combust. Flame* **2010**, *157*, 2086–2094.
- (5) Hinot, K.; Burtscher, H.; Weber, A.; Kasper, G. The effect of the contact between platinum and soot particles on the catalytic oxidation of soot deposits on a diesel particle filter. *Appl. Catal., B* **2007**, *71*, 271–278.
- (6) Fino, D.; Specchia, V. Open issues in oxidative catalysis for diesel particulate abatement. *Powder Technol.* **2008**, *180*, 64–73.
- (7) Lepperhoff, G.; Lüders, H.; Barthe, P.; Lemaire, J. *Quasi-Continuous Particle Trap Regeneration by Cerium-Additives*; SAE International, 1995.
- (8) Allansson, R.; Blakeman, P. G.; Cooper, B. J.; Hess, H.; Silcock, P. J.; Walker, A. P. *Optimizing the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System*; SAE International, 2002.
- (9) Setiabudi, A.; van Setten, B. A. A. L.; Makkee, M.; Moulijn, J. A. The influence of NO<sub>x</sub> on soot oxidation rate: molten salt versus platinum. *Appl. Catal., B* **2002**, *35*, 159–166.
- (10) Reichert, D.; Finke, T.; Atanassova, N.; Bockhorn, H.; Kureti, S. Global kinetic modelling of the reaction of soot with O<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Appl. Catal., B* **2008**, *84*, 803–812.
- (11) Sun, M.; Wang, L.; Feng, B.; Zhang, Z.; Lu, G.; Guo, Y. The role of potassium in K/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for soot combustion under loose contact. *Catal. Today* **2011**, *175*, 100–105.
- (12) Hueso, J.; Caballero, A.; Ocana, M.; Gonzalezzeipe, A. Reactivity of lanthanum substituted cobaltites toward carbon particles. *J. Catal.* **2008**, *257*, 334–344.
- (13) Atribak, I.; Bueno-López, A.; García-García, A.; Navarro, P.; Frias, D.; Montes, M. Catalytic activity for soot combustion of birnessite and cryptomelane. *Appl. Catal., B* **2010**, *93*, 267–273.
- (14) Zouaoui, N.; Issa, M.; Kehrl, D.; Jeguirim, M. CeO<sub>2</sub> catalytic activity for soot oxidation under NO/O<sub>2</sub> in loose and tight contact. *Catal. Today* **2012**, *189*, 65–69.
- (15) Liu, J.; Zhao, Z.; Xu, C.-m.; Duan, A.-j. Simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and diesel soot over nanometer Ln-Na-Cu-O perovskite-like complex oxide catalysts. *Appl. Catal., B* **2008**, *78*, 61–72.
- (16) Yamazaki, K.; Sakakibara, Y.; Dong, F.; Shinjoh, H. The remote oxidation of soot separated by ash deposits via silver-ceria composite catalysts. *Appl. Catal., A* **2014**, *476*, 113–120.
- (17) Lee, C.; Park, J.-I.; Shul, Y.-G.; Einaga, H.; Teraoka, Y. Ag supported on electrospun macro-structure CeO<sub>2</sub> fibrous mats for diesel soot oxidation. *Appl. Catal., B* **2015**, *174–175*, 185–192.
- (18) Liu, S.; Wu, X.; Liu, W.; Chen, W.; Ran, R.; Li, M.; Weng, D. Soot oxidation over CeO<sub>2</sub> and Ag/CeO<sub>2</sub>: Factors determining the catalyst activity and stability during reaction. *J. Catal.* **2016**, *337*, 188–198.
- (19) Corro, G.; Cebada, S.; Pal, U.; Fierro, J. L. G.; Alvarado, J. Hydrogen-reduced Cu/ZnO composite as efficient reusable catalyst for diesel particulate matter oxidation. *Appl. Catal., B* **2015**, *165*, 555–565.
- (20) Corro, G.; Vidal, E.; Cebada, S.; Pal, U.; Bañuelos, F.; Vargas, D.; Guillemot, E. Electronic state of silver in Ag/SiO<sub>2</sub> and Ag/ZnO catalysts and its effect on diesel particulate matter oxidation: An XPS study. *Appl. Catal., B* **2017**, *216*, 1–10.
- (21) Corro, G.; Cebada, S.; Pal, U.; Fierro, J. L. G. Au<sup>0</sup>–Au<sup>3+</sup> bifunctional site mediated enhanced catalytic activity of Au/ZnO composite in diesel particulate matter oxidation. *J. Catal.* **2017**, *347*, 148–156.
- (22) Salamanca, M.; Mondragón, F.; Agudelo, J. R.; Benjumea, P.; Santamaría, A. Variations in the chemical composition and morphology of soot induced by the unsaturation degree of biodiesel and a biodiesel blend. *Combust. Flame* **2012**, *159*, 1100–1108.
- (23) Bellamy, L. J. *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, 3rd ed.; Chapman and Hall Ltd.: London, 1975.
- (24) Sarbak, Z. Characterization and infrared study of the effect of Cr, Mo and W on carbon deposition on platinum/alumina. *Appl. Catal., A* **1999**, *177*, 85–97.
- (25) Ozin, G. A.; Huber, H. Cryophotocatalysis techniques for synthesizing very small, naked silver clusters Ag<sub>n</sub> of known size (where n = 2–5). The molecular metal cluster-bulk metal particle interface. *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 155–163.
- (26) McIntosh, D.; Ozin, G. A. Synthesis using metal vapors. Silver carbonyls. Matrix infrared, ultraviolet-visible, and electron spin resonance spectra, structures, and bonding of silver tricarbonyl, silver dicarbonyl, silver monocarbonyl, and disilver hexacarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3167–3175.
- (27) Kowalska, E.; Mahaney, O. O. P.; Abe, R.; Ohtani, B. Visible-light-induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2344–2355.
- (28) Tan, Z. Y.; Yong, D. W. Y.; Zhang, Z.; Low, H. Y.; Chen, L.; Chin, W. S. Nanostructured Cu/ZnO Coupled Composites: Toward tunable Cu nanoparticle sizes and plasmon absorption. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 10780–10787.
- (29) Hu, Y.; Chen, H.-J. Preparation and characterization of nanocrystalline ZnO particles from a hydrothermal process. *J. Nanopart. Res.* **2007**, *10*, 401–407.
- (30) Linnert, T.; Mulvaney, P.; Henglein, A.; Weller, H. Long-lived nonmetallic silver clusters in aqueous solution: preparation and photolysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4657–4664.
- (31) Ershov, B. G.; Janata, E.; Michaelis, M.; Henglein, A. Reduction of aqueous copper(2+) by carbon dioxide(1-): first steps and the formation of colloidal copper. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8996–8999.
- (32) Grundmann, M. *The Physics of Semiconductors*, 3rd ed.; Springer International Publishing: New York, 2016; Vol. 3, pp XXXIX–989.
- (33) Singh, S. C.; Gopal, R. Zinc nanoparticles in solution by laser ablation technique. *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 291–293.
- (34) Richter, M.; Langpape, M.; Kolf, S.; Grubert, G.; Eckelt, R.; Radnik, J.; Schneider, M.; Pohl, M. M.; Fricke, R. Combinatorial preparation and high-throughput catalytic tests of multi-component deNO<sub>x</sub> catalysts. *Appl. Catal., B* **2002**, *36*, 261–277.
- (35) Hoflund, G. B.; Hazos, Z. F.; Salaita, G. N. Surface characterization study of Ag, AgO, and Ag<sub>2</sub>O using x-ray photoelectron spectroscopy and electron energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *62*, 11126–11133.
- (36) She, X.; Flytzanistephanopoulos, M. The role of AgOAl species in silver-alumina catalysts for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with methane. *J. Catal.* **2006**, *237*, 79–93.
- (37) Lu, W.; Gao, S.; Wang, J. One-Pot Synthesis of Ag/ZnO self-assembled 3D hollow microspheres with enhanced photocatalytic performance. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16792–16800.

- (38) Balachandran, S.; Selvam, K.; Babu, B.; Swaminathan, M. The simple hydrothermal synthesis of Ag–ZnO–SnO<sub>2</sub> nanochain and its multiple applications. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 16365–16374.
- (39) Fein, D.; Wachs, I. E. Quantitative determination of the catalytic activity of bulk metal oxides for formic acid oxidation. *J. Catal.* **2002**, *210*, 241–254.
- (40) Lin, D.; Wu, H.; Zhang, R.; Pan, W. Enhanced Photocatalysis of Electrospun Ag–ZnO Heterostructured Nanofibers. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3479–3484.
- (41) Han, Z.; Ren, L.; Cui, Z.; Chen, C.; Pan, H.; Chen, J. Ag/ZnO flower heterostructures as a visible-light driven photocatalyst via surface plasmon resonance. *Appl. Catal., B* **2012**, *126*, 298–305.
- (42) Villani, K.; Brosius, R.; Martens, J. Catalytic carbon oxidation over Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Catal.* **2005**, *236*, 172–175.
- (43) Aneggi, E.; Llorca, J.; de Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. Soot combustion over silver-supported catalysts. *Appl. Catal., B* **2009**, *91*, 489–498.
- (44) Guzman, J.; Carretin, S.; Fierro-Gonzalez, J. C.; Hao, Y.; Gates, B. C.; Corma, A. CO oxidation catalyzed by supported gold: cooperation between gold and nanocrystalline rare-earth supports forms reactive surface superoxide and peroxide species. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4778–4781.
- (45) Wei, Y.; Zhao, Z.; Liu, J.; Liu, S.; Xu, C.; Duan, A.; Jiang, G. Multifunctional catalysts of three-dimensionally ordered macroporous oxide-supported Au@Pt core-shell nanoparticles with high catalytic activity and stability for soot oxidation. *J. Catal.* **2014**, *317*, 62–74.
- (46) Silva, C. G.; Sampaio, M. J.; Carabineiro, S. A. C.; Oliveira, J. W. L.; Baptista, D. L.; Bacsá, R.; Machado, B. F.; Serp, P.; Figueiredo, J. L.; Silva, A. M. T.; Faria, J. L. Developing highly active photocatalysts: Gold-loaded ZnO for solar phenol oxidation. *J. Catal.* **2014**, *316*, 182–190.
- (47) Liu, X.; Liu, M.-H.; Luo, Y.-C.; Mou, C.-Y.; Lin, S. D.; Cheng, H.; Chen, J.-M.; Lee, J.-F.; Lin, T.-S. Strong Metal-Support Interactions between Gold Nanoparticles and ZnO Nanorods in CO Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10251–10258.

## Capítulo 8 Caracterización Química de las emisiones producidas por la combustión de las mezclas de Nitrometanol-Biodiesel en un motor de compresión asistida por bujía incandescente de 2t

### Chapter 8 Chemical Characterization of the emissions produced by the combustion of Nitromethanol-Biodiesel mixtures in a 2t incanding plug-in compression engine

FLORES-MARQUEZ, Juan†\*, PACHECO-AGUIRRE, Francisco, CORRO, Griselda y RUIZ-REYES, Mayra

*Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Ciencias*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Juan, Flores-Marquez* / **ORC ID:** 0000-0001-9975-7748, **Researcher ID Thomson:** S-4659-2018, **CVU CONACYT-ID:** 477813

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Francisco, Pacheco-Aguirre* / **ORC ID:** 0000-0001-9266-8216, **Researcher ID Thomson:** S-4787-2018, **CVU CONACYT-ID:** 363598

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Griselda, Corro* / **ORC ID:** 0000-0001-8568-6133, **Researcher ID Thomson:** S-4682-2018, **CVU CONACYT-ID:** mcorro20230

ID 4<sup>to</sup> Coautor: *Mayra, Ruiz-Reyes* / **ORC ID:** 0000 0002-4575-1567, **Researcher ID Thomson:** S-4799-2018, **CVU CONACYT-ID:** 166950

J. Flores, F. Pacheco, G. Corro y M. Ruiz

Juan.floresmarq@alumno.buap.mx

A. Marroquín, H. Corres y L. Carpio. (Dir.) Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Handbooks-©ECORFAN-Mexico, Queretaro, 2018.

## Abstract

In the present work, the chemical characterization of the emissions produced by the combustion of nitrometanol (nitromethane-methanol-beaver oil at 20, 71 and 9%, respectively) and biodiesel blends at 15, 30 and 50% in volume was carried out. The experiments were performed using a 2T incandescent spark plug assisted compression engine and the combustion gases were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The analysis suggest that the nitrometanol mixture generates the heat combustion necessary for the ignition of biodiesel, improving the combustion of the mixtures. This was corroborated by the reduction of CO in the afterburner emissions of the engine, since the decrease of this parameter is usually associated with a better (complete) combustion of the combustible blends. It was also found that the compounds concentrations of the combustion gases and their temperatures in the engine head are related to the nitrometanol-biodiesel blend concentration.

## Biodiesel, Análisis FTIR, Emisiones Postcombustión, Motor

### 1 Introducción

La sobreexplotación de recursos no renovables está generando un creciente agotamiento en las reservas mundiales de energía, y al mismo tiempo un aumento en el precio de los combustibles derivados del petróleo. Por ende, existe la necesidad de encontrar sustitutos energéticos adecuados para reemplazar los combustibles fósiles, cubrir las demandas energéticas actuales y ser sostenibles con respecto a las materias primas de las cuales se han obtenido [1-4]. Algunas de las características requeridas para considerar un combustible como una alternativa viable son la renovabilidad o menor dependencia de los recursos limitados, bajos costos de producción, y una baja o nula contaminación. Uno de los energéticos que actualmente ha estado atrayendo un creciente interés en la investigación es el biodiésel, debido a su naturaleza ecológica y no tóxica [5]. Algunos estudios han propuesto técnicas para su elaboración a bajo costo, así como el empleo de materias primas provenientes de fuentes de desecho para su producción [6-9], lo que ha dado como resultado el impulso exponencial de este bioenergético en la última década [10].

El uso del biodiésel se extiende en diferentes sectores, tales como la producción intermediaria en productos de limpieza, plastificantes y lubricantes [11], de entre los que destaca el uso del biodiésel en motores de combustión interna [12-14], siendo este uno de los sectores de mayor demanda energética. En este sentido existen numerosos estudios con respecto a este bioenergético [15-18], desde la combustión del biodiésel con mezclas de diésel, la potencia producida en los motores que emplean estas mezclas [19-23], las emisiones que genera este bioenergético [24-27] (las cuales retomaremos en la sección de resultados), hasta las posibles deficiencias que pueden ocasionar este combustible al ser empleado en motores de combustión interna diésel [28]. Sin embargo, a pesar de los numerosos estudios que se han llevado a cabo, el biodiésel no ha sido empleado del todo en mezcla con otros combustibles, tal es el caso de nitrometano, el cual es un compuesto con una amplia variedad de aplicaciones, las cuales incluyen su uso como: monopropelente [29], disolvente para el procesamiento y análisis químico, combustible de alto rendimiento, y en mezcla con metanol-aceite de castor (a la cual nos referiremos como nitrometanol) como combustible en motores de combustión interna [30, 31] así como en vehículos aéreos no tripulados [32].

La adición de metanol reduce la tendencia del vapor de nitrometano a detonar bajo compresión repentina durante el funcionamiento o la manipulación [33] y el aceite de castor actúa como lubricante. Hasta ahora, muchos trabajos han contribuido al estudio del nitrometanol como uno de los principales componentes de los explosivos líquidos [34] así como de los propulsores [35], incrementando el conocimiento de las características de su combustión y explosión [36-38]. Sin embargo, a pesar de ser un compuesto ampliamente investigado, los estudios fundamentales para caracterizar las emisiones generadas en el proceso de combustión de mezclas de nitrometanol-biodiésel aún son inexistentes. Por lo tanto, aquí se presenta una investigación concentrada en elucidar las características químicas de los gases de combustión de nitrometanol mezclado con biodiésel. El estudio se realizó empleado un motor de combustión interna asistido por bujía incandescente, lo que permite obtener las emisiones para analizar el impacto de la combustión de las mezclas de nitrometanol-biodiésel y con ello determinar el posible uso de estos energéticos.

Para detectar los gases de postcombustión y su concentración se empleó espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) por la alta sensibilidad y selectividad que esta técnica presenta en las estructuras químicas, así como al amplio espectro de detección de compuestos en gases [39, 40]. En el presente trabajo se abordarán las secciones de materiales y métodos en la cual se explican los pasos empleados para llevar a cabo los experimentos, la sección de resultados en la cual se aborda el efecto derivado de las variaciones en la parte experimental, así como su posible explicación, y finalmente se aborda la parte de conclusiones del trabajo.

## 2 Metodología a desarrollar

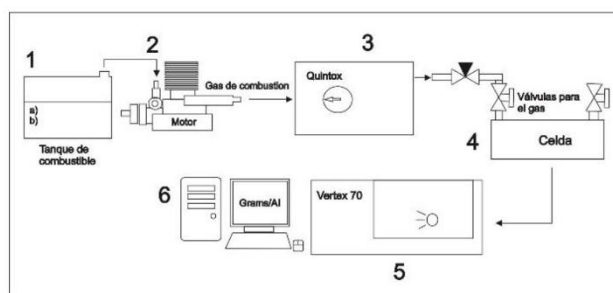
### 2.1 Sistema de muestreo y análisis de gases

Todas las pruebas experimentales se llevaron a cabo en un motor de pruebas marca HSP Modelo Vx18, Estados Unidos de Norteamérica (USA), de 2 tiempos, monocilíndrico, enfriado por convección, de aspiración natural, con arranque mediante marcha mecánica, sin carga en el eje del motor, con un volumen de desplazamiento  $2.74 \text{ cm}^3$ , y con un radio de compresión 7.5:1. Para la combustión se empleó nitrometano comercial, marca Power Master, USA, el cual contiene 20, 71 y 9 % de nitrometano, metanol y aceite de castor respectivamente, así como biodiésel procedente de aceite residual de cocina según la preparación y características de [41]. El sistema de recolección de gases está equipado con una bomba que regula el flujo del gas de salida, la cual es un sistema de recolección Quintox Modelo Kane 9106, Reino Unido (UK), y una celda de gases para análisis espectroscópico FTIR marca Sev Modelo 172, México (MX), con un paso óptico de 0.1m. Los gases de combustión se analizaron en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker Modelo Vertex 70, USA.

Todo el sistema antes descrito se representa en la Figura 8.1, en donde una vez concluida la instalación del sistema experimental, se prepararon las mezclas combustibles (50 ml) en un matraz Erlenmeyer de 100 ml y se mezclaron hasta tener una composición homogénea mediante un agitador magnético, en una parrilla de agitación marca Thermo Scientific, USA. Una vez preparadas las mezclas se llenó el tanque de combustible (1) mediante decantación simple con la mezcla de combustible (a.- nitrometano, b.- biodiésel) a analizar. Las mezclas de nitrometano-biodiésel preparadas para la parte experimental son reportadas en la Tabla 8.1, las cantidades propuestas para las diferentes formulaciones se obtuvieron según [42, 43], esto debido a que estudios sugieren que estas relaciones son óptimas para el desempeño del motor, siendo B50 el máximo porcentaje de biodiésel operable, ya que arriba de esta concentración no detona la mezcla, dado que no se cuenta con la energía necesaria para la detonación del energético mayoritario.

Una vez que se cargó el tanque de combustible con la mezcla deseada, se purgan las líneas de combustible para posteriormente proceder con la puesta en marcha del motor (2). Una vez alcanzado el tiempo de estabilización del motor (3 minutos) los gases de combustión fueron conducidos al Quintox para finalmente tener un flujo de salida a  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  (3), y ser cargados en una celda para gases durante 1 minuto (4). Concluido este tiempo la celda se colocó en el espectrofotómetro para la caracterización de los gases mediante FTIR (5). Los espectros generados se procesaron empleando el software Grams/AI Versión 7.02 (6) para finalmente ser graficados y reportados en el presente trabajo.

**Figura 8.1** Sistema de combustión, recolección de gases y análisis de los mismos, a) nitrometano, b) biodiésel



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

La parte experimental antes descrita ha sido probada por otros autores dando resultados satisfactorios [44].

**Tabla 8.1** Composición de las mezclas empleadas para el análisis de postcombustión de nitrometanol-biodiésel

Denominación	Composición
B0=N100	100% nitrometanol
B15=N85	15% biodiésel y 85% nitrometanol
B30=N70	30% biodiésel y 70% nitrometanol
B50=N50	50% biodiésel y 50% nitrometanol

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

## 2.2 Determinación de temperaturas de operación

De manera paralela al análisis de los gases de combustión se recolectaron datos de temperatura de la cabeza y el escape del motor, con la finalidad de medir la variación de temperatura a medida que el biodiésel aumentaba en la mezcla. Esto se llevó a cabo mediante un pirómetro infrarrojo, marca SureBilt Modelo 49510 con las siguientes características:

- Radio de punto 12:1
- Intervalo de temperatura (-32 a 380) ° C
- Distancia máxima de operación de 1.5m

## 2.3 Análisis estadístico

Todos resultados obtenidos de la concentración de compuestos detectados y temperaturas registradas durante el empleo de las mezclas combustibles B0, B15, B30 y B50 fueron analizados estadísticamente mediante la correlación Tau de Kendall ya que se ha demostrado que permite identificar no solo las dependencias lineales entre las secuencias, sino también cualquier tipo de relación monótona [45].

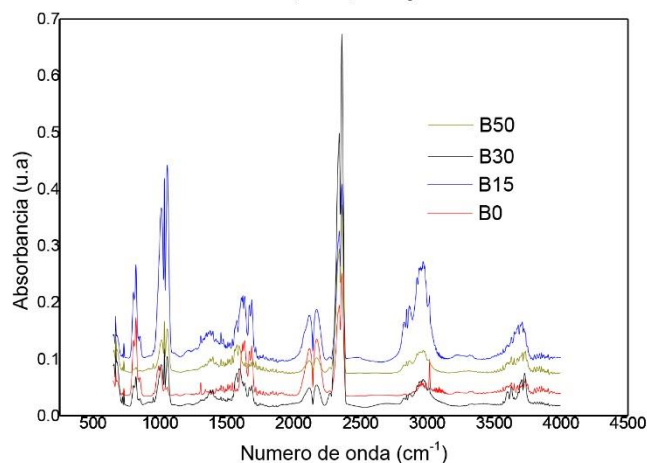
## 3 Resultados

### 3.1 Caracterización química de los gases de combustión

De las pruebas de combustión de las mezclas de nitrometanol-biodiésel, se analizaron mediante FTIR 110 compuestos divididos en 6 familias o grupos, los cuales son: hidrocarburos del carbono (C) 1 al 4, C5, C6, óxidos y peróxidos, alcoholes, y compuestos que contienen azufre. Los resultados se representaron en forma gráfica tal como se ve de la Figura 8.3 a la 8.12, comenzando por el grupo de los hidrocarburos del carbono 1 al 4, dividiendo en dos gráficas los compuestos que tiene mayor y menor concentración (cada gráfico se encuentra codificado para efectos de espacio y el nombre completo del compuesto se muestra en la Tabla 8.3).

Los espectros correspondientes a cada una de las mezclas (B0, B15, B30 y B50) se muestran en la Figura 8.2, el procedimiento de identificación de los compuestos descritos anteriormente mediante el software Grams/AI se puede encontrar en la sección de Anexos (Figuras 8.13-8.15). Cabe mencionar que en no se registraron compuestos bencénicos durante la combustión de ninguna mezcla (B0, B15 B30 o B50), mismos que se encuentran normalmente en la combustión del diésel y que su presencia se asocia con riesgos a la salud como el cáncer [46].

**Figura 8.2** Espectros FTIR correspondiente a las emisiones producidas por la combustión de las mezclas B0, B15, B30 y B50

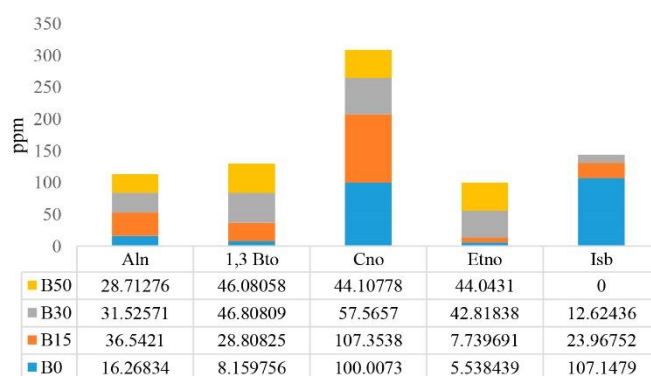


Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En la Figura 8.2 se pueden apreciar los espectros FTIR correspondientes a los gases generados por la combustión de las mezclas B0, B15, 30 y B50, a partir del análisis FTIR se pudieron identificar los compuestos presentes en la poscombustión de las mezclas nitrometanol-biodiésel, así mismo así mismo se reportan los resultados del análisis de correlación de Kendall, los compuestos que registraron valores  $p < 0.05$  se consideran significativamente correlacionados ya sea de manera directa o inversa (+1, -1). Es importante notar que las intensidades de las señales obtenidas por FTIR (Figura 8.2) para las emisiones de la combustión de la mezcla B15 son más fuertes que para los demás combustibles estudiados.

A continuación se muestran los compuestos encontrados en las mezclas de combustibles (B0, B15, B30 y B50) pertenecientes al grupo hidrocarburos de C1 al C4 de baja concentración (Figura 8.3), en la Figura 8.3 se puede apreciar que el compuesto que se encuentra en mayor cantidad de manera general es el ciclopropano (Cno).

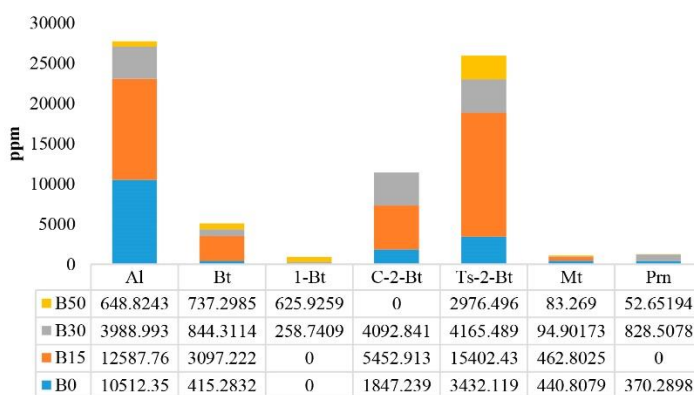
**Figura 8.3** Evolución de los compuestos de C1 al C4 de baja concentración a diferentes mezclas combustibles



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En el caso de los compuestos pertenecientes al grupo de hidrocarburos de C1 al C4 de alta concentración, estos se muestran en la Figura 4, teniendo como compuestos predominantes al aleno (Al) y al trans-2-buteno (Ts-2-Bt).

**Figura 8.4** Evolución de los compuestos de C1 al C4 de alta concentración a diferentes mezclas combustibles

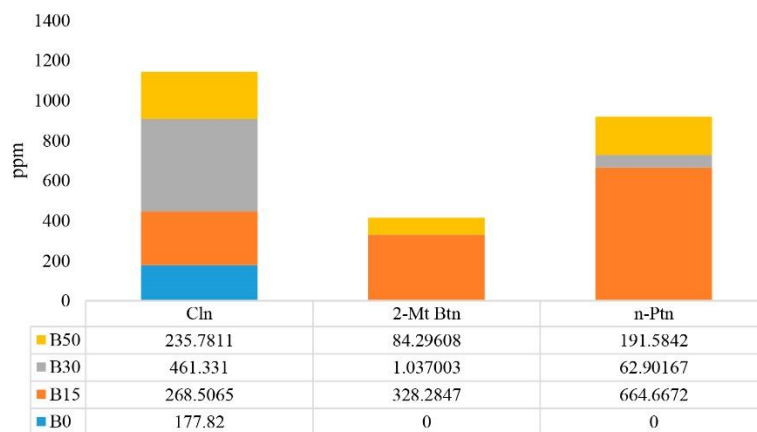


Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

Algunos de los compuestos enlistados en las Figuras 8.3 y 8.4 han sido reportados en la literatura para mezclas de biodiésel con otros compuestos, tal es el caso de Agarwal *et al.* [24], que reportan la presencia de metano (Mt), butano (Bt), acetileno (Aln), etileno (Etno) y 1,3 butadieno (1,3 Bto). En el análisis estadístico mediante Tau de Kendall ( $p < 0.05$ , +1) se encontró que existe una correlación directa entre el aumento de etano y aleno así como de trans-2-buteno y cis-2-buteno

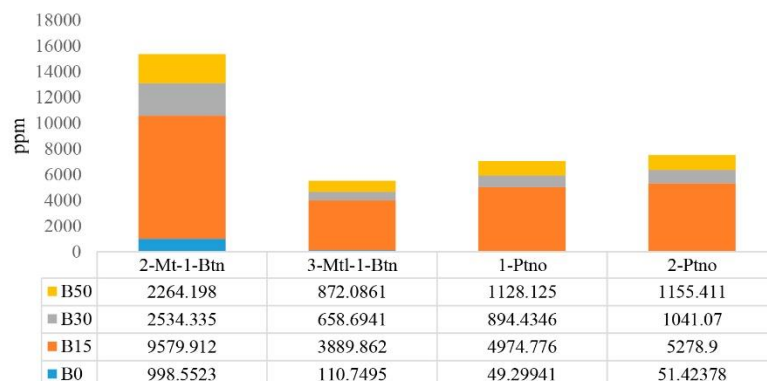
En la Figura 8.5 se muestran los compuestos pertenecientes al grupo de hidrocarburos de C5 de baja concentración, los compuestos encontrados fueron ciclopenteno (Cln), 2-metil butano (2-Mt btn) y n-pentano (n-Ptn).

**Figura 8.5** Evolución de los compuestos de C5 a baja concentración a diferentes mezclas combustibles



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

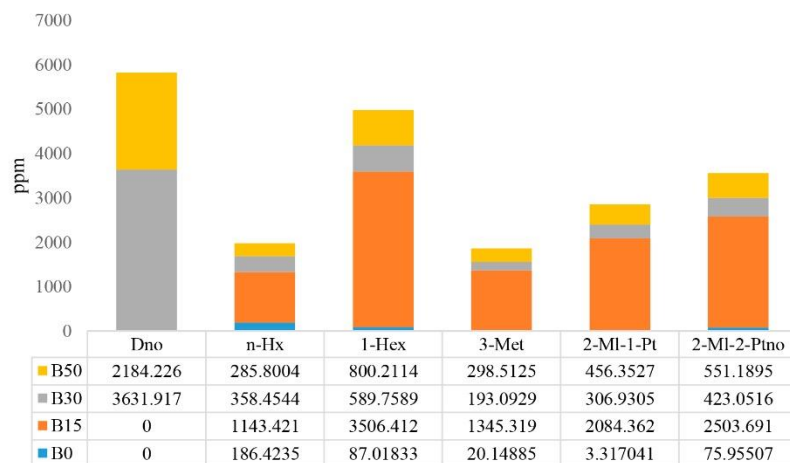
Así mismo en la Figura 8.6 se grafican los compuestos pertenecientes al grupo hidrocarburos de C5 de alta concentración, siendo el 2-metil-1-buteno (2-Mt-1-Btn) el compuesto predominante, y en concentraciones similares el 3-metil-1-buteno (3-Mtl-1-Btn), 1-penteno (1-Ptno) y el 2-penteno (2-Ptno).

**Figura 8.6** Evolución de los compuestos C5 de alta concentración a diferentes mezclas combustibles

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

La presencia de n-pentano ha sido reportada en la combustión de biodiésel por autores como Agarwal *et al.*, [24]. y Jedynska *et al.*, [25]. El análisis estadístico muestra que existe correlación significativa entre el aumento de 2-metil Butano y n-pentano así como de metil-1-buteno, 1-penteno y 2-penteno, de igual manera existe una correlación significativa entre n-pentano y 3-metil-1-Buteno, 1-penteno y 2-penteno, y de igual manera 3-metil-1-buteno aumenta con el aumento de 1-penteno y 2-penteno y finalmente 1-penteno aumenta conforme 2-penteno aumenta.

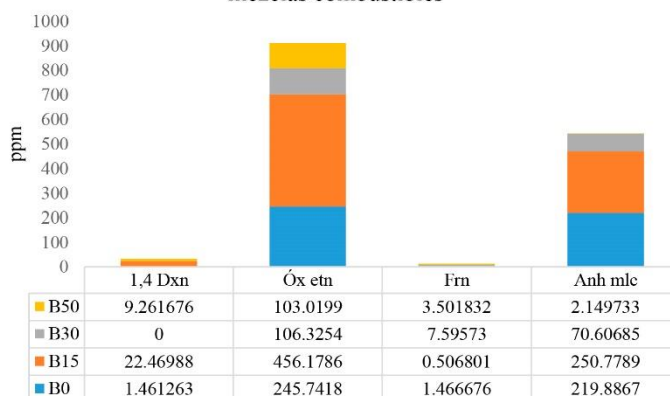
En la Figura 8.7 se muestran los compuestos pertenecientes al grupo de hidrocarburos de C6 y mayores, pudiéndose identificar dicitropentadieno (Dno), n-hexano (n-Hx), 1-hexeno (1-Hex), 3-metilpentano (3-Met), 2-metil-1-penteno (2-MI-1-Pt) y 2-metil-2-penteno (2-MI-2-Ptno). La presencia del 3-metilpentano y n-hexano ha sido reportada en la combustión del biodiésel (Jedynska *et al.*, [25]). El análisis estadístico muestra una correlación en el aumento de todos los compuestos entre sí exceptuando dicitropentadieno y n-hexano.

**Figura 8.7** Evolución de los compuestos de C6 y mayores a diferentes mezclas combustibles.

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En la Figura 8.8 se muestran los compuestos pertenecientes al grupo óxidos y peróxidos en menor concentración. Siendo los compuestos predominantes el óxido de etileno (Óx etn) y el anhídrido maleico (Anh mlc), y en menor cantidad 1,4 dioxano (1,4 Dxn) y furano (Frn).

**Figura 8.8** Evolución de los compuestos de óxidos y peróxidos de baja concentración a diferentes mezclas combustibles

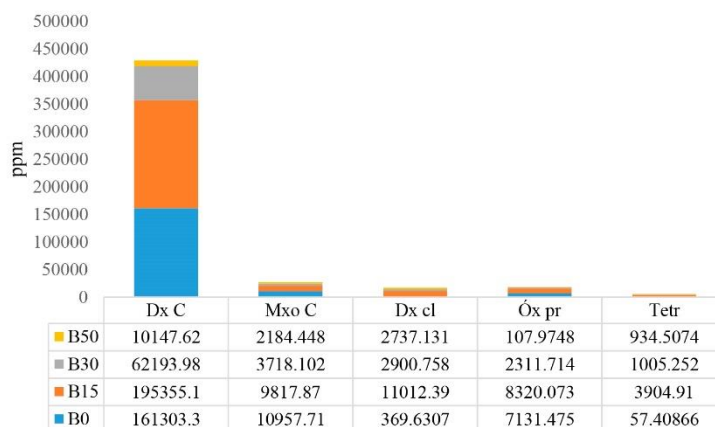


Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En la Figura 8.9 se muestran los compuestos pertenecientes al grupo de óxidos y peróxidos, de alta concentración, el compuesto que se encuentra en mayor medida para cada mezcla es dióxido de carbono (Dx C), los compuestos restantes son monóxido de carbono (Mxo C), dióxido de cloro (Dx cl), óxido de propileno (Óx pr) y tetrahidrofurano (Tetr). Siendo el dióxido de carbono y el monóxido de carbono los más comúnmente reportados en la literatura [26,27].

El óxido de etileno aumenta conforme aumenta el anhídrido maleico, el dióxido de carbono y el óxido de propileno, el anhídrido maleico aumento con dióxido de carbono y óxido de propileno, el dióxido de carbono con el óxido de propileno y finalmente el dióxido de cloro que aumenta con el aumento de tetrahidrofurano.

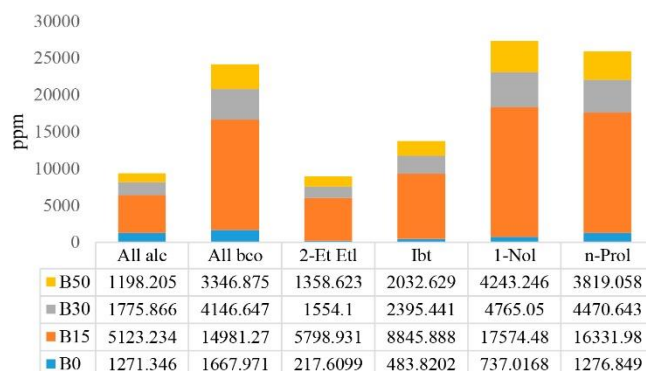
**Figura 8.9** Evolución de los compuestos de óxidos y peróxidos de alta concentración a diferentes mezclas combustibles.



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En la Figura 8.10 se muestran los compuestos pertenecientes al grupo alcoholes. En ella se aprecia que los tres compuestos de mayor concentración son el alcohol bencílico (All bco), 1-nonanol (1-Nol) y n-propanol (n-Prol), los compuestos restantes son alcohol alílico (All alc), 2-etoxi etanol (2-Et Etl) e isobutanol (lbt).

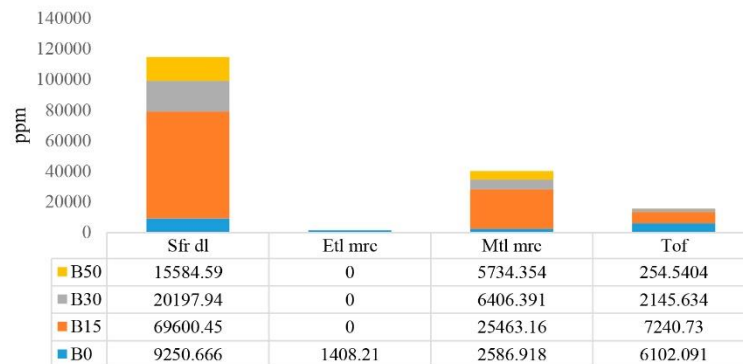
Para el caso de los alcoholes todos tienen correlación significativa a excepción del alcohol alílico el cual no se relaciona su incremento o decremento con ningún compuesto de este grupo.

**Figura 8.10** Evolución de los alcoholes a diferentes mezclas combustibles

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

Finalmente en la Figura 8.11 se muestran los compuestos que contienen azufre, lográndose identificar 4 compuestos, que se enunciarán de mayor a menor según su concentración general en las mezclas respectivamente: Sulfuro de dimetilo (Sfr dl), metil mercaptano (Mtl mrc), tiofeno (Tof) y etil mercaptano (Etl mrc). En el caso de los compuestos que contienen azufre solo tiene correlación significativa el aumento de sulfuro de dimetilo con el metil mercaptano.

Las tendencias generales de cada grupo (Figuras 8.3-8.11) se presentan en la se presentan en las Figuras 8.16-8.21 en la sección de Anexos pudiéndose notar el efecto de la mezcla combustible.

**Figura 8.11** Evolución de los compuestos que contienen azufre a diferentes mezclas combustibles

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

De las pruebas de temperatura durante la operación del motor en la combustión de nitrometanol-biodiésel se sugieren las siguientes reacciones (específicamente en el caso de que la combustión sea completa):

1. Oxidación de nitrometanol



En donde, el nitrometanol es la primera mezcla en quemarse dado que posee un menor punto de ignición (1). Esta primera ignición genera el calor de combustión necesario para que se acelere la combustión del biodiésel (2-4), logrando así una mejor combustión de las mezclas en simultáneo.

## 2. Oxidación del biodiésel

El biodiésel obtenido es una mezcla de metil-ésteres (metil-palmitato, metil-meristato y metil-linoleaidato), su oxidación quedará representada por tres reacciones que se describen a continuación:



### 3.2 Efecto de la mezcla del combustible en la temperatura del motor y su relación con la combustión

Las temperaturas registradas en el cabezal y escape del motor durante la combustión de las diferentes mezclas se presentan en a Tabla 8.2.

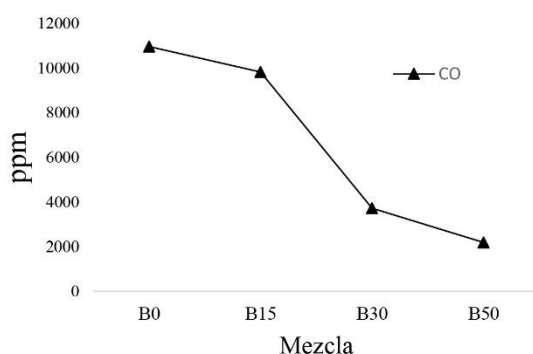
**Tabla 8.2** Temperaturas registradas en el cabezal y escape del motor durante su operación con diferentes mezclas combustibles

Temperatura del motor en ° C				
Motor	B0	B15	B30	B50
Cabezal	73.1	108	119.6	128.6
Escape	44	82	100.3	109.5

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

Como se aprecia en la Tabla 8.2, a medida que se incrementa la cantidad de biodiésel en la mezcla, aumenta la temperatura del motor, esto puede deberse al mayor poder calorífico del biodiésel. La combustión de las mezclas (B15, B30 y B50) será mayor, en función del incremento en la proporción de biodiésel. Esto significa que en la mezcla B15, debido a la poca cantidad de biodiésel en proporción al nitrometano, el calor generado no será suficiente para llevar a cabo la combustión completa de este biodiésel y consecuentemente se generarán mayores cantidades de compuestos mal quemados (compuestos derivados de la combustión parcial) provenientes de los componentes que necesitan fuertes cantidades de energía para ser oxidados (Figuras 8.3-8.11 y 8.16-8.21). Ahora bien, en las mezclas B30 y B50, la mayor cantidad de biodiésel generará una mayor cantidad de calor y por consecuencia, una mayor oxidación de los hidrocarburos de los dos componentes de las mezclas.

**Figura 8.12** Evolución de las partes por millón de las emisiones de CO en las mezclas empleadas



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

En la figura anterior (Figura 8.12) se observa que a medida que aumenta la concentración de biodiésel en la mezcla combustibles, las emisiones de CO disminuyen. Este resultado puede deberse al mayor poder calorífico del biodiésel lo cual genera la combustión de la mezcla. Esta relación temperatura versus concentración de CO versus mezcla, fue corroborada mediante un análisis de correlación Tau de Kendall obteniéndose un valor de -1 con una  $p < 0.05$  lo cual indica una relación inversa en los valores de temperatura y formación de CO con respecto a la concentración de biodiésel en las mezclas.

Los porcentajes de emisión de CO con respecto al total de los compuestos fueron para B15, B30 y B50, 3, 3 y 4% respectivamente, ligeramente más bajos que el combustible nitrometanol puro que tuvo un valor de 5% respectivamente.

#### 4 Anexos

**Tabla 8.3** Lista de compuestos obtenidos en el análisis FTIR de los gases de combustión, con su código implementado en las gráficas.

Símbolo	Nombre completo
Al	aleno
Bt	butano
1-Bt	1-buteno
C-2-Bt	cis-2-buteno
Ts-2-Bt	trans-2-buteno
Mt	metano
Prn	propino
Aln	acetileno
1,3 Bto	1,3 butadieno
Cno	ciclopropano
Etno	etileno
Isb	isobutano
Cln	ciclopenteno
2-Mt Btn	2-metil butano
n-Ptn	n-pentano
2-Mt-1-Btn	2-metil-1-buteno
3-Mtl-1-Btn	3-metil-1-buteno
1-Ptmo	1-penteno
2-Ptmo	2-Penteno
Dno	diciclopentadieno
n-Hx	n-hexano
1-Hex	1-hexeno
3-Met	3-metilpentano
2-Ml-1-Pt	2-metil-1-penteno
2-Ml-2-Ptmo	2-metil-2-penteno
Dx C	dióxido de carbono
Mxo C	monóxido de carbono
Dx cl	dióxido de cloro
Óx pr	óxido de propileno
Tetr	tetrahidrofurano
1,4 Dxn	1,4 dioxano
Óx etn	óxido de etileno
Frn	furano
Anh mlc	anhídrido maleico
All alc	alcohol alílico
All bco	alcohol bencílico

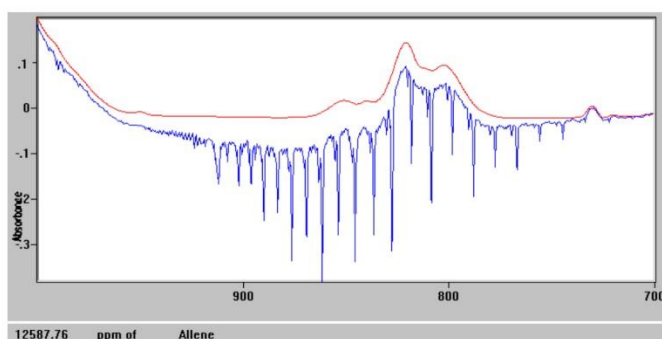
**Tabla 8.4** Lista de compuestos obtenidos en el análisis FTIR de los gases de combustión, con su código implementado en las gráficas (continuación)

Símbolo	Nombre completo
2-Et Etl	2-etoxi etanol
Ibt	isobutanol
1-NoI	1-nonanol
n-Prol	n-propanol
Sfr dl	sulfuro de dimetilo
Etl mrc	etil mercaptano
Mtl mrc	metil mercaptano
Tof	Tiofeno

Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

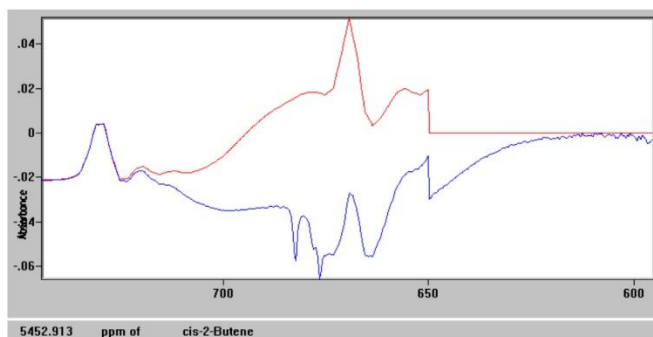
La cuantificación e identificación de los compuestos descritos en la sección 2 de la sección Metodología fue realizada mediante el software Grams/AI Versión 7.02, en el cual se compraron las muestras analizadas versus la base de datos del programa, el mismo tiene la capacidad de identificar el compuesto y proporcionar su concentración. Ejemplo de ello se muestra las Figuras 13-15 en las cuales se ejemplifica la detección y cuantificación del aleno, 2 cis Buteno y 2 trans buteno respectivamente en el software.

**Figura 8.13** Espectro correspondiente al aleno, comparado mediante FTIR en el software Grams/AI y determinando la concentración registrada



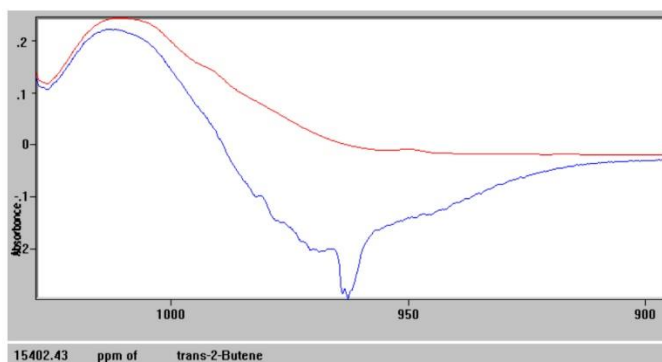
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.14** Espectro correspondiente al cis-2-buteno, comparado mediante FTIR en el software Grams/AI y determinando la concentración registrada



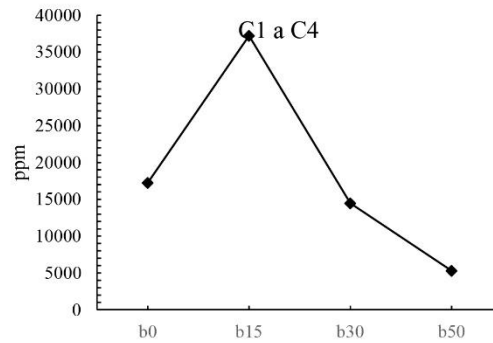
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.15** Espectro correspondiente al trans-2-buteno, comparado mediante FTIR en el software Grams/AI y determinando la concentración registrada



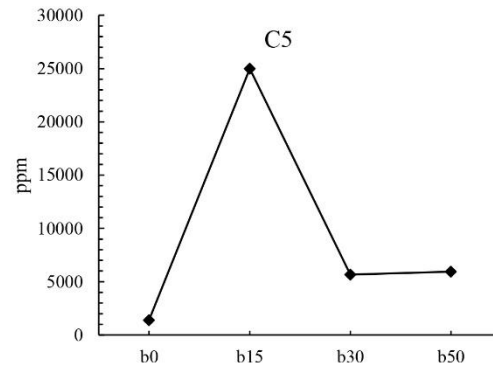
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.16** Tendencia general del grupo perteneciente a hidrocarburos C1- C4 a diferentes mezclas.



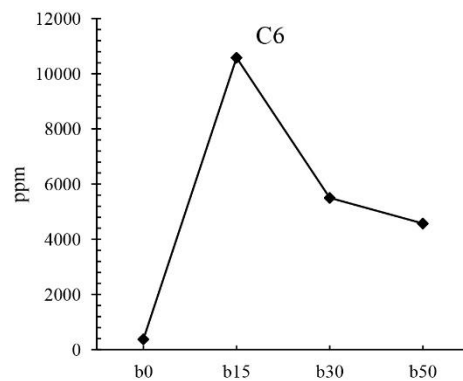
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.17** Tendencia general del grupo perteneciente a hidrocarburos C5 a diferentes mezclas.



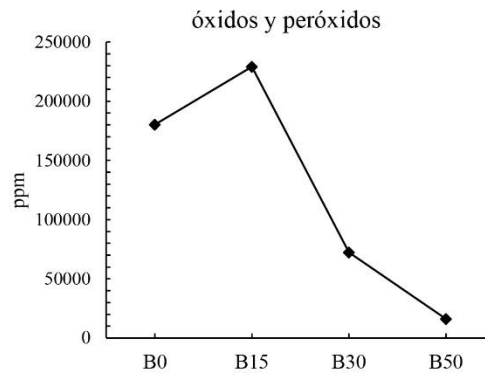
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.18** Tendencia general del grupo perteneciente a hidrocarburos C6 a diferentes mezclas.



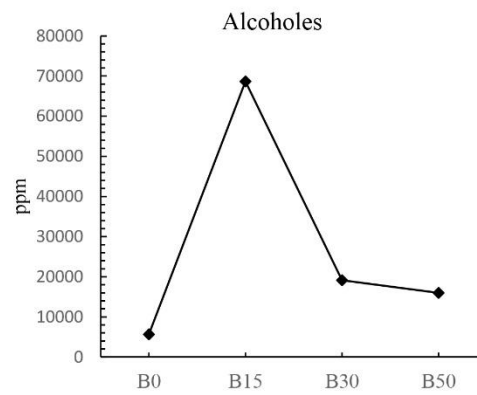
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.19** Tendencia general del grupo perteneciente a los óxidos y peróxidos a diferentes mezclas.



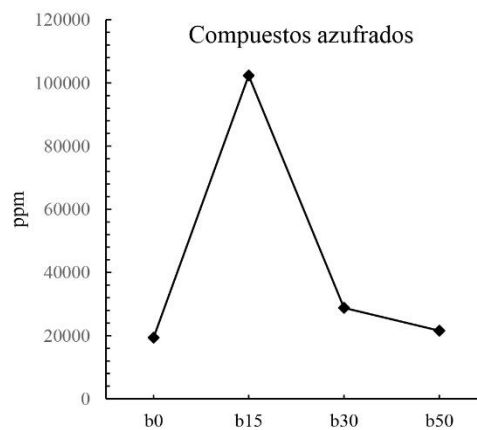
Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.20** Tendencia general del grupo perteneciente a los alcoholes a diferentes mezclas.



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

**Figura 8.21** Tendencia general del grupo perteneciente a compuestos que contienen azufre a diferentes mezclas



Fuente: (Flores-Márquez *et al.*, 2018)

## Agradecimiento

Los autores expresan su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada a Flores-Márquez, J.A., y a la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) sin la cual esta investigación no hubiera sido posible.

## 5 Conclusiones

Los resultados de la cuantificación de CO en los gases de combustión y las temperaturas del cabezal y escape del motor de compresión asistida por bujía incandescente de 2t en función de las diferentes mezclas de nitrometanol-biodiésel, sugieren que es posible que se lleve a cabo una ignición primaria de la mezcla de nitrometanol, la cual generará un calor de combustión que es probablemente utilizado para alcanzar la energía de activación de combustión de biodiésel. Ahora bien, la combustión de biodiésel (activada por la combustión de nitrometanol), generará un calor de combustión que se transmitirá al contenido total de este combustible en la mezcla. Debido a la débil proporción de biodiésel en la mezcla B15, el calor generado por nitrometanol y por el 15% de biodiésel, no será suficiente para llevar a cabo la combustión de biodiésel más que a una proporción moderada en sus primeras etapas de oxidación.

Esto resultará en fuertes cantidades de compuestos (hidrocarburos, compuestos oxigenados y azufrados) mal quemados, y por lo tanto las concentraciones de los compuestos de las emisiones reportados en esta investigación, son mayores que las emisiones de la combustión de nitrometanol puro (B0). Sin embargo en las mezclas B30 y B50, la mayor proporción de biodiésel generará mayores cantidades de calor que compensarán los requerimientos energéticos de mayores cantidades de compuestos (en particular de intermediarios de la oxidación total), resultando en una disminución de contaminantes en comparación con la combustión de la mezcla B15.

Los resultados presentados en este estudio demuestran el beneficio de la utilización de mezclas B30 y B50 en el motor debido a:

- Las emisiones de CO se ven disminuidas en relación a las emisiones de las combustiones de B0.
- Se obtendrá mayor energía (calor) que durante la combustión de B0.
- Se generarán menos gases de combustión contaminantes que durante la combustión de B15.
- La combustión de estas mezclas (aun la B15), genera menos contaminantes que la combustión de diésel, en particular, no se detectaron a ninguna composición compuestos bencénicos (carcinogénicos) como se han detectado en las emisiones de la combustión de diésel [46,47]

Finalmente el presente estudio destaca que se lograron identificar compuestos pertenecientes a los gases de postcombustión de un motor de compresión asistida por bujía incandescente de 2t, el cual empleó mezclas combustibles de nitrometanol-biodiésel (B0, B15, B30, B50) y que durante el empleo de mezclas de nitrometanol-biodiésel en el motor, resulta favorable el uso de la mezcla B30 y B50.

## Referencias

- [1] Beér, J. M., Jacques, M. T., Farmayan, W., & Taylor, B. R. (1981). Fuel-nitrogen conversion in staged combustion of a high nitrogen petroleum fuel. *Symposium (International) on Combustion*, 18(1), 101-110. doi: [https://doi.org/10.1016/S0082-0784\(81\)80015-X](https://doi.org/10.1016/S0082-0784(81)80015-X)
- [2] Shirneshan, A., Almassi, M., Ghobadian, B., Borghei, A. M., & Najafi, G. (2016). Response surface methodology (RSM) based optimization of biodiesel-diesel blends and investigation of their effects on diesel engine operating conditions and emission characteristics (Vol. 15).
- [3] Motamedifar, N., & Shirneshan, A. (2018). An experimental study of emission characteristics from cylindrical furnace: Effects of using diesel-ethanol-biodiesel blends and air swirl. *Fuel*, 221, 233-239. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.018>
- [4] Enagi, I. I., Al-attab, K. A., & Zainal, Z. A. (2018). Liquid biofuels utilization for gas turbines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 90, 43-55. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.006>

- [5] Wei, L., Cheung, C. S., & Ning, Z. (2018). Effects of biodiesel-ethanol and biodiesel-butanol blends on the combustion, performance and emissions of a diesel engine. *Energy*, 155, 957-970. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.049>
- [6] Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*, 47, 105-113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>
- [7] Iastiaque Martins, G., Secco, D., Kazue Tokura, L., Aparecido Baricatti, R., Dresch Dolci, B., & Ferreira Santos, R. (2015). Potential of tilapia oil and waste in biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 234-239. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.020>
- [8] Mahesh, S. E., Ramanathan, A., Begum, K. M. M. S., & Narayanan, A. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil using KBr impregnated CaO as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 91, 442-450. doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.031>
- [9] Sahar, Sadaf, S., Iqbal, J., Ullah, I., Bhatti, H. N., Nouren, S., . . . Iqbal, M. (2018). Biodiesel production from waste cooking oil: An efficient technique to convert waste into biodiesel. *Sustainable Cities and Society*, 41, 220-226. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.05.037>
- [10] Xu, Y.-J., Li, G.-X., & Sun, Z.-Y. (2016). Development of biodiesel industry in China: Upon the terms of production and consumption. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 318-330. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.035>
- [11] Knothe, G. (2010). 9 - Other Uses of Biodiesel. In G. Knothe, J. Krahl & J. Van Gerpen (Eds.), *The Biodiesel Handbook* (Second Edition) (pp. 401-403): AOCS Press.
- [12] Kim, H., & Choi, B. (2010). The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine. *Renewable Energy*, 35(1), 157-163. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.008>
- [13] Zhang, Z.-H., & Balasubramanian, R. (2016). Investigation of particulate emission characteristics of a diesel engine fueled with higher alcohols/biodiesel blends. *Applied Energy*, 163, 71-80. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.173>
- [14] Ali, O., Mamat, R., Abdullah, N., & Adam, A. (2016). Analysis of blended fuel properties and engine performance with palm biodiesel–diesel blended fuel (Vol. 86).
- [15] Gogoi, T. K., & Baruah, D. C. (2010). A cycle simulation model for predicting the performance of a diesel engine fuelled by diesel and biodiesel blends. *Energy*, 35(3), 1317-1323. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.11.014>
- [16] Jaichandar, S., & Annamalai, K. (2013). Combined impact of injection pressure and combustion chamber geometry on the performance of a biodiesel fueled diesel engine. *Energy*, 55, 330-339. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.04.019>
- [17] Broatch, A., Tormos, B., Olmeda, P., & Novella, R. (2014). Impact of biodiesel fuel on cold starting of automotive direct injection diesel engines. *Energy*, 73, 653-660. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2014.06.062>
- [18] Torregrosa, A. J., Broatch, A., Plá, B., & Mónico, L. F. (2013). Impact of Fischer–Tropsch and biodiesel fuels on trade-offs between pollutant emissions and combustion noise in diesel engines. *Biomass and Bioenergy*, 52, 22-33. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.03.004>
- [19] Chauhan, B. S., Kumar, N., & Cho, H. M. (2012). A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with *Jatropha* biodiesel oil and its blends. *Energy*, 37(1), 616-622. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.043>

- [20] Pang, X., Shi, X., Mu, Y., He, H., Shuai, S., Chen, H., & Li, R. (2006). Characteristics of carbonyl compounds emission from a diesel-engine using biodiesel-ethanol-diesel as fuel. *Atmospheric Environment*, 40(36), 7057-7065. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.010>
- [21] Shi, X., Yu, Y., He, H., Shuai, S., Dong, H., & Li, R. (2008). Combination of biodiesel-ethanol-diesel fuel blend and SCR catalyst assembly to reduce emissions from a heavy-duty diesel engine. *Journal of Environmental Sciences*, 20(2), 177-182. doi: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)60028-5)
- [22] Di, Y., Cheung, C. S., & Huang, Z. (2009). Comparison of the effect of biodiesel-diesel and ethanol-diesel on the gaseous emission of a direct-injection diesel engine. *Atmospheric Environment*, 43(17), 2721-2730. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.050>
- [23] Hulwan, D. B., & Joshi, S. V. (2011). Performance, emission and combustion characteristic of a multicylinder DI diesel engine running on diesel-ethanol-biodiesel blends of high ethanol content. *Applied Energy*, 88(12), 5042-5055. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.07.008>
- [24] Agarwal, A. K., Chandra Shukla, P., Patel, C., Gupta, J. G., Sharma, N., Prasad, R. K., & Agarwal, R. A. (2016). Unregulated emissions and health risk potential from biodiesel (KB5, KB20) and methanol blend (M5) fuelled transportation diesel engines. *Renewable Energy*, 98, 283-291. doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.058>
- [25] Jedynska, A., Tromp, P. C., Houtzager, M. M. G., & Kooter, I. M. (2015). Chemical characterization of biofuel exhaust emissions. *Atmospheric Environment*, 116, 172-182. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.06.035>
- [26] Shen, X., Shi, J., Cao, X., Zhang, X., Zhang, W., Wu, H., & Yao, Z. (2018). Real-world exhaust emissions and fuel consumption for diesel vehicles fueled by waste cooking oil biodiesel blends. *Atmospheric Environment*, 191, 249-257. doi: <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.08.004>
- [27] Xue, J., Grift, T. E., & Hansen, A. C. (2011). Effect of biodiesel on engine performances and emissions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(2), 1098-1116. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.016>
- [28] Hwang, J., Bae, C., & Gupta, T. (2016). Application of waste cooking oil (WCO) biodiesel in a compression ignition engine. *Fuel*, 176, 20-31. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.058>
- [29] Ambekar, A., Maurya, A. K., & Chowdhury, A. (2018). Droplet combustion studies of nitromethane and its blends. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 93, 431-440. doi: <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.01.026>
- [30] Presles, H. N., Desbordes, D., Guirard, M., & Guerraud, C. (1996). Gaseous nitromethane and nitromethane-oxygen mixtures: A new detonation structure. *Shock Waves*, 6(2), 111-114. doi: [10.1007/BF02515194](https://doi.org/10.1007/BF02515194)
- [31] Brackmann, C., Nauclér, J. D., El-Busaidy, S., Hosseinia, A., Bengtsson, P.-E., Konnov, A. A., & Nilsson, E. J. K. (2018). Experimental studies of nitromethane flames and evaluation of kinetic mechanisms. *Combustion and Flame*, 190, 327-336. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.12.011>
- [32] Germane, G. J. (1985). A Technical Review of Automotive Racing Fuels. *SAE Transactions*, 94, 867-878.
- [33] Ambekar, A., Bhangale, R., Chatterjee, R., Kulkarni, C., Kumar, S., & Chowdhury, A. (2015). Glow-plug-assisted combustion of nitromethane sprays in a constant volume chamber. *Applied Thermal Engineering*, 76, 462-474. doi: <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.11.043>
- [34] Menikoff, R., & Shaw, M. S. (2011). Modeling detonation waves in nitromethane. *Combustion and Flame*, 158(12), 2549-2558. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2011.05.009>

- [35] Zhang, Q., Li, W., Lin, D.-C., He, N., & Duan, Y. (2011). Influence of nitromethane concentration on ignition energy and explosion parameters in gaseous nitromethane/air mixtures. *Journal of Hazardous Materials*, 185(2), 756-762. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.085>
- [36] Bouyer, V., Darbord, I., Hervé, P., Baudin, G., Le Gallic, C., Clément, F., & Chavent, G. (2006). Shock-to-detonation transition of nitromethane: Time-resolved emission spectroscopy measurements. *Combustion and Flame*, 144(1), 139-150. doi: <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.07.004>
- [37] Leal-Crouzet, B., Baudin, G., & Presles, H. N. (2000). Shock initiation of detonation in nitromethane. *Combustion and Flame*, 122(4), 463-473. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00132-2](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00132-2)
- [38] Hardesty, D. R. (1976). An investigation of the shock initiation of liquid nitromethane. *Combustion and Flame*, 27, 229-251. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(76\)90026-2](https://doi.org/10.1016/0010-2180(76)90026-2)
- [39] Kachel, K., Siche, D., Golka, S., Sennikov, P., & Bickermann, M. (2016). FTIR exhaust gas analysis of GaN pseudo-halide vapor phase growth. *Materials Chemistry and Physics*, 177, 12-18. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.03.010>
- [40] Asgari, N., Ahmed, S. F., Farouk, T. I., & Padak, B. (2017). NO<sub>x</sub> formation in post-flame gases from syngas/air combustion at atmospheric pressure. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(38), 24569-24579. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.017>
- [41] Corro, G., Sánchez, N., Pal, U., & Bañuelos, F. (2016). Biodiesel production from waste frying oil using waste animal bone and solar heat. *Waste Management*, 47, 105-113. doi: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.001>
- [42] Najafi, G. (2018). Diesel engine combustion characteristics using nano-particles in biodiesel-diesel blends. *Fuel*, 212, 668-678. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.001>
- [43] Wei, L., Cheung, C. S., & Ning, Z. (2018). Effects of biodiesel-ethanol and biodiesel-butanol blends on the combustion, performance and emissions of a diesel engine. *Energy*, 155, 957-970. doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.05.049>
- [44] Flórez Montoya, A. A., & Rojas, A. F. (2011). Efecto de la proporción de mezclas biodiesel/petrodiesel en el desempeño mecánico-ambiental de motores. *INGENIERÍA Y COMPETITIVIDAD*(2), 107-115%V 111. doi: 10.25100/iyc.v11i2.2465
- [45] Couso, I., Strauss, O., & Saulnier, H. (2018). Kendall's rank correlation on quantized data: An interval-valued approach. *Fuzzy Sets and Systems*, 343, 50-64. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fss.2017.09.003>
- [46] Ge, J. C., Kim, H. Y., Yoon, S. K., & Choi, N. J. (2018). Reducing volatile organic compound emissions from diesel engines using canola oil biodiesel fuel and blends. *Fuel*, 218, 266-274. doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.045>
- [47] Deng, W., Hu, Q., Liu, T., Wang, X., Zhang, Y., Song, W., . . . George, C. (2017). Primary particulate emissions and secondary organic aerosol (SOA) formation from idling diesel vehicle exhaust in China. *Science of The Total Environment*, 593-594, 462-469. doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.088>

