

01177
1
2ej.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

"DESARROLLO DE UN CATALIZADOR PARA EL CONTROL
DE EMISIONES VEHICULARES"

VIOLETA MOCICA ALVAREZ

T E S I S

PRESENTADA A LA DIVISION DE ESTUDIOS DE
POSGRADO DE LA

FACULTAD DE INGENIERIA
DE LA

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

COMO REQUISITO PARA OBTENER
EL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERIA
AMBIENTAL

CIUDAD UNIVERSITARIA

Diciembre de 1988.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDO

1. INTRODUCCION	6
1.1 OBJETIVOS Y ALCANCES	19
2. ORIGEN Y PROPIEDADES DE LAS EMISIONES	20
2.1 EMISION DE CONTAMINANTES EN LOS SISTEMAS COMPONENTES DEL AUTOMOVIL.	20
2.2 PRODUCCION DE CONTAMINANTES EN LAS DISTINTAS ETAPAS DE MANEJO.	24
2.3 COMPOSICION DE LOS GASES DE ESCAPE.	26
2.3.1 Monóxido de Carbono	26
2.3.2 Hidrocarburos	29
2.3.3 Oxidos de nitrógeno	30
2.3.4 Oxidos de azufre	30
2.3.5 Partículas	30
2.4 ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCION DE EMISIONES	34
2.4.1 Métodos para mejorar la combustión	34
2.4.2 Variación de la composición de los combustibles	35
2.4.3 Sistemas de control en las emisiones de escape	35
2.4.4 Uso de aditivos	36
2.4.5 Tratamientos posteriores a la combustión	36
3. INGREDIENTES ACTIVOS Y SOPORTES	39
3.1 OXIDACION Y REDUCCION CATALITICA DE CONTAMINANTES VEHICULARES	40
3.2 TIPO DE CATALIZADORES	43
2.2.1 Catalizadores con metales nobles	44
2.2.2 Catalizadores con metales de transición	47
3.3 CINETICA Y MECANISMOS DE REACCION	51
3.4 DESACTIVACION DEL CATALIZADOR	54
3.4.1 Desactivación por envenenamiento químico	54
3.4.2 Desactivación por causas físicas	57

3.5 COMPARACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS SOBRE METALES NOBLES Y SOBRE METALES DE TRANSICION.	58
3.6 EFECTOS EN LA SALUD POR EL USO DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS	61
3.7 SOPORTES	63
4. DISEÑO DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS	73
4.1 TIPOS DE CONVERTIDORES CATALITICOS	74
4.1.1 Convertidores de doble cama	74
4.1.2 Convertidores de triple cama	76
4.1.3 Convertidores de triple efecto	77
4.1.4 Comparación entre los diferentes tipos de convertidores	78
4.2 PARAMETROS IMPORTANTES EN LA OPERACION DE UN CONVERTIDOR CATALITICO	79
5. PARTE EXPERIMENTAL	82
5.1 PREPARACION DEL CATALIZADOR	84
5.1.1 Soporte	84
5.1.2 Fase activa	89
5.2 CARACTERIZACION DE LA GASOLINA MEXICANA NOVA PLUS	94
5.3 EVALUACION DE LAS FORMULACIONES A NIVEL LABORATORIO	97
5.3.1 Resultados	101
5.4 DISEÑO DE LA ESTRUCTURA METALICA	104
5.5 EVALUACIONES EN MOTOR DE BANCO	104
5.5.1 Resultado de las evaluaciones en motor de banco	113
5.6 RESULTADOS EN PRUEBAS DE FLOTILLA	128
6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	131
6.1 CONCLUSIONES	131
6.2 RECOMENDACIONES	133
7. APENDICES	139
BIBLIOGRAFIA	134

1. INTRODUCCION

La zona metropolitana de la Ciudad de México (Z.M.C.M.), es una de las áreas urbanas de mayor densidad de población en el mundo, y en términos económicos su producción industrial es mayor de la mitad de la producción industrial de todo el país.

Debido a su situación geográfica, a las condiciones climatológicas, a su gran densidad demográfica e industrial y a la falta de programas coherentes para controlar las emisiones a la atmósfera, se han presentado en años recientes niveles muy altos de concentración de contaminantes en el aire. Se calcula que la cantidad de contaminantes emitidos a la atmósfera de la Z.M.C.M. es aproximadamente de cuatro y medio millones de toneladas al año. (Bravo, 1987)⁵.

Los contaminantes atmosféricos criterio considerado en las normas de calidad de aire en varios países son: dióxido de azufre, monóxido de carbono, partículas suspendidas totales, oxidantes fotoquímicos y óxidos de nitrógeno.

La emisión de contaminantes atmosféricos por la actividad humana en las ciudades puede ser producida por dos tipos de fuentes: móviles, en las que se encuentran todos los tipos de vehículos automotores, y estacionarias, que incluyen desde las industrias más contaminantes hasta los grandes centros comerciales.

En la tabla (1.1) puede apreciarse que el 81% de la masa total de contaminantes emitidos a la atmósfera es aportado por las fuentes móviles, lo que muestra la forma tan contundente de como dichas fuentes contribuyen en peso al problema mencionado.

La Ciudad de México, presenta el fenómeno meteorológico de la inversión térmica (inversión por radiación del gradiente vertical térmico) con gran frecuencia. El fenómeno consiste en una estratificación del aire en la superficie durante la noche, ya que al caer la

tarde la radiación solar recibida es insuficiente para evitar el enfriamiento. Por otra parte durante la noche, el aire localizado en las montañas que rodean la cuenca, por estar más frío y ser más denso resbala de las montañas al fondo de la cuenca. Durante el día — la radiación solar hace que la inversión no dure normalmente más de cinco horas después de la salida del sol, cuando se establece la —

TABLA 1.1 EMISIONES ATMOSFERICAS EN LA Z.M.C.M.
(Bravo, 1987)⁵.

CONTAMINANTE	FUENTES TON/AÑO	FIJAS %	FUENTES MOVILES TON/AÑO	MOVILES %	TOTAL TON/AÑO	%
Partículas	141,000	16	12,800	0.3	153,800	3.0
Monóxido de Carbono	120,000	13	3'600,000	89.0	3'720,000	75.0
Hidrocarburos	140,000	16	385,000	9.5	525,000	11.0
Dióxido de azufre	400,600	45	11,000	0.3	411,600	8.0
Oxido de nitrógeno	93,000	10	39,000	0.9	132,000	3.0
	894,000	19	4'047,800	81	4'942,000	100.0

condición de turbulencia que diluye por difusión y dispersión de — contaminantes. Estas inversiones de temperatura pueden dar lugar a situaciones más graves, cuando su duración se prolonga más de 24 — horas, y cuando la cuenca se ve invadida por masas de aire polar — continental cuya frecuencia es de aproximadamente una vez a la semana en la estación de invierno, causando que la inversión sea más — fuerte y profunda en altura.

La Ciudad de México tiene una altitud de 2240 m sobre el nivel del mar; lo cual ocasiona una disminución en la densidad del aire respecto al nivel del mar en un 23%. Un metro cúbico de aire al nivel

del mar contiene 275 g de oxígeno, mientras que en la zona metropolitana de la Ciudad de México un metro cúbico de aire contiene 212g de oxígeno a la misma temperatura ambiental de 25°C (298°K).

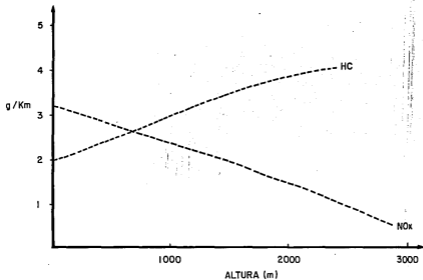
Debido a lo anterior se tiene un enriquecimiento de la mezcla de -- combustible admitida en el motor, lo cual provoca un incremento en las emisiones vehiculares de aproximadamente un 100% para el monóxido de carbono y un 80% de hidrocarburos, y una disminución de -- -- aproximadamente el 40% en la emisión de óxidos de nitrógeno. -- (Turner, D. 1964)³⁸. Fig. (1.1).

En el año de 1976 circulaban en la Ciudad de México 1.6 millones de vehículos. En doce años, este número se ha incrementado a una población vehicular de aproximadamente 2.5 millones, con un crecimiento anual calculado a ser del 6%. Por otra parte hay que tomar en cuenta que en México la vida promedio de un automóvil es de aproximadamente 12 años; pero la pérdida del poder adquisitivo en los últimos años ha provocado que dicha cifra se eleve, lo cual agudiza el problema de contaminación atmosférica ya que el D.D.F. estima -- que el 90% de los vehículos con más de 10 años de circulación se encuentran en mal estado de afinación y mantenimiento de sus motores y accesorios.

La clasificación de los vehículos automotores por servicio se presenta en la tabla (1.2).

En la tabla (1.3) se muestra el porcentaje de automóviles por año y cilindraje. En dicha tabla se deduce que el 75% de los vehículos -- que actualmente circulan en la Ciudad de México tienen al menos 6 -- años de uso.

En la tabla (1.4) se muestra la estadística de la Asociación Mexicana de Automóviles referente a la venta de autos nuevos.



**FIGURA(1.1) VARIACION DEL FACTOR DE EMISION DE CONTAMINANTES VEHICULARELES
CON LA ALTURA TURNER D. 1964**

TABLE 1.2

CLASIFICACION DE LOS VEHICULOS AUTOMOTORES
(Siegler, 1982)³².

TIPO*	NUMERO	%
Automóviles particulares	1'706,000	85
Taxis	43,000	2.1
Camiones de gasolina	207,000	10.4
Camiones de carga diesel	24,229	1.2
Camiones urbanos de diesel	25,000	1.3

* Solo se consideran los taxis registrados en el D.F., no así los -
registrados en el Estado de México que son aproximadamente 8,500.

TABLE 1.3

**CARACTERISTICAS DE LOS VEHICULOS AUTOMOTORES
 QUE CIRCULAN EN LA Z.N.C.M.
 (COORDINACION GENERAL DE TRANSPORTE, 1988)**

AÑO	1940	41-50	51-60	61-70	71-75	76-80	81-82	83-84	85-87
CANTIDAD	1456	5110	24650	158991	259351	369468	243061	143387	208907
%	0.1	0.36	1.7	11.3	18.5	26.2	17.2	10.0	14.8

De la tabla anterior se infiere que los vehículos con más de 12 -- años representan aproximadamente el 32%, los modelos 1983-1987 conforman el 24.8% y el periodo comprendido entre 1977-1982 cuenta con aproximadamente el 40% de los vehículos en circulación.

En la tabla (1.4) se reporta que en 1988 solo entraron en venta -- aproximadamente 150 000 automóviles para 82 millones de mexicanos.

TABLA 1.4

ESTADISTICA DE LA ASOCIACION MEXICANA
DE LA INDUSTRIA AUTOMOTIZ.
(Revista de la Asociación Mexicana de la
Industria Automotriz, Enero 1988).

TIPO	AUTOS VENDIDOS EN 1970	EN 1988	INCREMENTO % 1970
Compactos	37,500	42,000	12
Populares	59,000	88,000	49.2
Lujo	16,000	16,300	1.9
Deportivo	2,700	2,800	3.7
	<u>115,200</u>	<u>149,100</u>	<u>29.4</u>

Entre los contaminantes más importantes que emiten los vehículos -- automotrices, se encuentran el monóxido de carbono (CO)*, los hidrocarburos no metánicos (HC)* y los óxidos de nitrógeno (NOx)*.

El CO ha sido el contaminante más estudiado en virtud del gran volumen de emisión anual y por los efectos tóxicos que produce en el -- hombre. Los HC y NOx son precursores de contaminantes secundarios muy oxidantes y altamente irritantes como el ozono (O₃) y el pero--

*/En lo sucesivo dichos contaminantes se denominarán con su representación química. El NOx representa la suma de NO y NO₂.

xiacetilnitrato (PAN) entre otros, y que se forman en la atmósfera mediante complejas reacciones químicas en presencia de la luz solar formando parte del llamado Smog Fotoquímico. Las mediciones de investigación de oxidantes fotoquímicos como ozono (O_3) sus precursores los óxidos de nitrógeno (NO_x) y los hidrocarburos reactivos sin incluir el metano (HC), así como la radiación solar ultravioleta en la atmósfera de la Z.M.C.M. indican que el mecanismo de formación de oxidantes fotoquímicos se lleva a cabo, dando como resultado - - eventos diarios en los que se excede gran parte de las veces la norma mexicana de calidad del aire, para el ozono de 0.11 ppm promedio horario, la norma americana es de 0.12 ppm promedio horario máximo a no sobrepasarse más de una vez al año. (Bravo 1988)⁵¹. Figura (1.2).

los contaminantes atmosféricos mencionados actúan sobre el cuerpo humano, ya que aunque la concentración no sea muy alta, es crónica. Es común que se presenten efectos sinérgicos puesto que el efecto toxicológico del conjunto de los contaminantes es más severo que la suma de efectos individuales. Entre los efectos más importantes se tiene, bronquitis, enfisema pulmonar, disminución del volumen pulmonar, aumento en la posibilidad de cáncer pulmonar y vías respiratorias, aumento del ritmo cardíaco, irritación en los ojos, naúseas y retraso del desarrollo óseo entre otros.

Por lo anteriormente señalado, es evidente que la contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México ha alcanzado niveles peligrosos de muchos de los contaminantes primarios y secundarios sobre la salud de sus habitantes y por ello debe ser urgentemente controlada.

Entre los primeros intentos para disminuir la emisión de contaminantes vehiculares en el año de 1975 el D.D.F. aplicó el programa conocido como inspección y mantenimiento.

ESTACION CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMOSFERA
UNAM

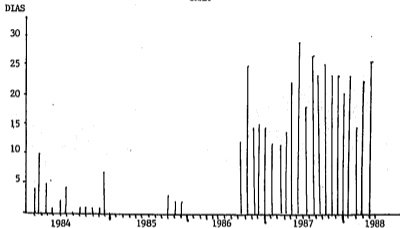


Figura 1.2 NÚMERO DE DIAS AL MES QUE SE ROBASA LA NORMA DE CALIDAD DE AIRE PARA O₃ EN LA ESTACION DE CCA DE 1984 A 1988. Bravo (1988).

En agosto de 1986 PEMEX redujo el contenido de plomo de 1.0 ml de tetraetilo de plomo por galón a un nivel de 0.64 ml de tetraetilo de plomo por galón. (IMP, 1986)¹⁷. Tabla (1.5).

TABLA 1.5

CONTENIDO DE TETRAETILO DE PLOMO EN
GASOLINAS MEXICANAS. (PEMEX 1986)
GASOLINA NOVA (ml/galón)

1973	1974	1975	1976	1977	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985
3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.0	2.19	2.0	1.0	1.0

La reducción rápida de plomo en gasolina como antidetonante requiere incorporar hidrocarburos aromáticos, olefínicos de cadena corta, oxigenados como el metil terbutil eter u otros para compensar dicha reducción. Esta adición de hidrocarburos reactivos hace que tanto los evaporados como los productos de combustión juntamente con los óxidos de nitrógeno puedan incrementarse en la operación de los motores de combustión interna, siendo ambos los precursores ideales para la producción de ozono en la atmósfera. (Althuller 1972)².

El 1º de marzo de 1988 entró en vigor la Ley General de Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente que se publicó el 28 de enero en el Diario Oficial de la Federación. En dicha ley se prevé que para controlar, reducir o evitar la contaminación atmosférica, todas las emisiones deberán observar las normas técnicas ecológicas a fin de asegurar una calidad del aire satisfactoria. El 6 de junio de 1988 se expide en dicho diario la norma técnica ecológica NTE-CCAT-003/88 (art. 1-5) que establece los niveles máximos permisibles de emisión de hidrocarburos y monóxido de carbono provenientes del escape de automóviles a gasolina. Tabla (1.6).

Por otra parte, en convenio entre la Asociación Mexicana de la Industria Automotriz (AMIA), la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) y la Secretaría de Comercio y Fomento Industrial -- (SECOFI), los automóviles de pasajeros nuevos producidos por las empresas asociadas a la AMIA, convinieron en no certificar valores su

TABLA 1.6

NIVELES MAXIMOS PERMISIBLES DE EMISION.

(Diario Oficial de la Federación, 6 de Junio de 1988)

MODELO (AÑO)	MONOXIDO DE CARBONO (CO) % EN VOLUMEN	HIDROCARBUROS (HC) ppm
1979 y anteriores	6.0	700
1980-1986	4.0	500
1987 y posteriores	3.0	400

En lugares con altitud menor a los 1,500 m sobre el nivel del mar, los valores máximos permisibles de emisión en modelos de 1979 y anteriores son: 5.5% vol. de CO y 650 ppm de HC.

periores a 22 g/km para el monóxido de carbono (CO), 2 g/km para HC y 2.3 g/km para NOx, en los modelos 1988 y 1989. Las empresas fabricantes realizarán las innovaciones tecnológicas a fin de que para 1990 se reduzcan los límites de emisión mencionados cuando menos un 10%.

En comparación con las normas emitidas en otros países se observa que aunque hay un primer intento para reglamentar las emisiones vehiculares, nuestras normas tienen aproximadamente una tolerancia de 10 veces más que las extranjeras.

En otros países, para cumplir las estrictas normas de control de emisiones vehiculares, se ha desarrollado la tecnología automotriz

para producción de equipos de control de emisiones de contaminantes primarios en la que destaca el uso de convertidores catalíticos. --

TABLA 1.7

COMPARACION DE NORMAS MEXICANAS Y EXTRANJERAS.

PAIS	EMISIONES g/km		
	HC	CO	NOx
México (antes 1988)	3	33	no limita
México (1988)	2	22	2.3
Europa (1987)	0.18	2.2	0.33
USA (1986)	0.25	2.13	0.25

Dichos convertidores catalíticos son dispositivos por los cuales -- se transportan los gases de escape para completar la combustión de CO, HC y NOx. El costo de estos convertidores en los Estados Unidos de América es de aproximadamente 400 dólares, ya que tienen en su formulación, algunas cantidades de metales nobles como paladio y platino. Por otra parte dichos convertidores requieren el uso de -- gasolina sin plomo (0.005 ml de tetraetilplomo/galón). En México, -- además de que nuestra gasolina tiene alto contenido de plomo en com -- paración de dicha cantidad, el costo de un convertidor catalítico -- resulta prohibitivo sobre todo en el caso de los automóviles usados

En algunos medios de comunicación se ha informado que para que los vehículos automotores nuevos puedan cumplir con las normas menciona -- das, se importará gasolina sin plomo por una cantidad equivalente -- al 10% del consumo total de gasolina, al ser dichos autos equipados con convertidores catalíticos de importación, desde su producción -- en los fabricantes de autos afiliados a la AMIA.

Pese a lo anterior, el problema subsiste y aunque la medida es bue -- na, los resultados comenzarán a apreciarse dentro de varios años --

cuando una gran parte de los automóviles se encuentren equipados -- con el convertidor, ya que como se mencionó en algunas tablas, la cantidad de autos "viejos" seguirá siendo una fuente importante de contaminación.

Por lo anterior, es importante el desarrollo de convertidores catalíticos con tecnología mexicana, para que puedan ser utilizados con los combustibles disponibles y a un costo accesible de manera que pueda ser instalado a cualquier automóvil nuevo o usado y a largo plazo dicha tecnología pueda ser competitiva con la extranjera.

1.1 OBJETIVOS Y ALCANCES.

Este trabajo forma parte de un ambicioso proyecto que realizan conjuntamente el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y PEMEX y que consiste en el desarrollo de tecnología mexicana para la construcción de convertidores catalíticos.

El objetivo principal de esta primera fase del proyecto mencionado, que es el del presente trabajo, es el de "Obtener un prototipo de convertidor catalítico para la reducción de emisión de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno de motores a gasolina utilizando metales no nobles y con la mayor proporción de componentes nacionales posibles". (IMP, 1987).

En este trabajo mediante una secuencia de toma de decisiones acerca de la estructura de un convertidor catalítico de bajo costo y con una adecuada remoción (de al menos 50%) de las emisiones de CO, HC y en lo posible de NOx se espera la obtención de un primer prototipo usando tecnología disponible en México, el IMP y PEMEX.

En este trabajo no se pretende efectuar modificaciones al funcionamiento del motor, ni añadir otro tipo de dispositivos al automóvil, ya que esto será materia de una segunda fase del proyecto con la finalidad de optimizar los sistemas propuestos en este documento.

Además del objetivo principal, se pretende como un objetivo secundario, la realización de una intensa búsqueda bibliográfica con la intención de dar un panorama general y actualizado del desarrollo de los convertidores catalíticos a nivel mundial.

La parte experimental de este trabajo fue realizada en el Instituto Mexicano del Petróleo y en la Unidad Azcapotzalco de la Universidad Autónoma Metropolitana.

CAPITULO 2.

ORIGEN Y PROPIEDADES DE LAS EMISIONES

2.1 EMISION DE CONTAMINANTES EN LOS SISTEMAS COMPONENTES DEL AUTOMOVIL.

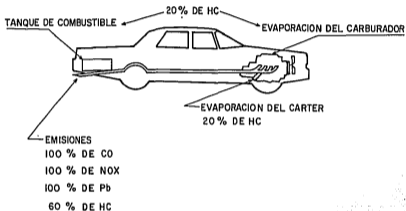
En un vehículo con motor de gasolina, los puntos principales de emisión de contaminantes son: el tanque de combustible, el motor y el carburador como puede observarse en la figura (2.1). Dentro de estos tres puntos el que origina la mayor cantidad de contaminantes emitidos en la atmósfera es el motor, en el cual se efectúa el proceso de combustión que se lleva a cabo en el interior de los cilindros.

Idealmente, un motor recibe una mezcla estequiométrica de combustible y aire y en el proceso de combustión se produce dióxido de carbono, vapor de agua y nitrógeno. Este proceso nunca es completo - de manera que se emiten a la atmósfera varios contaminantes en los gases de escape:

- monóxido de carbono
- hidrocarburos
- óxidos de nitrógeno
- otros

El motor de gasolina es una máquina térmica de combustión interna que desarrolla potencia quemando una mezcla de aire y gasolina en los cilindros del motor. El principio de operación se le conoce como ciclo de cuatro tiempos o ciclo Otto, en el cual cada tiempo es un movimiento del émbolo hacia arriba o hacia abajo en un cilindro. Estos tiempos ocurren la secuencia siguiente: admisión, compresión, ignición y escape.

En la admisión el émbolo está en el punto muerto superior y al co-



**FIGURA (2.1) FUENTES EMISORAS DE CONTAMINANTES
EN LA ESTRUCTURA DEL AUTOMOVIL
AGNEW, W. (1975)**

menzar a descender se abre la válvula de admisión y la mezcla de aire-combustible es aspirada por el émbolo que baja al punto muerto inferior y va llenando el cilindro efectuando la emisión a presión constante.

En la compresión el émbolo sube del punto muerto inferior al punto muerto superior donde las válvulas de admisión y escape se encuentran cerradas. La mezcla de aire-combustible que llena el cilindro ocupa cada vez un espacio más reducido comprimiéndose hasta llenar solamente el espacio que queda entre la cámara superior del émbolo en su punto muerto superior y el cabezal del cilindro (cámara de combustión o de explosión). Este proceso se efectúa a calor constante (adiabático).

Al terminar la compresión los gases se encuentran fuertemente comprimidos en la cámara, salta la chispa entre los electrodos de la bujía y se realiza la combustión de la mezcla en forma instantánea (explosión). Teóricamente la ignición o combustión por ser muy rápida se verifica a volumen constante y la presión se eleva 4 ó 5 veces más. La fuerza de la explosión lanza el émbolo hacia abajo en una expansión que se realiza teóricamente a calor constante.

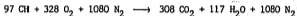
Al iniciarse el tiempo de escape, el émbolo está en el punto muerto inferior, la válvula de escape se abre y el émbolo al subir empuja los gases quemados expulsándolos al exterior por el múltiple de escape.

Como el proceso de escape es en un tiempo muy breve, se considera que se efectúa a volumen constante.

En el ciclo completo, la presión máxima de operación será de 30 a 40 atm absolutas y la temperatura estará entre 2200 a 2500°C. La presión de salida es usualmente poco superior a la atmosférica y la temperatura de los gases de salida estará entre 500 a 850°C.

Una estimación teórica de la cantidad de aire que se requiere para quemar completamente el combustible puede obtenerse con la ecuación química de la reacción de un combustible con aire.

Con una base de cálculo en kg: (2.1)



La reacción anterior nos define una combustión completa de hidrocarburos a dióxido de carbono y agua. Dicho cálculo se emplea para definir la relación aire-combustible (A/F), es decir la relación masa de aire por unidad de masa de combustible:

$$\frac{A \text{ (masa de aire)}}{F \text{ (masa de combustible)}} = \frac{1080 + 328}{97} = 14.5 \approx 15$$

Una mezcla de aproximadamente 15 partes de aire por una de gasolina (denominada mezcla perfecta) asegura la combustión completa de la gasolina, aunque dicha proporción no supone una potencia ni economía máxima.

Cuando dicha relación se aleja de la proporción mencionada, la combustión no es completa y se emiten a la atmósfera otros gases como monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados, así como óxidos de nitrógeno que se producen dependiendo de la riqueza de la mezcla.

Para comprender el porqué no se realiza la combustión completa del combustible debemos regresar al proceso de ignición el cual teóricamente se efectúa en la forma siguiente:

Las ondas de presión creadas por la combustión de la mezcla aire-combustible que se oxigena en los electrodos de la bujía van comprimiendo paulatinamente a la mezcla que se encuentra mas lejana -

umentando la temperatura de autoignición de ésta, la cual detona antes de que el frente de la flama la alcance, ya que ésta tarda en propagarse a lo largo del seno de la mezcla. Al observar la figura (2.2) se aprecia que existe una zona entre el frente de flama y la combustión por autoignición en donde se encuentran las temperaturas más frías que favorecen la formación de hidrocarburos no quemados. Estos también son formados cuando la mezcla aire-combustible entra a los cilindros y en las paredes de éstos se depositan parte de los hidrocarburos que constituyen la gasolina; la diferencia de temperaturas entre la pared inferior del cilindro y el medio enfriante que circula por la parte exterior del cilindro que puede ser agua o aire, propicia que los hidrocarburos cercanos a las paredes no sean quemados en su totalidad.

Por otra parte, la formación de "hidrocarburos pesados", que son emitidos en los gases de escape, se debe principalmente a un mal ajuste o desgaste excesivo en los anillos de compresión del émbolo, pasando aceite lubricante al interior de la cámara de combustión. También es posible que pase aceite lubricante a través de las gomas, asientos de válvulas y válvulas que se encuentran en mal estado. Una pequeña parte de aceite lubricante es quemada en el interior de la cámara de combustión debido a que los anillos son lubricados constantemente en cada carrera y siempre existirá un arrastre al interior de la cámara de combustión de éste y la formación de depósitos carbonosos.

2.2 PRODUCCION DE CONTAMINANTES EN LAS DISTINTAS ETAPAS DE MANEJO.

En un automóvil, puede hablarse de un ciclo de manejo desde que se enciende el motor frío, se maneja a través de la ciudad y se detiene en un destino no muy lejano del origen. En las diferentes etapas de manejo, las relaciones aire-combustible no son las mismas y la proporción de los gases contaminantes durante el ciclo varían como consecuencia de lo anterior.

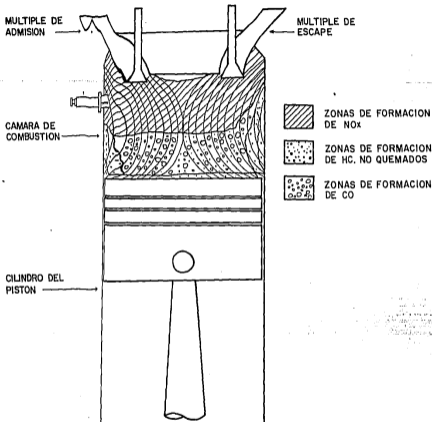


FIGURA A (2.2) ZONAS DE FORMACION DE CONTAMINANTES EN LOS CILINDROS
J. ARIAS (1972)

En la figura (2.3) puede observarse la variación de emisiones dependiendo del ciclo de manejo y el tiempo, así como la variación del flujo en el tiempo, dependiendo de la velocidad. En el arranque en frío se requiere una mezcla rica en combustible que comprende por ejemplo una parte de aire y una de combustible. A velocidad de crucero se requiere una mezcla de (A/F) de 15:1 por ejemplo. Las características que debe reunir la mezcla suelen ser las siguientes: riqueza para el arranque, menor riqueza a poca velocidad o ralenti, poca riqueza para velocidades moderadas y mucha riqueza para aceleración y alta velocidad.

En la actualidad los motores se diseñan para producir mezclas pobres por ejemplo 16:1, para una mayor economía cuando el carro viaja a velocidad media. El motor también está diseñado para producir mezclas ricas por ejemplo 8:1, para evitar que el auto se ahogue o sea se sature de hidrocarburo no volatilizado, durante el encendido y para producir una máxima potencia en la aceleración y en altas velocidades.

2.3 COMPOSICION DE LOS GASES DE ESCAPE.

Como se mencionó anteriormente a consecuencia de la combustión incompleta y a las características del combustible, son emitidos a la atmósfera diversos contaminantes. La proporción en que se encuentren dependerá principalmente de la relación aire-combustible. Figura (2.4) (Wei, 1975)⁴¹.

2.3.1 Monóxido de Carbono.

Este contaminante se produce en mayor cantidad cuando se tienen mezclas ricas en combustible. Su presencia es resultado de alguno de los siguientes procesos químicos:

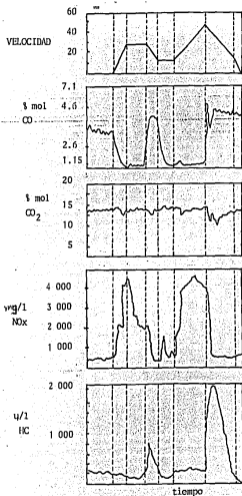


FIGURA (2.3) EMISIONES TÍPICAS EN UN CICLO DE PRUEBA DE MANEJO
Weekman, V. (1978)

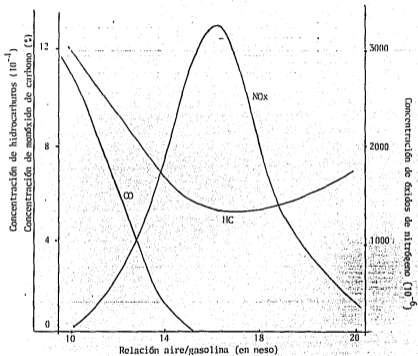


FIGURA (2.4) EMISION DE CONTAMINANTES EN FUNCION DE LA RELACION AIRE/GASOLINA.

Wei, J. (1975)

- a) Insuficiencia de oxígeno, ya que se da una combustión in completa y se favorece la reacción siguiente:



- b) Altas temperaturas (arriba de 300°C), ya que algunos hidrocarburos que se encuentran cercanos a los electrodos de la bujía sufren una rápida oxidación y reaccionan con el CO₂ propiciando la formación de CO.
- c) Enfriamiento súbito. Se produce al detenerse bruscamente la combustión de la gasolina por una súbita expansión dentro del cilindro debido al movimiento descendente del émbolo al realizarse la combustión de la gasolina.

2.3.2 Hidrocarburos.

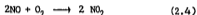
Las máquinas de combustión interna y con un patrón de manejo representativo pueden producir de 100 a 2000 ppm de HC.- Los periodos de trabajo en punto muerto y desaceleración -- son los que producen más hidrocarburos no quemados.

Se debe principalmente a la deficiente combustión de la mezcla aire-combustible por el depósito de los combustibles en las partes metálicas, como se mencionó anteriormente. La presencia de hidrocarburos no quemados con alto peso molecular son oxiginados cuando penetra aceite lubricante del -carter hacia la cámara de combustión.

Se han encontrado muchos hidrocarburos en los gases de escape. La composición depende mucho de la forma de manejo; -- por ejemplo, la desaceleración favorece la formación de acetilenos, mientras que la aceleración favorece la formación de olefinas. (V. Weekman, 1978)⁴⁰.

2.3.3 Óxidos de nitrógeno.

Se encuentran principalmente como óxido nitroso (NO) y como óxido nítrico (NO₂), siendo el primero en mayor cantidad en escapes vehiculares. Son producidos por la oxidación del N₂ durante la combustión a temperaturas elevadas.



La primera de estas reacciones es endotérmica y necesita — temperaturas muy altas en condiciones de mezcla con pobreza de combustible, cuando el NO se forma en las zonas próximas al punto de ignición.

2.3.4 Bióxido de azufre.

En la gasolina empleada como combustible se encuentran hidrocarburos que en sus cadenas contienen átomos de azufre, — llamados mercaptanos. El azufre de dichos mercaptanos se — quema en la cámara de combustión y se oxida formando varias formas de óxidos de azufre que se emiten en los gases de escape, entre ellos S₂O₃, SO₂, SO₃; siendo el SO₂ el de mayor importancia y mayor concentración.

2.3.5 Partículas.

En los gases de escape se encuentran partículas de 0.02 a — 10 μ de diámetro que salen en una relación de 0.22 a 3.2 — mg/g de gasolina quemada (Black 1980)⁴. La mayor parte de estas partículas la constituyen compuestos de plomo por el uso de tetraetilo de plomo. También se encuentran presentes algunas partículas carbonosas ya sea por mezclas muy ricas en gasolina o por un excesivo desgaste de los anillos —

Un ejemplo de análisis de una gasolina utilizada en los - - Estados Unidos de América se muestra en la tabla (2.4).

Un ejemplo de análisis de hidrocarburos en los gases de escape de vehículos de gasolina en los Estados Unidos de América se muestra en la tabla (2.5).

Se ha demostrado que los hidrocarburos no quemados presentes en el escape de fuentes vehiculares, ante la exposición a la energía solar y los NOx, reaccionan para formar nuevos contaminantes llamados secundarios, entre los que destacan el ozono, con cantidades inferiores de hidrocarburos oxigenados, - cuya toxicidad es muy conocida (Seinfeld 1978)³⁰.

La reactividad fotoquímica de los hidrocarburos en la formación del smog en orden decreciente es: olefinas, dialquil y trialquil bencenos, dilefinas y loefinas terminales, etileno, tolueno y otros bencenos monoalquílicos, parafinas con seis o más átomos de carbono, propano y benceno, etano y finalmente metano.

TABLA 2.4

CARACTERISTICAS DE UNA GASOLINA UTILIZADA EN
E.E.U.U. TIPIFICADA COMO 7221

Número de octano: 91

Composición (Análisis cromatográfico):

COMPUESTO	%
Parafinas	39
Olefinas	9
Aromáticos	52

CARACTERIZACION:

- Temperatura inicial de ebullición (°C) 35.5
- Temperatura final de ebullición (°C) 199.0
- Temperatura de destilación del 10% (°C) 57.7
- Temperatura de destilación del 50% (°C) 106.6
- Temperatura de destilación del 95% (°C) 161.1

(EPA, 1973)^{11'}.

TABLA (2.5)

PRESENCIA DE HIDROCARBUROS EN LOS GASES DE ESCAPE

HIDROCARBUROS	ppm	
Saturados:		
- Metano	147.5	
- Etano	21.4	
- Propano	2.2	
- otros	141.8	
Total saturados	312.9	40%
Olefinas:		
- Etileno	160.4	
- Propileno	58.4	
- Acetileno	88.0	
- otros	67.5	
Total olefinas	374.3	47%
Aromáticos:		
- Benceno	21.3	
- Tolueno	49.3	
- otros	30.7	
Total aromáticos	101.3	13%
Total hidrocarburos	788.6	

(J. Wei, 1975)⁴¹

También se encuentran presentes algunos aldehídos, cetonas, alcoholes y esteres en los gases de escape en concentraciones a veces de algunos cientos de ppm.

de compresión del pistón que permite la entrada de aceite - lubricante del carter a la cámara de combustión, donde al momento de ser quemada la mezcla, el aceite lubricante origina una excesiva cantidad de partículas carbonosas. La formación de estas partículas involucra una pérdida de hidrógeno de las moléculas de hidrocarburos, como también la formación de moléculas de alto peso molecular y finalmente aglomeraciones que forman las partículas (polimerización).

2.4 ALTERNATIVAS PARA LA REDUCCION DE EMISIONES

Debido a que el problema de la contaminación atmosférica por fuentes móviles lo sufren la mayoría de las grandes urbes, se han propuesto una gran variedad de formas para reducir las emisiones de contaminantes las cuales pueden clasificarse de la siguiente forma:

2.4.1 Métodos para mejorar la combustión.

Entre ellos se tiene el de variar la relación aire-combustible y el de variar el sistema de encendido con un adelanto o retraso en la chispa de la bujía.

El efecto que se tiene al variar la relación aire-combustible sobre las emisiones, es que con mezclas pobres en combustible se tiene un decremento en las emisiones de CO y HC y un incremento en los NOx; en las mezclas ricas sucede lo contrario hay un decremento de emisiones de NOx y aumento de HC y CO. Algunos automóviles tienen el sistema de inyección de combustible por computadora "FUEL INJECTION", pero aunque le da mayor potencia y solo se inyecta la cantidad de gasolina requerida reduciendo las emisiones de CO y HC, no se asegura una combustión completa.

La afinación de los automóviles mejora la combustión pero aún así no se logran reducir las emisiones completamente — por lo que esta alternativa por sí sola no resuelve el problema.

En el caso de modificar el sistema de encendido adelantado la chispa, se disminuyen las emisiones de HC y CO pero las de NOx se incrementan.

2.4.2 Variación en la composición de combustibles.

En la actualidad en algunos países se han estudiado o utilizado mezclas de gasolina con gas natural, gas L.P., hidrocarburos gaseosos de alto peso molecular y mezclas de combustibles líquidos o gaseosos. Se han usado principalmente alcohol metílico, alcohol etílico y eter metil terbutílico (MTBE) mejorándose el octanaje de las gasolinas y disminuyéndose la emisión de contaminantes gaseosos. Las desventajas principales consisten en que hay un menor rendimiento — debido a un menor poder calorífico; y en el caso de utilizar gases, es necesario realizar algunas adaptaciones al — automóvil lo cual puede resultar costoso y finalmente puede haber problemas de distribución y abastecimiento.

2.4.3 Sistemas de control en las emisiones del escape.

Estos sistemas pueden clasificarse en dos categorías: modificaciones en el motor e inyección de aire.

En el primer sistema el motor se rediseña en diversos aspectos para que quemen en forma más completa la gasolina, entre los cambios propuestos se tienen: carburador calibrado para dar mezclas pobres en combustible y cambios en el múltiple de admisión para permitir el movimiento más suave en la carga de combustible y mejorar su distribución.

En la inyección de aire se emplea una bomba giratoria de ba ja presión que bombea continuamente aire limpio a través de mangueras, múltiples y tubo de inyección. El aire inyectado aumenta la combustión y enciende la porción caliente de gases sin quemar produciendo una combustión más completa. - La desventaja es el incremento de las emisiones de NOx.

Los tres tipos de sistemas mencionados no pueden tampoco -- abatir los niveles de emisión de manera que se cumpla la -- norma, pero es importante que sean instalados sobre todo -- los relativos al carter y al tanque de gasolina ya que en - dichos casos no hay otro tipo de control.

2.4.4 Uso de aditivos.

Son productos que previenen la acumulación de depósitos en los cilindros, tubería y válvulas y también pueden reducir o remover depósitos formados por el uso de gasolina sin adi tivos. Los depósitos son gomas que resultan del producto - final de reacciones de oxidación y polimerización que en - vuelven principalmente constituyentes olefinicos. Al elimi nar los depósitos formados en el carburador, se incrementan los períodos de correcta relación aire-combustible suministrada a la cámara de combustión con la consecuente disminución de emisiones vehiculares. La desventaja de estos adi tivos es que a veces están formados de aminas, amidas o com puestos nitrogenados que incrementan finalmente las emisio nes de NOx.

2.4.5 Tratamientos posteriores a la combustión.

Se tienen principalmente la instalación de reactores ya sea térmicos o catalíticos.

El reactor térmico se considera una segunda cámara de combustión que se coloca en el múltiple de escape con una inyección de aire. Con este dispositivo disminuyen las emisiones de CO y de HC, pero se incrementan las de NOx. La durabilidad de estos sistemas se ve muy afectada por la corrosión que ocasionan los gases de escape.

Los reactores catalíticos consisten en estructuras generalmente cilíndricas colocadas después del múltiple de escape y que contienen en su interior uno o varios catalizadores que consisten principalmente de óxidos de metales de transición o metales nobles. En otros países ha habido un gran desarrollo en las tecnologías de estos convertidores, lográndose reducir las emisiones hasta un 60 a 70% y alcanzándose los valores requeridos por las normas americanas, europeas y japonesas. En todos los casos los mejores resultados se han obtenido con el uso de metales nobles como catalizadores. En nuestro país es difícil que puedan utilizarse con éxito sin tomar algunas previsiones, ya que los metales nobles son envenenados con la presencia de plomo y nuestras gasolinas lo contienen.

A pesar de lo anterior el reactor o convertidor catalítico parece ser la mejor opción ya que con la optimización de la tecnología y el mejoramiento en la actividad del catalizador pueden llevar a una disminución muy considerable de todas las emisiones, a diferencia de los demás métodos que solamente eliminan o HC y CO, o NOx.

La recomendación al uso de convertidores catalíticos debe verse como la última oportunidad de control y deben intentarse todos los cambios, adaptaciones, mejoras y controles de las otras fuentes de emisión.

Los convertidores catalíticos se orientaron inicialmente al control de emisiones de HC y CO y muy poco a controlar las de NOx en el escape del automóvil; pero actualmente al con
cese la importancia de los NOx en la formación de la nie--
bla fotoquímica, muchos investigadores se han avocado a tra
tar de eliminar las emisiones de estos contaminantes.

CAPITULO 3.

INGREDIENTES ACTIVOS Y SOPORTES

Como se ha mencionado, un convertidor catalítico consta de una estructura metálica dentro de la cual se tiene el soporte cerámico o metálico sobre el que se encuentran los materiales activos o catalizadores - que efectuarán la conversión de los gases contaminantes CO, NH y NOx - en sustancias menos tóxicas.

Se sabe que un catalizador es una sustancia que acelera una reacción química disminuyendo la energía de activación de las etapas determinantes de la velocidad, la posición de equilibrio no es modificada por el catalizador y éste se recupera una vez finalizada la reacción.

El uso de catalizadores en plantas químicas para la oxidación de hidrocarburos data de aproximadamente seis décadas. La ventaja de estos catalizadores es que, al utilizarlos, la temperatura de oxidación puede ser desde los 250°C; en comparación con la temperatura de combustión - no catalítica que es alrededor de los 800°C. Los principales usos que tuvieron estos catalizadores fueron para disminuir las emisiones producidas por motores que se encontraban en espacios confinados como almacenes o minas. Después su uso se extendió en la industria química para realizar oxidaciones selectivas de hidrocarburos.

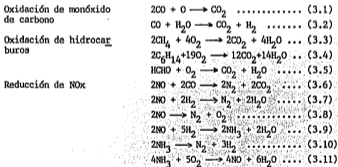
Al principio la investigación del uso de catalizadores para el control de emisiones vehiculares se concentró en la oxidación de HC y CO, pero a partir de 1976 en que se emitieron normas más estrictas de emisión en otros países, haciendo necesario un estricto control en las emisiones de NOx ya que son precursores del smog fotoquímico. Por ello, en la actualidad, un convertidor catalítico debe tener poder reductor para eliminar los NOx además de oxidar al CO y a los HC.

Los catalizadores utilizados para la eliminación de emisiones vehicula

res tienen características un poco diferentes a los usados en motores estacionarios. Deben remover al menos un 80% de los contaminantes en un tiempo de residencia 0.04 a 0.14 segundos a una temperatura entre los 250 y 800°C con apenas una cantidad suficiente de oxígeno para completar la oxidación. Lo anterior implica un catalizador extraordinariamente rápido con alta estabilidad térmica y química ya que estará expuesto a ciclos de calentamiento y enfriamiento, evaporación y condensación de agua, flujo variante de los gases de escape, condiciones alternadas de atmósferas oxidantes y reductoras, agitación vigoroso provocado por el manejo y finalmente a la presencia de una variedad de venenos que pueden desactivarlo.

3.1 OXIDACION Y REDUCCION CATALITICA DE LOS CONTAMINANTES VEHICULARES.

En el sistema que se tiene en los gases de escape de un automóvil, las siguientes reacciones son termodinámicamente favorables:



En un sistema catalítico dado, es importante considerar la selectividad en la reacción deseada. Por ejemplo, un catalizador puede oxidar CO a una temperatura tan baja como los 200°C, pero ser ineficiente para la oxidación de hidrocarburos que requieren mayores temperaturas. La temperatura es un factor importante en el proce-

so catalítico por lo que también es necesario tomar en cuenta el hecho de que las reacciones de oxidación mencionadas son exotérmicas. Por ejemplo, el calor de oxidación del CO a 500°C es de $\Delta H = -68.3$ Kcal/mol, por lo que al oxidarse cada mol de este compuesto, la temperatura se incrementará un cierto número de grados. (Dwyer, F, 1972)⁹.

Por otra parte un catalizador puede ser efectivo para la oxidación de hidrocarburos, pero la velocidad de oxidación de dichos compuestos es diferente en cada caso: el metano generalmente tiene una velocidad de oxidación 5 ó 6 veces más lenta que la de otros hidrocarburos.

En el caso de la reducción de NOx el problema de selectividad es aun más complejo ya que puede llevarse a cabo la reacción (3.9) en la que el NH₃ se forma, de manera que las condiciones de trabajo y el catalizador deben seleccionarse de forma que las reacciones (3.9) y (3.10) sean desfavorecidas.

Por lo que se observa, la formulación de los catalizadores no es simple sobre todo por la necesidad de tener condiciones oxidantes (mezclas pobres en combustible) para la combustión de HC y CO la cual es contradictoria con las condiciones reductoras (mezclas ricas en combustible) que se requieren para la eliminación del NO. Por otra parte en la mezcla gaseosa se encuentra presente el oxígeno y los agentes reductores lo atacan en forma preferencial al NO ya que la reacción con este último es más lenta. (Klimish, 1974)²¹.

Como se verá posteriormente, el diseño del convertidor puede hacerse de tal manera que se tengan tanto la atmósfera oxidante como la reductora, en cámaras diferentes de un mismo convertidor, aunque es posible efectuar la oxidación y la reducción en forma simultánea si la relación aire-combustible en peso es la estequiométrica (A/F = 14.7). En la figura (3.1) puede observarse que es posible

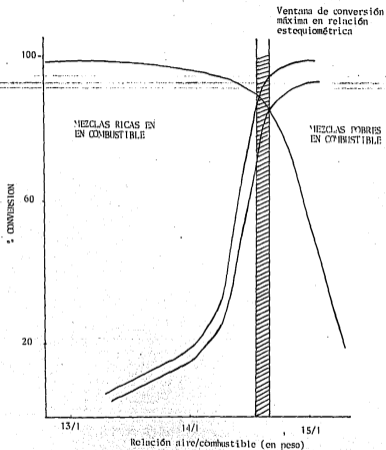


FIGURA (3.1) ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES EN FUNCION DE LA RELACION AIRE/COMBUSTIBLE

Nai, J. (1975)

obtener una eficiencia del 80% de conversión de los tres contaminantes cuando se tiene la relación A/F mencionada. Es importante - añadir que dicha relación puede ser afectada dependiendo del tipo de combustible, cambios en la humedad atmosférica y en la altitud además de que durante el manejo la composición de los gases cambia rápidamente por lo que para que la mezcla sea en promedio estequiométrica se ha propuesto que, en adición al convertidor catalítico, se instale un sistema de alimentación equipado con un sensor de oxígeno, esto iría en beneficio de la economía de combustible y la maniobrabilidad.

Resumiendo, puede decirse que para que un catalizador funcione adecuadamente, hay cuatro parámetros importantes que deben ser considerados:

- Temperatura
- Composición de los gases
- Flujo
- Venenos

Estos parámetros deben ser mantenidos en ciertos rangos que desafortunadamente no son muy amplios. El sistema catalítico puede tolerar desviaciones ocasionales de dichos rangos, pero si estas desviaciones son frecuentes y prolongadas, invariablemente se tendrá un envenenamiento crónico y fallas en el convertidor.

En la figura (3.2) puede observarse en una forma generalizada los rangos de operación para un sistema catalítico que reduzca las emisiones vehiculares.

3.2 TIPO DE CATALIZADORES.

A raíz del surgimiento de los programas de control de contaminación emitidos en las grandes urbes de otros países, se han desarro

llado y probado más de 600 catalizadores utilizando combinaciones de 36 metales individuales en aproximadamente 20 tipos de soportes. Los catalizadores utilizados para el control de emisiones vehiculares pueden clasificarse en dos tipos, los que utilizan metales pre ciosos o nobles y aquellos constituidos por metales de transición.

3.2.1 Catalizadores con metales nobles.

Han sido los de mayor éxito en el mundo ya que se han logrado obtener conversiones de más del 90% para HC y CO. Los metales con mayor actividad catalítica son el platino (Pt), el paladio (Pd), el rodio (Rh), el rutenio (Ru) y el iridio (Ir). (EPA, 1974)¹¹, (Jagel, 1978)¹⁸, (Ohara, 1984)²⁵. Para su preparación se han utilizado soluciones acuosas de las siguientes sales:

H_2PtCl_6	(hexacloro de dihidroplatino IV)
$PdCl_2$	(dicloruro de platino II)
$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	(tricloruro de rodio III trihidratado)
$IrCl_3$	(tricloruro de iridio III)

Con estas soluciones acuosas se impregna los soportes de ti po cerámico, se secan y se calcinan a 500°C durante cuatro horas aproximadamente para obtener áreas superficiales cubiertas con PtO_2 , Rh_2O_3 , $PtCl_4$, etc., teniendo al finalizar la calcinación un porcentaje en peso de .01 al 3% de metal noble. También se han probado con éxito sistemas combinados como Pd/Pt, Pd/Rh, Pt/Ru, Pd/Pt/Rh, etc.

Los catalizadores a base de metales nobles tienen una alta estabilidad térmica y no se sintetizan, pudiendo alcanzar conversiones mayores al 80% en un rango relativamente corto a bajas temperaturas (300-400°C) y la variación de gasto no parece influir en los porcentajes de conversión. Su activi

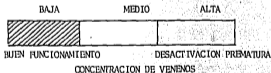
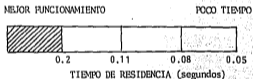
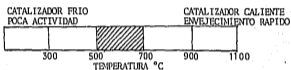
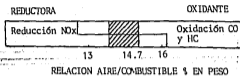


FIGURA (3.2) PARAMETROS DE OPERACION DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS

Wei, J. 1975

dad es menor para la oxidación de hidrocarburos que para la de CO, por ello en su diseño se debe considerar primero la remoción de HC ya que la remoción de CO solamente requerirá una fracción del catalizador total. Cuando el catalizador se envenena, es generalmente la actividad de HC la que se afecta. Por otra parte no todos los hidrocarburos son oxidados en forma igual sobre metales nobles; la relativa facilidad de conversión siempre decrece en el orden: acetileno, aromáticos, olefinas y parafinas. El metano es el hidrocarburo más difícil de oxidar y la actividad oxidativa para parafinas se incrementa con el peso molecular y la ramificación.

En cuanto a la reducción de NOx, el Pd y el Pt no son tan efectivos ya que se forma el NH₃ que pudiera volver a oxidarse a NO. Se ha sugerido que la ruta de reducción es la siguiente:



El Pd y el Pt son buenos catalizadores para la primera reacción, pero no catalizan la descomposición del NH₃ en forma efectiva. Para lograr la reducción completa de los NOx se adiciona níquel o cobre al catalizador de metales nobles ya que dichos metales sí catalizan la segunda reacción, aunque deben aclararse que los resultados no son del todo satisfactorios. El uso de iridio en lugar de Pd ó Pt da mayores porcentajes de conversión de NOx, pero a costa de la disminución en las conversiones de oxidación. (Jenkins, 1973)²⁰.

El catalizador más efectivo para la reducción de NOx es el rutenio (Ru) que es sumamente activo, no forma cantidades significativas de NH₃ aun en condiciones extremas y se requiere en cantidades muy pequeñas (10% adicionado al catali

zador de platino y paladio). Desafortunadamente este metal a temperaturas mayores de 450°C no presenta buena actividad reductora ya que forma los óxidos volátiles RuO_3 y RuO_4 en condiciones oxidantes, con ello se va perdiendo masa del catalizador además de que los vapores pueden ser tóxicos. Para estabilizar el rutenio se agregan algunos metales básicos que forman rutenatos estables tales como LaRuO_3 , BaRuO_3 o NgRuO_3 , para ello, el soporte se impregna primero con soluciones de Ca, Ba o La y después se calcinan para formar óxidos y posteriormente se exponen a una solución de RuCl_3 y se reducen en una atmósfera de N_2 a 450°C . Con ello hay mayor estabilidad térmica pero a temperaturas mayores de 650°C vuelve a presentarse el problema de volatilización. - (Sorenson, 1974)³⁴.

3.2.2 Catalizadores de metales de transición.

El alto costo y la difícil adquisición de los metales nobles, que son extraídos en Sudáfrica y la URSS, ha sido un gran estímulo para la realización de esfuerzos considerables para el desarrollo de catalizadores con metales nobles mas accesibles a otros países.

Estos catalizadores pueden dividirse en dos categorías: -- aquellos en los que la estructura metálica en sí, ya sea en forma de malla o de virutas metálicas, son el material catalítico y aquellos en los que el catalizador está soportado sobre un material cerámico.

Entre los primeros, se tienen algunas aleaciones de hierro o acero que son oxidantes y tienen buena actividad para la oxidación de HC y CO, pero no catalizan la reducción de NO_x . Para la reducción de estos últimos se han utilizado aleaciones de Cu y Ni como el monel (Cu/Ni = 30/70), el inconel, -

el GEM68 (Ni, Cu, Cr y Co) y materiales similares. Estos convertidores trabajan con conversiones mayores al 80% cuando se alcanzan temperaturas de 800°C por ello también se les conoce como catalizadores de alta temperatura. Al aumentar la temperatura su actividad catalítica se incrementa, el problema se deriva porque dichas condiciones no siempre son alcanzadas durante el manejo. Por otra parte estos catalizadores son costosos y sufren un deterioro continuo por el ciclo de atmósferas oxidantes y reductora con lo cual van perdiendo actividad en forma continua; por ello, aunque en algunos países son utilizados, es más común el soportar los metales en estructuras cerámicas.

En el caso de metales de transición que van soportados sobre materiales cerámicos, se han utilizado para oxidación principalmente el Cu, Cr, Mn, V, Fe, Co, Mo y Ni entre otros; y para reducción de NOx los más usados son Cu, Ni y V. Estos metales son soportados sobre materiales cerámicos utilizando soluciones acuosas de dichos elementos seguidos por una calcinación similar a la mencionada en el caso de los metales nobles, solamente que al finalizar el proceso el porcentaje en peso del metal soportado se encuentra entre un 2 al 10%. En la tabla (3.1) se tienen las sales más utilizadas:

TABLA (3.1)

SALES UTILIZADAS EN LA PREPARACION DE CATALIZADORES

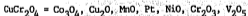
PARA OXIDACION		PARA REDUCCION	
DE CO	DE HC	NOx	SOx
CuO	Cu/Al ₂ O ₃	Cu/Al ₂ O ₃	Cu-V ₂ O ₅
CuCr ₂ O ₄	CuCr ₂ O ₄	Ni/Al ₂ O ₃	WO-TiO ₂
Cu-Cr ₂ O ₃	CuFe ₂ O ₄	V ₂ O ₅	Cu/Al ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄	Sn-V ₂ O ₅ /SiO ₂	
Fe ₂ O ₃	FeAl ₂ O ₄	Fe _{(1-x)N_x} y Si _(1-y)	

PARA OXIDACION		PARA REDUCCION	
DE CO	DE HC	NOx	SOx
MnO ₂	CoFe ₂ O ₄	M: V, Mn, Cr, Mo,	
V ₂ O ₅	CoCr ₂ O ₄	W, Co, Ni y Cy	
Co ₃ O ₄	Ni(NO ₃) ₂	(0.01 x 0.7)	
	ZnCr ₂ O ₄	(0.2 y 0.9)	

Los soportes ácidos como las zeolitas, los silica-alumina--
tos y soportes con metales alcalinos reducen la actividad -
catalítica del sistema Cu-Cr.

Para acentuar las propiedades catalíticas de los metales de
transición, se han hecho mezclas de manera que se obtengan
simultáneamente actividades oxidantes y reductoras formando
se sistemas con dos o tres metales como: Cu/Ni, Cr/Cu, --
Cu/Cr/Ni, Mo/Co/Ni, Mo/Cu/Ni, V/Cr/Cu, etc. Aunque se han
probado combinaciones de más de veinte metales, no es fácil
producir soluciones estables ya que muchas veces flocculan -
en forma de geles o producen catalizadores que al calcinar-
se se sinterizan; por lo que pese a la gran cantidad de com-
binaciones posibles, pocas soluciones son viables de produ-
cir un buen catalizador.

Para el caso de la oxidación del monóxido de carbono se ha
encontrado que la variación de actividad para distintos sis-
temas catalíticos es en orden decreciente:



En general los catalizadores con metales de transición re--
quieren mayores temperaturas que los metales nobles para --
ofrecer una buena conversión. El hecho de combinar los me-
tales mejora la estabilidad térmica; por ejemplo, un catali-
zador de CuO pierde actividad en poco tiempo a temperaturas

de 300°C, mientras que cuando se combina con V_2O_5 su estabilidad se incrementa y no pierde actividad aun a temperaturas mayores de 600°C. La facilidad para oxidar hidrocarburos es la misma que la que se mencionó para los metales nobles siendo el metano el hidrocarburo más difícil de oxidar.

En cada sistema la pérdida de actividad puede decrecer por diversas causas inherentes al óxido del metal de transición. Muchas veces el soporte puede ocasionar su desactivación como es el caso del V_2O_5 que al estar soportado sobre alúmina, ésta puede tener transición a la fase alfa y tomar el oxígeno del óxido desactivado al catalizador.

En el caso de la reducción de NOx la combinación de metales resulta efectiva, por ejemplo el óxido de cobre solo tiene una leve actividad para la reducción del NO mientras que si se combina con óxido de cromo se incrementa la actividad a temperaturas entre 300 y 450°C sin perder actividad en la oxidación de hidrocarburos y monóxido de carbono; y la adición de óxido de cobalto incrementa aun más la actividad.

En este tipo de catalizadores se ha demostrado que para tener conversiones de al menos 80% para NOx se requiere composiciones en la mezcla de gases con relaciones de CO/O₂ entre 1.5 y 5 (A/F = 14.65 a 13.5) a temperaturas entre 400 y 600°C y se logra una mayor selectividad para la obtención de N₂ en lugar de NH₃ entre mayor es la temperatura.

Por otra parte se han preparado catalizadores de metales de transición para formar estructuras de tipo perovskita en las que en una misma estructura se tienen iones en diferentes estados de oxidación y presencia de oxígeno en la red cristalina, las estructuras son más estables entre ellas se tiene: $LaMnO_3$, $LaSnO_{3.15}$, $La_{0.8}K_{0.2}Mn_{0.9}Rh_{0.1}O_3$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$.

3.3 CINÉTICA Y MECANISMOS DE REACCIÓN.

Oxidación de CO

Como una primera aproximación, la cinética de oxidación de CO sobre metales para la reducción de emisiones en los gases de escape, puede representarse por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = -k_1 \frac{(\text{O}_2)}{(\text{CO})} \quad \text{sobre platino} \dots\dots\dots(3.12)$$

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = -k_2 (\text{CO})^{0.7} \quad \text{sobre metales de transición}..(3.13)$$

En ambos casos, las constantes de velocidad k_1 y k_2 son sensibles a los niveles de HC y H_2O en la mezcla de reacción ya que hay una competencia entre estas especies por la superficie del catalizador. En forma más general para ambos casos se han encontrado correlaciones de la forma:

$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = -k(\text{CO})^x(\text{O}_2)^y \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

El estudio de algunos metales ha revelado los siguientes valores para los parámetros x y y:

CATALIZADOR		x	y	T(°C)
CuCr_2O_4	sobre alúmina	1	0.2	400
Cr_2O_3	sobre alúmina	1	0	300
CuO , NiO	sobre alúmina	1	0	170
Pt	sobre alúmina	-1	1	300
hojas de paladio		-1	1	300
alambre de paladio		-2	1	100

Aun no se ha encontrado un modelo que permita representar la competencia en la adsorción de CO, H_2O , HC y O_2 pero se ha propuesto —

una correlación Langmuir-Henselwood de la forma:

$$d(\text{CO}) = -k \frac{K_{\text{CO}} K_{\text{O}_2} (\text{CO})(\text{O}_2)}{1 + K_{\text{O}_2} (\text{O}_2) + K_{\text{CO}} (\text{CO}) + K_{\text{w}} (\text{H}_2\text{O}) + K_{\text{HC}} (\text{HC})} \quad (3.15)$$

Donde las K son constantes de equilibrio de adsorción para cada especie. Como sucede en la mayoría de los catalizadores de metales de transición en que hay una fuerte quimisorción del CO, la ecuación anterior es compatible con la ecuación (3.14). Eischens¹⁰ (1971) ha propuesto que el paso limitante de la reacción es la adsorción de las moléculas de O₂ sobre la superficie del catalizador. La diferencia en las cinéticas en el caso de metales nobles y metales de transición puede explicarse por el hecho de que después de la salida de la molécula de CO₂ la reoxidación de los metales nobles es muy lenta en comparación con la reoxidación de los metales de transición. (Wei, 1975)⁴¹

Oxidación de HC.

La oxidación de hidrocarburos tales como compuestos olefinicos, aromáticos, aldehídos y cetonas son fácilmente convertidos a CO₂ y H₂O sobre la mayoría de los catalizadores. Sin embargo en el caso de las parafinas, la facilidad de oxidación decrece a medida que disminuye el tamaño de la cadena.

No hay mucha información acerca de los mecanismos de estas reacciones extremadamente complejas. Por el orden de facilidad con que son oxidadas, se piensa que el paso limitante es la adsorción disociativa donde se encuentran involucradas especies parcialmente oxidadas, las cuales no se encuentran presentes en los vapores después de la catálisis; lo que indica que, una vez formadas, deben ser completamente oxidadas en forma muy rápida.

Reducción de NOx.

La descomposición del NO es una reacción muy lenta, 2 ó 3 veces -- más lenta que la reacción de oxidación del metano. Algunos auto-- res han encontrado como una primera aproximación que la cinética -- de reducción sobre platino y óxidos metálicos entre los 400 y 900°C es de primer orden respecto al NO y al CO en concentraciones de -- 1.5% a 15% y que el oxígeno es un fuerte inhibidor. (Klimish, 1982).²²

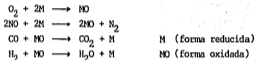
La cinética de reducción del NO por CO e hidrógeno ha sido extensa-- mente estudiada encontrándose que los productos formados incluyen N₂, N₂O y amoníaco. La cinética de formación del amoníaco tiene -- la forma (H₂/NO)^{0.2} y la cinética de formación del nitrógeno tie-- ne la forma (H₂)^{1/2}(NO)^{1/2}. Una aproximación más compleja de la ci-- nética de descomposición del NO está dada por la expresión:

$$\frac{d(NO)}{dt} = \frac{-k \frac{K_{NO} P_{NO} K_{CO} P_{CO}}{(1 + K_{NO} P_{NO} K_{CO} P_{CO})^2}}{\dots\dots\dots} \quad (3.16)$$

donde la Ks son constantes de equilibrio de adsorción y P está da-- da en atmósferas. Se ha supuesto que el mecanismo es una combina-- ción de adsorción del NO y CO sobre la superficie del catalizador en sitios adyacentes.

El problema de la formación de amoníaco y la inhibición por oxígeno sigue siendo tema de muchos investigadores. Algunos autores han -- demostrado que en presencia de una razonable cantidad de agua, el hidrógeno formado es un agente reductor más poderoso que el CO. -- (Ecuaciones 3.2 y 3.9). Por ello la formación de amoníaco es un -- problema serio entre los 300 y los 600°C. Las reacciones 2.6 y -- 2.9 son catalizadas por Cu, Cr, Pt, Pd y Ru y la ecuación 2.10 de reducción de amoníaco en nitrógeno es catalizada por Ni, Cu y Ru. -- El rutenio es el más selectivo en la formación de nitrógeno pero -- pierde actividad arriba de los 400°C. La inhibición de la reduc--

ción de NO por oxígeno puede operar por la gran afinidad del último por el hidrógeno y el CO. Algunos investigadores han encontrado que cuando la relación molar de O_2/CO está entre 0.5 y 0.7 la reducción de NO cae rápidamente hasta cero con lo que se concluye que para que proceda la reducción del NO debe haber exceso de CO y H_2 . El mecanismo propuesto sobre la superficie catalítica es el siguiente:



3.4 DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES.

La desactivación de los catalizadores utilizados para la eliminación de contaminantes gaseosos emitidos por las fuentes móviles, puede ser de naturaleza química o naturaleza física. Aunque ambas son importantes, la primera es la que puede ocasionar más rápidamente fallas en el catalizador, ya que en lo referente a la desactivación por causas de tipo físico, un soporte apropiado puede minimizar mucho el problema.

3.4.1 Desactivación por envenenamiento químico.

Las sustancias químicas presentes en los gases de escape que pueden contaminar al catalizador son muchas, pero, afortunadamente, la mayoría se encuentra presente en cantidades muy pequeñas. Los venenos más importantes son el plomo, los haluros de alquilo, el azufre y el fósforo. Ocasionalmente se mencionan otros contaminantes como el zinc, el magnesio y algunos metales alcalinos; pero la proporción en que se encuentran es tan pequeña que no es suficiente para que sean un factor importante en el envenenamiento. (EPA, 1974)¹¹.

- Plomo.

La severidad del envenenamiento por plomo depende fuertemente del estado físico y químico del veneno cuando éste llega al catalizador. Este factor estructural, hace muy difícil establecer exactamente el origen del envenenamiento en el catalizador ocasionado por las gasolinas que contienen plomo.

El tetraetilo de plomo $Pb(CH_2CH_3)_4$ y el tetrametilo de plomo $Pb(CH_3)_4$ presentes en la gasolina, sufren una descomposición química por efectos de temperatura y presión dentro de los cilindros y se combinan con el bromuro de etileno y el cloruro de etileno para formar mezclas de haluros y óxidos de plomo, cuyos puntos de ebullición son superiores a los $900^{\circ}C$.

Las formas principales en las que se ha encontrado el plomo en los sistemas de gases de escape son: óxidos de plomo PbO , fosfato de plomo $Pb_3(PO_4)_2$, oxisulfato de plomo $PbSO_4-PbO$, dicloruro de plomo $PbCl_2$ y dibromuro de plomo $PbBr_2$. La existencia de cada una de las formas mencionadas depende de la temperatura en que se encuentre el sistema (McArthur 1982)²⁴.

Los compuestos de plomo son parcialmente retenidos en el motor y en el aceite: una parte es emitida en forma de gases y la otra parte sale en los gases de escape en forma de partículas de 0.3 a 10 μ de diámetro. Dichas partículas pueden bloquear físicamente los poros reduciendo la cobertura del área superficial de los catalizadores haciendo inaccesible el acceso de los gases hasta la fase activa.

Se ha demostrado que el plomo es un veneno permanente, sobre todo en los catalizadores preparados con metales nobles; ya que los compuestos de plomo se van difundiendo dentro de la estructura del catalizador y solo una muy pequeña cantidad de veneno puede ser removida con tratamientos prolongados a altas temperaturas, por lo que una vez contaminado el catalizador nunca vuelve a recuperar toda su actividad.

En algunos países para evitar el envenenamiento de los catalizadores con plomo, se han hecho especificaciones para la gasolina en las cuales el contenido de tetraetilo de plomo no debe ser mayor a 0.005 ml/galón.

- Azufre

Siempre se encuentra presente en la gasolina en una proporción entre 0.04 y 0.2% en peso. Se ha demostrado que el azufre es un veneno importante sobre todo para los catalizadores con metales de transición. El mecanismo de envenenamiento se ha estudiado a ser la formación de sulfatos, los cuales a temperaturas mayores de los 600°C se descomponen y provocan la volatilización del SO₂ y el SO₃. Se ha sugerido que este proceso ocasiona la variación en la energía de activación de los catalizadores ocasionando reacomodos en la superficie del catalizador, con una consecuente pérdida de la actividad. (Klimish 1974)²¹.

- Fósforo

Es un aditivo común en las gasolinas y aceites, (0.15% en peso), se utiliza por sus propiedades de detergencia y es un veneno permanente para todos los tipos de catalizadores. En los E.E.U.U., la EPA (Environmental protection --

agency) ha especificado que para proteger los catalizadores en los convertidores catalíticos, el contenido de fósforo en la gasolina debe ser menor a 0.01 g/galón. Se ha encontrado en los catalizadores en forma de óxido de fósforo (P_2O_5); además puede reaccionar con la alúmina formando el fosfato de aluminio ($AlPO_4$) y desactivar al catalizador. (Mc Arthur 1982)²⁴.

- Haluros de alquilo

Se encuentran presentes en los aditivos de la gasolina, - son venenos temporales que pueden ser eliminados en pocas horas y no afectan mucho el funcionamiento del catalizador. Desafortunadamente al combinarse con el plomo forman halogenuros de dicho metal formando venenos mucho más activos que el óxido de plomo.

3.4.2 Desactivación por causas físicas. (Envejecimiento).

Uno de los mayores problemas para la durabilidad de un catalizador es que se encuentra expuesto a altas temperaturas.- El ciclo repetido de condiciones térmicas diferentes, la - presencia de vapor de agua, las condiciones oxidantes y reductoras, la vibración mecánica y otros factores ocasionan el desgaste prematuro de los catalizadores. Las causas de envejecimiento del catalizador son principalmente debidas a la pérdida de soporte y fase activa por la sinterización y la atrición, la reacción de los componentes activos con el material de soporte, la volatilización de los componentes - activos al reaccionar con los gases y la destrucción del soporte por erosión, fusión y transiciones de fase.

No existen muchos datos para cuantificar estos factores, pero se sabe que la pérdida de área superficial en la alúmina,

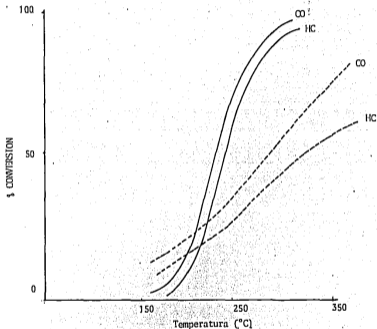
después de 100 horas en condiciones de calor seco, es del - 60%. (Mc Arthur 1982)²⁴.

La alúmina puede reaccionar con el cobre y el níquel para formar aluminatos, con la consiguiente pérdida de área superficial y actividad catalítica.

La falla más espectacular de un catalizador es por fusión del soporte, la cual puede obstruir el flujo de gases y ocasionar que el motor estalle. La fusión puede ocurrir en la alúmina a los 2000°C, en el monel a 1400°C y en la cordierita a 1500°C. A temperaturas inferiores el material de soporte puede comenzar a fluir bajo el impacto de las vibraciones mecánicas y de la presión de los gases de escape. Las temperaturas mencionadas no deben ser alcanzadas en la operación normal de un motor aún a las más altas velocidades. Condiciones anormales pueden darse cuando la mezcla de combustible en los pistones no sufre ignición y entonces la concentración de gasolina en los gases de escape aumenta hasta un 20% en volumen, lo cual puede producir una flama adiabática que eleve la temperatura hasta 2200°C, que es suficiente para fundir cualquier material de soporte. Tales problemas deben ser evitados más por razones de seguridad a los pasajeros que por la durabilidad de un catalizador. (Wei 1974)⁴¹.

3.5 COMPARACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS SOBRE METALES NOBLES Y METALES DE TRANSICION.

1. Los catalizadores de metales nobles tienen una curva característica en la que la conversión de HC y CO se incrementa rápidamente en un intervalo pequeño de temperaturas, mientras que los metales de transición requieren de un intervalo más amplio de temperaturas. Figura (3.3). (Hightower 1976)¹⁴.



Metales nobles —
Metales de transición - - - -

FIGURA (3.3) COMPARACION DE LOS RANGOS DE TEMPERATURA REQUERIDOS PARA LA CONVERSION DE CONTAMINANTES DE METALES NOBLES Y METALES DE TRANSICION
Hightower, (1976)

2. La conversión sobre metales de transición es una función del --- tiempo de residencia mientras que la conversión sobre metales no nobles es relativamente insensible a los cambios en el gasto de gas alimentados. (Hightower 1976)¹⁴.
3. Los catalizadores de metales no nobles tienen tendencia a reac--- cionar químicamente con el soporte y formar espinelas inactivas; aunque esto último puede minimizarse utilizando combinaciones de metales. (Hightower 1976)¹⁴.
4. Los catalizadores de metales de transición son al menos un fac--- tor de 100 a 1000 veces menos activos por unidad de peso que los catalizadores de metales nobles por lo que se requiere una canti dad mucho mayor para un adecuado funcionamiento.
5. Los catalizadores de metales no nobles tienen una mayor toleran--- cia al envenenamiento con plomo, quizá debido a las altas canti--- dades de ingrediente activo de los primeros (2-10% en peso en --- comparación de 0.01 a 0.3% en peso para los metales nobles). --- (Hightower 1976)¹⁴.
6. Los catalizadores de metales nobles no se envenenan con el azu--- fre del combustible, mientras que los catalizadores de los meta--- les de transición pueden formar sulfatos que ocasionan la desacti--- vación de los catalizadores cuando se alcanza la temperatura - de descomposición de dichos sulfatos (700°C).
7. Los metales no nobles siguen esencialmente una cinética de pri--- mer orden para la oxidación del CO, mientras que sobre platino - el orden es casi inverso al primer orden en concentración de CO. Ello significa que cuando la presión parcial de CO disminuye, la velocidad de oxidación se incrementa, lo que hace que el catali--- zador de platino sea muy activo en la remoción de cantidades pe--- queñas de CO. (Wei 1975)⁴¹.

8. Finalmente, todos los metales nobles (Pt, Pd, Rh, Ru e Ir) deben ser importados de Sudáfrica y posiblemente de la URSS. Su uso duplicaría los requerimientos para dichos metales en el país y aunque se pudieran surtir las demandas, el precio se incrementaría y afectaría además, el costo en otros usos industriales. En el caso de los metales de transición el costo es muchísimas veces menor y no hay mucho problema para su adquisición. (EPA - 1974)¹¹.

3.6 EFECTOS EN LA SALUD POR EL USO DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS.

Cuando un convertidor catalítico funciona adecuadamente, la reducción de las emisiones de HC, CO y NOx puede ser muy grande. Dichos compuestos, como se mencionó anteriormente provocan diversos daños a la salud. Los catalizadores de oxidación son particularmente efectivos para remover compuestos aromáticos identificados como cancerígenos, así como para remover olefinas y aldehídos que contribuyen significativamente a la formación del smog fotoquímico.

Sin embargo, existen algunos efectos secundarios que pueden producirse por el uso de los convertidores catalíticos que podrían afectar al medio ambiente:

1. Aumento en la emisión de partículas.

Este problema puede deberse al uso de materiales cerámicos que por la continua vibración sufren atrición y producen la formación de polvos finos que pueden encontrarse en el rango de las partículas respirables (menor a 1 μ) y quedar alojadas en los pulmones. Afortunadamente la cantidad de partículas emitidas es muy pequeña y esto puede ser disminuido aun más si se utilizan materiales con bajo porcentaje de pérdidas por atrición, si se efectúa un preagritamiento de los materiales, sobre todo si se encuentran en forma de pellets, y si se hace un diseño adecuado de

la estructura que contiene al catalizador para minimizar la movilidad de las partículas.

2. Emisión de sulfatos.

Normalmente, el azufre que contienen los combustibles es emitido por los gases de escape en forma de bióxido de azufre (SO_2), el cual se convierte lentamente en SO_3 en períodos de horas a días dependiendo de las condiciones atmosféricas. Este gas puede reaccionar con agua para formar aerosoles de ácido sulfúrico que al combinarse con compuestos básicos producen sulfatos en forma de partículas sólidas.

Los catalizadores de oxidación utilizados en los convertidores catalíticos, también son catalizadores de oxidación para el SO_2 por lo que convierten parte del SO_2 en SO_3 antes de que salgan por los gases de escape. Algunos modelos matemáticos (G.M.1974) predicen que ésto puede ocasionar concentraciones de H_2SO_4 de hasta 120 g/m^3 en las condiciones meteorológicas más adversas, cuando la concentración de azufre en el combustible es del 0.03% en peso. Debe tenerse en cuenta que todo el SO_2 emitido a la atmósfera es convertido finalmente a sulfatos, por lo que la cantidad total de sulfatos en la atmósfera no se altera por la introducción de convertidores catalíticos. Sin embargo, la concentración de SO_3 - H_2SO_4 -sulfatos cerca de las vías transitadas por automóviles sí puede ser incrementada, por lo que es importante el monitoreo en dichas zonas de manera que si la concentración de sulfatos llegara a niveles tóxicos, habría que disminuir el contenido de azufre en los combustibles.

3. Otros contaminantes.

Los materiales utilizados en la fabricación de los catalizadores pueden tener contacto con las personas al ser emitidos en forma

de partículas a través de los gases de escape. No obstante, pue
de observarse en la siguiente tabla que la toxicidad de dichos ma
teriales es muy baja.

TABLA 3.2 TOXICIDAD DE COMPUESTOS UTILIZADOS EN LA FABRICACION
DE CONVERTIDORES CATALITICOS.

Compuesto	Toxicidad	Máxima concentración permitida en aire (USA) (mg/M ³)
De plomo	muy tóxico	0.15
De cromo	desconocida	0.1
De níquel	muy poco tóxico	
De manganeso	moderadamente tóxico	15
De cobre	muy poco tóxico	
De paladio o platino	muy poco tóxico	0.1

Sax, N. (1973)²⁹.

3.7 SOPORTES.

En la preparación de un catalizador, se distinguen los catalizado--
res constituidos totalmente por ingrediente activo y los catalizado
res con componente activo disperso en un material de soporte. En -
los convertidores catalíticos se aplica generalmente el segundo ca-
so.

3.7.1 Requerimientos que debe cumplir un soporte.

- Debe ser capaz de integrar a su estructura los elementos -
activos y promotores, o sea tener un área superficial y --
una porosidad apropiadas.

- Debe tener una alta estabilidad térmica para evitar fracturas y pérdidas de actividad por los cambios bruscos y condiciones extremas de temperatura.
- Debe tener alta resistencia mecánica para soportar la presión del flujo de gases y el golpeteo al que se ve sometido por un manejo brusco del automóvil.
- Permitir un flujo adecuado de los gases para no provocar caídas de presión las cuales ocasionan un calentamiento perjudicial para el funcionamiento del motor.
- Debe ser mínima la pérdida por atrición, ya que hay pérdida de actividad y puede haber taponamiento de conductos que provoquen altas caídas de presión.
- Debe tener bajo coeficiente de dilatación para que en temperaturas altas no haya rozamiento con la cubierta que provoque que se rompa el catalizador.
- Debe tener una conductividad calorífica adecuada para reducir el sobrecalentamiento y el incremento excesivo de temperatura al facilitar la conducción de calor hacia el exterior, y distribución interna en todo el catalizador.
- Bajo costo y disponibilidad nacional.

3.7.2 Formas físicas de los soportes.

Se han propuesto diversas formas físicas de los soportes, entre las que se encuentran:

- Pellets
- Monolitos de cerámica

- Estructuras metálicas cubiertas con cerámica
- Esponjas o virutas metálicas

Pellets

Son piezas pequeñas de diferentes formas geométricas, cilíndricas, esféricas, anillos, etc. que se producen como extrudados o por compresión. Estos pellets son de material cerámico principalmente de alúmina en sus distintos estados de cristalinidad: alúmina α , α - Al_2O_3 ; alúmina gamma, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$; -- alúmina theta, $\theta\text{Al}_2\text{O}_3$; mezclas de las anteriores o alúminas de transición.

La alúmina α es más cristalina y resistente pero su capacidad de absorción es baja al igual que su área superficial y su volumen de poro. Las alúminas γ y θ tienen mejores propiedades de absorción y grandes áreas superficiales pero son frágiles y sufren atrición.

En ocasiones se adicionan estabilizadores como MgO , CeO_2 , -- Na_2O , TiO_2 , ZnO , etc. con el fin de incrementar la estabilidad a altas temperaturas y evitar el encogimiento de dichas alúminas específicas.

La forma geométrica de los pellets puede influenciar las propiedades generales del convertidor catalítico ya que la absorción, la superficie activa y la caída de presión varían con las distintas formas de un pellet. Los pellets son impregnados por la técnica de mojado incipiente con soluciones que contienen los materiales activos; y posteriormente se secan y se calcinan para que dichos materiales queden acomodados sobre la estructura de la alúmina.

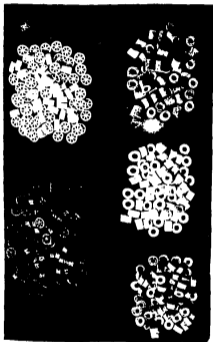


FIGURA 3.4 ESTRUCTURAS GEOMETRICAS DE SOPORTE EN FORMA DE PELLETS. IMP (1988).

La ventaja principal de los pellets es su bajo costo aunque deben de reemplazarse con cierta frecuencia, dependiendo del porcentaje de atrición. (Se recomienda una vez por año). -- Fig. (3.4).

Monolitos de cerámica

Estas estructuras son piezas de cerámica que se producen con un proceso de extrusión donde hay alrededor de 300 canales/pulgada cuadrada en forma de un panal (honeycomb).

La fase primaria es generalmente de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ya que tiene alta resistencia mecánica y un bajo coeficiente de expansión. La fase secundaria contiene mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), alúmina (Al_2O_3), spodumina $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ y a veces asbestos $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Estas cerámicas tienen un área superficial muy baja (menos de $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$) por lo que el panal se cubre con una capa delgada de alúmina gamma que se aplica como un jarabe de óxido de aluminio monohidratado a través del monolito y después se calcina a altas temperaturas. Por medio de impregnación húmeda los metales son depositados en la cubierta, se seca y se reduce en condiciones específicas para obtener cristales del metal muy dispersos en la estructura. El principal problema con este tipo de estructuras es que al utilizarlos con gasolinas que contienen plomo pueden taponarse y ocasionar un mal funcionamiento del motor por calentamiento; por otra parte no son fáciles de adquirir siendo indispensable su importación, lo cual incrementa el costo que es de por sí un poco alto. Fig. (3.5).

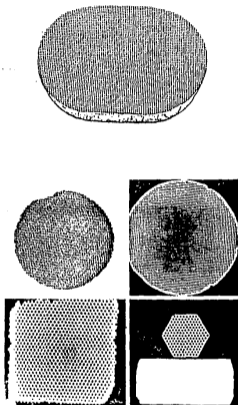


FIGURA 3.5 SECCIONES TRANSVERSALES DE PANELES DE CORDIERITA
Wei, J. (1975).

Soportes metálicos

Estas estructuras están compuestas de una estructura metálica que puede ser acero inoxidable, inconel, monel, bronce y otras aleaciones con alto contenido de hierro, cobre y níquel; sobre el metal se deposita una capa delgada de cerámica la cual cumple con dos funciones; tener un material sobre el cual se depositen los metales activos y proteger al mismo tiempo la estructura de la corrosión.

Hay una gran variedad de formas propuestas para dar la mejor superficie de contacto posible, generalmente se construyen superponiendo rejillas planas sobre rejillas corrugadas en forma alternada hasta obtener un monolito completo. Otros investigadores han propuesto panales similares a los de cerámica formados por una malla metálica o arreglos de alambre embobinados. Los principales problemas que se tienen con este tipo de estructuras es su elevado costo y la corrosión que se produce cuando por atrición la capa de cerámica se desprende. Fig. (3.6).

Virutas metálicas

Consiste en llenar el convertidor con piezas pequeñas de metal principalmente de hierro con un poco de cobre o níquel. En este caso el metal no se comporta como soporte sino que es en sí el catalizador que actuará como oxidante o reductor de los gases contaminantes a altas temperaturas.

Este método no es muy adecuado ya que solamente se oxidan los hidrocarburos, dejando prácticamente intactos al CO y los NOx. Por otra parte el problema de corrosión es fuerte ya que el metal no está protegido y los mismos gases y el vapor de agua lo van oxidando a las temperaturas a las que se ve sometido.



FIGURA 3.6

ESTRUCTURAS METALICAS.

a) MONOLITO METALICO; b) REJILLA METALICA ENROLLADA

Wei, J. (1975).⁴¹

Variaciones de los soportes anteriores han sido propuestas - pero en general pueden agruparse en las cuatro clasificaciones presentadas. En la tabla (3.3) se presenta una comparación de acuerdo a las propiedades más importantes de los dis tintos soportes.

TABLA 3.3

CLASIFICACION DE VARIOS TIPOS DE CONVERTIDORES CATALITICOS
DE ACUERDO AL TIPO DE SOPORTE.

PROPIEDADES	PELLETS DE ALUMINA	MONOLITOS DE CERAMICA	MONOLITOS DE METAL	VIRUTAS METALICAS
Eficiencia Catalítica	3	3	2	1
Alta área de contacto	2	3	3	2
Resistencia a cambios temperatura	2	2	3	3
Resistencia mecánica	2	2	3	2
Baja caída de presión	2	3	3	2
Resistencia al uso	1	2	3	2
Bajo coeficiente de dilatación	3	3	1	1
Buena conductividad calorífica	1	1	3	3
Resistencia a la corrosión	3	3	2	1
Bajo costo	3	2	1	3

Donde: 1. No muy satisfactorio
2. Aceptable
3. Muy satisfactorio

Lacroix R., (1976)²³

CAPITULO 4

DISEÑO DE LOS CONVERTIDORES CATALITICOS

Los propósitos principales en el diseño de un convertidor catalítico -- son, en primer lugar, el de utilizar de la mejor manera posible el potencial del catalizador, al convertir completamente a los materiales de la combustión incompleta hasta sus estados de mayor oxidación, y en segundo lugar el de proteger dicho catalizador de las condiciones a las que se ve expuesto durante la operación normal del vehículo.

En el capítulo anterior se mencionaron los requisitos que deben de cumplir el catalizador y el soporte, que son la parte medular del convertidor; pero también son importantes los requisitos que deben de cumplir -- las estructuras metálicas dentro de las cuales se encuentra la fase activa y que son los siguientes:

- La estructura debe asegurar un flujo uniforme de los gases a través -- del catalizador.
- Debe estar colocado en un lugar donde la temperatura de los gases a -- la entrada del convertidor asegure que se alcance la energía de activación de las reacciones químicas que se llevarán a cabo en la cama -- catalítica.
- Debe ser lo suficientemente aislante para que el catalizador se man-- tenga en los intervalos óptimos de temperatura.
- La estructura debe tener una forma y tamaño adecuados para que el tiempo de residencia de los gases sea suficiente para una conversión máxima.
- Debe ser lo más ligera posible y resistir la corrosión.
- Debe proteger al catalizador en condiciones drásticas de manejo.

4.1 TIPOS DE CONVERTIDORES

Se han desarrollado principalmente los siguientes tipos de estructuras de convertidores catalíticos:

- Convertidores de doble cama
- Convertidores de triple cama
- Convertidores de triple efecto

A continuación se describen las características principales de cada uno de ellos. (Weekman 1978)⁴⁰, (Hightower 1979)¹⁵, (EPA 1974)¹¹, (Klimish 1982)²².

4.1.1 Convertidores de doble cama.

Son convertidores que constan de dos reactores o camas catalíticas en serie. En la primera cama se efectúa la reducción de los NOx a nitrógeno (N_2) y en la segunda la oxidación de HC y CO a dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). En estos sistemas, el motor debe operarse en mezclas ricas de combustible para producir una atmósfera reductora en los gases de escape que entrarán en la primera cama catalítica. Posteriormente se adiciona aire secundario que penetra en la segunda cama y provee la atmósfera oxidante necesaria para la conversión de HC y CO. En este tipo de convertidores es posible tener ambas camas catalíticas en un solo reactor, figura (4.1), u optarse por tener dos reactores separados. (Jenkins 1973)²⁰.

En los sistemas de doble cama se tiene el inconveniente de que la temperatura de los gases de escape que llegan a la cama de oxidación ha descendido, por lo que además del dispositivo para la adición de aire, es necesario otro aditamento que mantenga la cama catalítica de oxidación a una temperatura

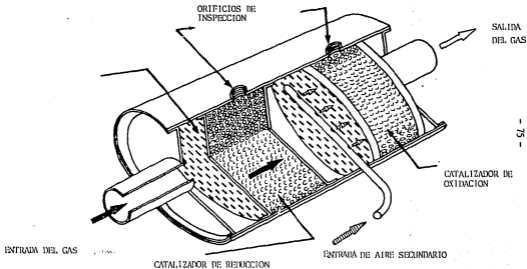


FIGURA (4.1) CONVERTIDOR CATALITICO DE DOBLE CAMA.

Jenkins, J (1973)

ra adecuada. Este dispositivo puede encontrarse en la cama catalítica o cerca de la entrada de aire a una temperatura determinada. Un problema adicional es que deben ser colocadas válvulas para evitar problemas de sobrecalentamiento.

El otro inconveniente de este tipo de convertidores es que, como se mencionó en el capítulo anterior, en la reducción de NOx hay producción de amoníaco (NH_3); el cual, al penetrar en la cama de oxidación puede volver a convertirse en NO. Para evitar esto último es indispensable el uso de catalizadores selectivos para la producción de nitrógeno como es el caso del rutenio con las consiguientes desventajas mencionadas en el capítulo anterior por la formación de compuestos volátiles de dicho metal.

4.1.2 Convertidores de triple cama.

En este tipo de reactores se tienen tres camas catalíticas en serie. Una para la reducción de NOx, otra para la oxidación de NH_3 y la última para la oxidación de HC y CO. El sistema contempla la oxidación controlada al dosificar la entrada de aire en la sección de NH_3 antes de entrar en contacto con el catalizador para HC y CO. Con lo anterior se evita la oxidación del NH_3 hasta NO y con ello es posible utilizar una gama más amplia de catalizadores para la reducción de NOx sin que importe mucho el factor de selectividad.

Con este tipo de convertidor se ha logrado satisfacer la norma americana de 0.25 g/km (0.4 g/mi) para la emisión de NOx (J. Wei, 1975)⁴¹.

El inconveniente de esta clase de convertidor es que añade complejidad al ya complicado diseño de los convertidores de doble cama, requiriéndose una mayor cantidad de catalizador,

además de que el problema del enfriamiento de las dos últimas camas debe ser cuidadosamente controlado.

También para el caso de convertidores con soportes metálicos se han considerado lechos catalíticos de tres camas cuyas partes consisten en: cama para la remoción de oxígeno para evitar la corrosión a la que se encuentran expuestos estos tipos de convertidores produciendo una atmósfera reductora; la segunda cama es el lugar donde se lleva a cabo la reducción de NOx y en la tercera cama se efectúa la oxidación de HC y CO.

Se utilizan metales nobles en la primera cama para remover el oxígeno en una reacción catalítica con los agentes reductores que se encuentran presentes, con esto se evita que el oxígeno ocupe los sitios activos para la adsorción de NOx -- que es fundamental para la reacción de reducción en la segunda etapa.

4.1.3 Convertidor de triple efecto.

En los convertidores de doble y triple cama, las condiciones oxidantes y reductoras que son necesarias para la conversión de los tres contaminantes se tienen en camas catalíticas separadas con condiciones diferentes y que pueden tener o no diferentes catalizadores. Sin embargo, es posible convertir dichos contaminantes en un simple reactor o cama sencilla si se mantienen mezclas de combustible cercanas a la estequiometría 14.7, donde es posible convertir significativamente a los tres contaminantes. Figura (3.1). (Hightower 1976)¹⁴. El control de dicha relación es casi imposible con el sistema de carburador simple, ya que la variación en la mezcla depende de la forma de manejo. Por lo anterior, se ha sugerido el uso de un sensor de oxígeno acoplado al sistema de ali

mentación para controlar la relación aire/combustible. Muchos esfuerzos se han dirigido para el desarrollo de sensores que soporten el ciclo térmico, los efectos de envenenamiento y la vibración a que se encuentra sujeto el sistema de escape de los automóviles. El uso de sensores de óxido de zirconio se ha difundido en varios países pero tiene el inconveniente de que es muy susceptible al envenenamiento con plomo y su duración es de aproximadamente 15,000 kilómetros.

4.1.4 Comparación entre los diferentes tipos de convertidores.

El uso de los convertidores de doble y triple cama tienen la ventaja de que si cuentan con los dispositivos de inyección de aire y control de temperatura, pueden asegurar prácticamente el cumplimiento de las normas más estrictas de emisiones gaseosas vehiculares. Las desventajas principales son el aumento en el costo por los dispositivos adicionales, el uso de mayor cantidad de catalizadores, la complejidad del diseño de las camas y el gasto más alto de combustible ya que se requiere que el motor trabaje con mezclas ricas para proporcionar una atmósfera reductora en la primera cama catalítica, por otra parte el hecho de trabajar con mezclas ricas hay una mayor demanda en la actividad del catalizador de oxidación lo cual puede ocasionar un deterioro prematuro. Lo anterior puede agudizarse si hay desactivación del catalizador de oxidación y no es advertido a tiempo, ya que los contaminantes emitidos de HC y CO serían aún mayores que sin el convertidor.

El sistema de triple efecto es el que ofrece las mejores posibilidades ya que tiene la ventaja de involucrar solamente una cama catalítica y requiere la operación del motor en un punto en que ni el funcionamiento del motor ni la economía del combustible se ven afectados.

El estudio intenso que se efectúa en la preparación de nuevos catalizadores en los que logre ampliarse el rango de trabajo de la relación aire combustible, evitará el inconveniente del uso del sensor de oxígeno con lo cual se tendrán convertidores más sencillos y económicos.

4.2 PARAMETROS IMPORTANTES EN LA OPERACION DE UN CONVERTIDOR CATALITICO

El flujo de gases dentro del tubo de escape, es un producto del volumen de desplazamiento del motor, las revoluciones por minuto y la eficiencia volumétrica. El grado de mezcla de los gases de escape y el aire, la distribución de los gases a través de la cama catalítica, la caída de presión y la transferencia de calor y masa del gas a la superficie sólida depende del número de Reynolds. $Re = vd/\nu$. Donde d es el diámetro del canal, pellet o alambre, v es la velocidad superficial del gas, ρ es la densidad del gas y μ es la viscosidad del gas. En un tubo de 7 cm de diámetro el número de Reynolds varía entre 3000 y 100000, lo cual produce un flujo turbulento.

En un convertidor con soporte monolítico cerámico o metálico puede existir un flujo laminar, pero la transición a régimen turbulento en una cama de pellets toma lugar a $Re = 40$. El uso de monolitos tiene una menor caída de presión y el gas no cambia de dirección ni se mezcla con el gas de otros canales. En camas de alambre o pellets el gas cambia constantemente de dirección y se mezcla continuamente aunque al mismo tiempo provoca una mayor caída de presión.

Es importante que los gases fluyan uniformemente por la cama catalítica. La formación de canales es indeseable ya que los gases pueden fluir a través de ellos muy rápidamente y no tener una conversión adecuada. Para evitar la formación de canales debe tenerse mucho cuidado en el empaque para impedir que queden espacios vacíos.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

La sección transversal del convertidor de la cama catalítica es mayor que la de la salida del múltiple de escape, por ello se requiere el uso de conos para efectuar la conexión del convertidor a la tubería. Una conexión larga y cónica disminuye la caída de presión y promueve un flujo uniforme, pero puede consumir mucho espacio. El uso de codos de 45° puede provocar un flujo disparado por lo que es más frecuente las conexiones en forma parabólica en las que se tiene flujo pequeño cerca de las paredes y flujo abundante y rápido en el centro. También es posible utilizar un distribuidor de flujo o un plato perforado para obtener uniformidad en el flujo pero a costa de un aumento en la caída de presión.

Otro factor importante es el lugar de colocación del convertidor, por ejemplo, se ha encontrado que al cambiar el reactor de la salida del múltiple de escape hasta una posición debajo del compartimiento de pasajeros la emisión de CO se incrementa un 15% y la temperatura en el lecho catalítico desciende un 25%. (J. Wei 1975)⁴¹, por ello, debe de asegurarse que la posición del convertidor permita que se alcancen las temperaturas necesarias para el inicio de las reacciones químicas.

El funcionamiento del convertidor también depende mucho de las condiciones de manejo. Durante el calentamiento la masa total de emisiones de CO depende fuertemente de la temperatura de entrada de los gases al convertidor tanto como del gasto. Cuando el carro está detenido con el motor encendido, la zona de reacción dentro del convertidor está confinada en una banda del 10% de la longitud total de la cama y la conversión de CO es alta. A medida que la velocidad del flujo de gases se incrementa la zona de reacción se mueve hacia la parte posterior.

El problema de envenenamiento y el daño por desgaste térmico tiende a ocurrir principalmente a la entrada del reactor y en la parte superficial del catalizador que son las regiones que primero alcanzan

las temperaturas altas en el calentamiento inicial, por lo que al desactivarse el catalizador, la conversión disminuye mucho en los primeros minutos después de encender el motor. Una circulación periódica de los pellets es recomendable ya que dará una desactivación más uniforme lo cual no es posible hacer en el caso de los monolitos.

Otro parámetro importante es la longitud de la cama, ya que después de una longitud crítica, el porcentaje de conversión no se incrementa por lo que es importante determinar dicha longitud para disminuir el costo tanto por material como por cantidad de catalizador.

Debido a que las pruebas de evaluación del comportamiento de los catalizadores y convertidores son muy caras y llevan una gran cantidad de tiempo debido al gran número de parámetros que pueden ser modificados, se han comenzado a desarrollar una gran cantidad de modelos matemáticos para la simulación del comportamiento de los convertidores catalíticos.

Se han propuesto una serie de ecuaciones complejas para determinar los factores de difusión en el catalizador así como la transferencia de calor y masa tanto en pellets como en monolitos de manera que matemáticamente pueda simularse la conversión de emisiones variando la geometría, forma y tamaño del reactor, temperatura de entrada de los gases, concentración de venenos, gasto, ciclos de manejo, relación aire-combustible, etc.

CAPITULO 5.

PARTE EXPERIMENTAL.

Para la realización de la parte experimental, se dividió el estudio en cinco etapas.

ETAPA 1. Selección de materias primas.

Se enfocó el problema para darle solución, en función de la disponibilidad de equipos y materiales de preferencia nacionales, buscando eficiencia y bajo costo para facilitar la adaptación en los vehículos que circulan en la zona metropolitana y con el uso de combustibles mexicanos. Se buscó apoyo con fabricantes de materiales cerámicos y con fabricantes de estructuras metálicas para mofles convencionales.

ETAPA 2. Desarrollo de formulaciones catalíticas y su caracterización

Esta actividad, que fue medular, se enfocó al estudio y caracterización de soportes y a la preparación de formulaciones de metales no nobles, utilizando combinaciones y variando las relaciones de impregnación, así como el grado de dispersión en el catalizador final.

ETAPA 3. Evaluación de formulaciones a nivel laboratorio.

Las formulaciones desarrolladas en la etapa anterior se evaluaron a escala de laboratorio por medio del diseño de un tren catalítico a nivel microreactor. El objeto fue el de utilizar estas pruebas como tamiz para los catalizadores que no demostraran buen funcionamiento.

ETAPA 4. Evaluación a nivel motor de banco.

Se seleccionaron las condiciones de operación, como son la -

localización del convertidor catalítico, la velocidad angular y el flujo de gases, y se efectuaron las evaluaciones de los convertidores determinando los porcentajes de conversión en función de la velocidad, la temperatura y el tiempo de residencia.

ETAPA 5. Pruebas de flotilla.

En esta etapa se pretendía efectuar la evaluación de los convertidores catalíticos en función del kilometraje recorrido. Debido a problemas con el equipo para la determinación de emisiones que simula el recorrido de un automóvil (equipo -- CVS Constant Volume Sample), solo fue posible realizar algunas pruebas de envenenamiento del catalizador y su desgaste ya que se instaló un convertidor catalítico en un automóvil utilizándolo 10 000 km. Esta etapa será ampliada en la siguiente fase del proyecto y se pretende efectuar las pruebas con 25 automóviles.

5.1 PREPARACION DEL CATALIZADOR

5.1.1 Soporte

De las siguientes alternativas de material de soporte:

- Aleaciones metálicas (vidrio, mallas o monolitos).
- Paneles de cerámica
- Pellets de materiales como cerámicos

Se hizo la selección teniendo en cuenta los siguientes factores:

1. Disponibilidad nacional
2. Estimación de costos
3. Propiedades físicas como resistencia mecánica, atrición, densidad, área superficial, volumen de poro y capacidad de absorción.

La primera alternativa de materiales de soporte con aleaciones metálicas fue eliminada debido a la falta de disponibilidad en el país de aleaciones especiales en que no hubiera el riesgo de corrosión, además del alto costo de dichos materiales.

De las alternativas restantes, a fin de efectuar la estimación de costos se obtuvieron los siguientes resultados:

COSTO EN DOLARES (USA)

PANAL DE CORDIERITA 45.00 2 kg

ESTRUCTURAS DE ALUMINA (PELLETS)

Forma I	Anillo Rashig 1/2 pulgada	1.89/lb	3.8/kg
Forma II	Rueda de Carreta 1/2 pulgada	2.30/lb	4.6/kg
Forma III	Carrete 1/2 pulgada	2.30/lb	4.6/kg
Forma IV	Anillo Rashig 1/4 pulgada	1.70/lb	3.4/kg

*La cotización fué realizada por UNITED CATALYSIS INTERNATIO
NAL (UCI), en 1987 por solicitud del autor (UCI, 1987).

En el caso de panel de condierita no se encontraron compañías nacionales que pudieran fabricarlo; al contrario de los pellets que sí hay varias compañías con posibilidades de prepararlos.

Los soportes utilizados en este trabajo fueron estructuras de alúmina en formas geométricas tales que permitieron un flujo adecuado de gases, así como una buena resistencia mecánica.

Se probaron alúmina alfa, alúmina gamma y una mezcla de 50% de alfa y 50% de gamma encontrándose que, en el caso de la alúmina alfa, la adsorción de las soluciones era prácticamente nula. En el caso de la alúmina gamma la pérdida por atrición era alta, además de ser un material frágil, por lo que se optó por utilizar soportes de formas geométricas en los que se tenía la mezcla de alúmina alfa y gamma. Fig. (5.1).

Las propiedades físicas y químicas de diferentes formas de soporte se muestran en la siguiente tabla:

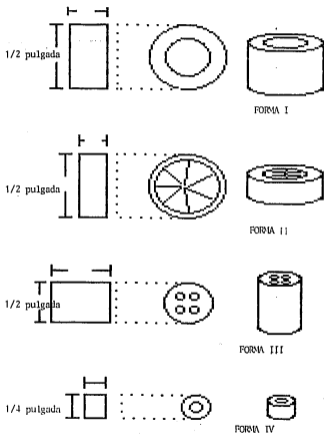


FIGURA (5.1) ESTRUCTURAS DE ALUMINA (PELLETS) UTILIZADAS INP (1988)

TABLA 5.1

CARACTERISTICAS FISICAS DE LOS SOPORTES
UTILIZADOS ALUMINA ALFA-GAMMA

Forma	Area Sup. m ² /g	Vol. Poro g/cm ³	Densidad g/cm ³	Resistencia Mecánica kg	Atrición %
I	4	0.2	0.8	720	0.03
II	2	0.05	0.8	700	0.03
III	5	0.24	0.6	800	0.02
IV	5	0.25	0.75	450	1.00

Los métodos utilizados en la evaluación de dichas propiedades se presentan en los apéndices.

La capacidad de absorción de cada soporte se efectuó tomando 100 g de partículas en cada caso y colocándolas en un matraz de fondo redondo y mediante una bureta se agregó agua con agitación frecuente hasta lograr un mojado total. Los resultados en este experimento mostraron los datos que a continuación se muestran:

SOPORTE	I	II	III	IV
ml/g de soporte	0.6	0.4	0.4	0.7

Esta propiedad de los materiales aunque poco porosos nos permiten obtener soluciones en donde se coloquen los elementos activos y promotores en la cantidad tal que una vez calcinados permiten dar las cualidades propias al catalizador final, después de la impregnación por mojado incipiente.

Con objeto de lograr una mejoría en la capacidad de absorción se sometieron los materiales a un tratamiento con soluciones de ácido clorhídrico de diferentes concentraciones --

desde 10% en volumen hasta soluciones concentradas del mismo. El tratamiento consistió en colocar el sólido en estudio en un volumen de líquido con relación (1:5) líquido-sólido y -- mantener la mezcla sin agitación y en contacto durante 24 -- horas. Después el sólido se separa y se lava perfectamente hasta la desaparición total de cloruros. Los resultados obtenidos en el tratamiento con ácido clorhídrico se muestran en la siguiente tabla:

TAHLA 5.2

Forma	Absorción Normal por gramo de soporte.	Absorción 1 por gramo de soporte	Absorción 2 por gramo de soporte	Absorción 3 por gramo de soporte	Absorción 4 por gramo de soporte
I	0.6	0.66	0.66	0.76	0.8
II	0.4	0.53	0.6	0.6	0.66
III	0.4	0.6	0.60	0.70	0.73
IV	0.7	0.73	0.83	0.83	0.86

Absorción 1: Se tratan las partículas con solución de HCl - al 10% en volumen durante 48 horas y se secan a 120°C. Se lavan con agua.

Absorción 2: Se trata con HCl al 25%, en volumen, durante - 48 horas y se secan a 120°C. Se lavan con - - agua.

Absorción 3: Se trata con HCl al 50% durante 48 horas y se secan a 120°C. Se lavan.

Absorción 4: Se trata con HCl concentrado durante 48 horas y se secan a 120°C. Se lavan.

Se puede observar que aun en concentraciones muy drásticas - la mejoría en la absorción es muy poca. Se esperaba que - - hubiera algún cambio en la estructura del soporte pero aparentemente este cambio no es muy apreciable. Se decidió no realizar ningún tratamiento ya que éste podría encarecer al final el costo del catalizador por un cambio poco significativo.

En base a las pruebas realizadas, se observó que la mejor y más costeable de las formas geométricas para soporte de los catalizadores era la forma IV, pero como es la que tiene un mayor porcentaje de pérdidas por atrición, se decidió utilizar una mezcla 50/50 en peso de las formas I y IV. (Anillos rashig de $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ de pulgada de diámetro externo).

5.1.2 Fase activa.

Una vez elegido el tipo de soporte, se estudiaron los óxidos metálicos con más uso y aplicación para la conversión de - - hidrocarburos, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno en compuestos menos tóxicos de acuerdo a la tabla (3.1). De dicha tabla se decidió utilizar tripletas de óxidos metálicos para lograr una mayor estabilidad del catalizador y para contar en el mismo sistema con catalizadores tanto para oxidación como para reducción.

Los sistemas que se prepararon fueron los siguientes:

SISTEMA	COMPONENTES (OXIDOS)
IMI	Cr-Cu-Ni cromo-cobre-níquel
IMII	V-Cu-Ni vanadio-cobre-níquel
IMIII	Mo-Cu-Ni molibdeno-cobre-níquel
IMIV	Cr-Fe-Ni cromo-hierro-níquel
IMV	Cr-Cu-Fe cromo-cobre-níquel

La función catalítica más importante puede ser efectuada por los dos primeros metales que al estar en parejas son más estables y pueden tener una acción sinérgica en las reacciones químicas. La adición de níquel está basada en el hecho de que este elemento tiene una extraordinaria capacidad hidrogenadora y reductora ya que se ha utilizado en una gran variedad de catalizadores como son los de dehidrosulfuración, además de poseer una alta resistencia a los venenos. Los sistemas señalados fueron preparados disolviendo sales de los elementos citados en agua o soluciones alcalinas o ácidas conservando un volumen tal que una vez que se impregnara el soporte no quedaran residuos superficiales que formaran cúmulos metálicos poco activos que encarecerían el producto final.

Cabe señalar que lograr la estabilización de las soluciones no es fácil, ya que las sales de estos metales en solución, y sobre todo cuando se encuentran combinados, tienden a formar suspensiones coloidales que no son adecuadas ya que el tamaño de partícula es muy grande y no puede penetrar en forma adecuada al soporte, formándose gránulos en la superficie. A continuación se señalan las sales utilizadas y las proporciones de metales en cada caso, aclarando que estas soluciones deben coexistir estables a temperatura ambiente en períodos superiores a 48 horas, de lo contrario deben volverse a preparar.

TABLA 5.3

PREPARACION DE LOS SISTEMAS CATALITICOS

SISTEMA	COMPONENTE (%)	SALES UTILIZADAS	MEDIO	DENSIDAD	
IMI	Cr-	5	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	acuoso pH = 2	1.206
	Cu-	2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	Ni-	2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
IMII	V-	2	V_2O_5	acuoso pH = 1	1.225
	Cu-	3	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	Ni-	1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
IMIII	Mo-	8	MoO_3	acuoso pH = 9	1.204
	Cu	2	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
	Ni-	2	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
IMIV	Cr-	5	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	acuoso pH = 2	1.192
	Fe-	2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		
	Ni	1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		
IMV	Cr-	5	$\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	acuoso pH = 2	1.198
	Cu-	2	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
	Fe-	1	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		

Los sistemas IMI, IMIV e IMV se obtuvieron en medio acuoso con buena estabilidad a temperatura ambiente. El sistema IMII requirió la adición de H_2SO_4 (20% en volumen) y el sistema IMIII se preparó en una solución amoniacal al 70% de NH_4OH .

Una vez establecidas las cantidades a depositar, así como los componentes y el soporte a utilizar, se procedió a la im

pregnación por el método de mojado incipiente que se basa en la capacidad de absorción del soporte seleccionado.

La impregnación se realizó introduciendo los pellets del soporte en las soluciones preparadas durante 10 horas con agitación frecuente para lograr homogeneización en la impregnación. El material impregnado se secó a 110°C por espacio de 4 horas en una estufa, para posteriormente someterlo a calcinación en una mufla a 450°C por espacio de 3 horas con lo que se logra transformar las sales depositadas en sus correspondientes óxidos.

Una vez calcinados se realizaron análisis químicos de los metales, determinación de área superficial, volumen de poro, y resistencia mecánica. Los resultados se resumen en la tabla (5.4).

Los catalizadores enlistados fueron caracterizados en cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, la determinación de metales presentes se realizó por el método de absorción atómica empleando la lámpara adecuada para cada elemento en particular utilizando un equipo Perkin Elmer modelo 760. Las propiedades físicas se evaluaron con los mismos métodos utilizados para el soporte y se encuentran en los apéndices.

Puede observarse que las propiedades físicas del soporte no sufrieron cambios apreciables al añadirse la fase activa.

TABLA (5.4) CARACTERISTICAS FISICAS Y QUIMICAS DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS

SOPORTE: ANILLOS RASHING 1/2 pulgada de diámetro.

SISTEMA	COMPOSICION (%)						AREA SUP (m ² /g)	VOL. PORO cm ³ /g	DENSIDAD g/cm ³	RESISTENCIA Kg
	Cr	Cu	Ni	V	Mo	Fe				
IMI	4.4	1.7	1.05				3.8	0.21	0.81	720
IMII		2.3	1.0	1.2			3.2	0.20	0.8	712
IMIII		1.7	1.3		5.3		3.6	0.21	0.8	710
IMIV	4.0		0.8			1.3	3.8	0.21	0.81	715
IMV	3.9	1.7				0.8	3.4	0.22	0.82	715

SOPORTE: ANILLOS RASHING 1/2 pulgada de diámetro.

SISTEMA	COMPOSICION (%)						AREA SUP (m ² /g)	VOL. PORO cm ³ /g	DENSIDAD g/cm ³	RESISTENCIA Kg
	Cr	Cu	Ni	V	Mo	Fe				
IMI	4.7	1.8	1.2				5.1	0.21	0.76	450
IMII		2.7	1.2	1.8			4.7	0.2	0.75	445
IMIII		2.0	1.6		6.5		5.0	0.21	0.76	460
IMIV	4.9		0.9			1.9	4.85	0.21	0.77	450
IMV	4.9	2.0				0.9	4.8	0.22	0.76	450

Para ambos tipos de soporte:

Plomo (Pb) ppm : menor de 0,5

Azufre (S) % en peso: menor de 0,01

5.2 CARACTERIZACION DE LA GASOLINA MEXICANA NOVA PLUS

Con la finalidad de conocer en que condiciones reales trabajarán — los catalizadores preparados, se efectuó la caracterización de la gasolina NOVA PLUS.

Esta caracterización además de proporcionar información sobre el — combustible utilizado en los automóviles, sirve para verificar la — presencia de venenos potenciales que puedan existir en el combustible, así como para determinar el tipo de hidrocarburos presentes y poder correlacionar los resultados que se obtengan en la evaluación de los catalizadores.

5.2.1 Resultados.

En las tablas (5.6), (5.7) y (5.8) se presentan los resultados de los análisis de caracterización de la gasolina.

Para la realización de este análisis se llevo a cabo un muestreeo en diversas gasolinerfas de la zona norte de la ciudad de México.

De acuerdo a los análisis efectuados, puede observars que — exceptuando al plomo, la presencia de los demás metales es — poco significativa.

Puede observarse también que la mayoría de los hidrocarburos presentes en la gasolina son de tipo paraffnico, los cuales son los más difíciles de convertir por los catalizadores de oxidación.

En base a la tabla (5.8) se tiene que la presencia de azufre que es un veneno importante, tiene una concentración 4.5 veces más alta en comparación con el contenido en gasolinas extranjeras (0.04% en USA).

TABLA 5.6 CARACTERIZACION DE LA GASOLINA NOVA PLUS

CONTENIDO DE METALES
(mg/l)

METAL

Cadmio	menor de 0.02
Cobalto	menor de 0.02
Cromo	menor de 0.02
Cobre	0.02
Hierro	0.19
Molibdeno	menor de 0.5
Manganeso	menor de 0.02
Niquel	0.02
Plomo	32.50
Vanadio	0.1
Zinc	menor de 0.02

TABLA 5.7 CARACTERIZACION DE LA GASOLINA NOVA PLUS

ANALISIS CROMATOGRAFICO

COMPUESTO	%
Parafinas	65.3
Olefinas	8.8
Naftas	10.0
Aromáticos	15.1

TABLA 5.8 CARACTERIZACION DE LA GASOLINA NOVA PLUS

Temperatura inicial de ebullición	39.3°C
Temperatura final de ebullición	225.6°C
Temperatura de destilación del 10%	55.6°C
Temperatura de destilación del 50%	97.7°C
Temperatura de destilación del 95%	190.5°C
Presión de vapor	$3.04 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2$
Indice de octano	80.8
% en peso de azufre	0.18

5.3 EVALUACION DE LAS FORMULACIONES A NIVEL LABORATORIO

Una vez preparados los sistemas catalíticos, se procedió a la evaluación de su actividad. Para ello se utilizó un pequeño tren catalítico para simular las condiciones de conversión de los gases de escape en los catalizadores preparados.

La simulación de los gases de escape ha sido evaluada por Otto y Dalla (1978) utilizando un microreactor con análisis continuo de gases. Este sistema de evaluación ofrece una mayor reproducibilidad y control de condiciones que las pruebas de banco.

Las partes principales del sistema de microreactor son:

- Saturador y condensador para la obtención de hidrocarburos y vapor de agua.
- Baño para control de temperatura del saturador y el condensador a 25°C.
- Tanque de monóxido de carbono y línea de aire.
- Burbujómetro para medir el gasto.
- Horno de precalentamiento de gases.
- Control de temperatura para el horno.
- Una red con microreactor de vidrio cubierto con material aislante (asbesto).
- Calentador y controlador de temperatura para el reactor.
- Cromatógrafo para el análisis de gases.
- Graficador.

En las figuras (5.2) y (5.3) se muestra el diagrama de la microplanta en el cual pueden apreciarse los distintos componentes.

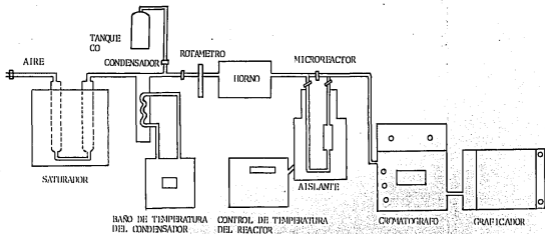


FIGURA (5.2) DIAGRAMA DEL TREN CATALITICO PARA LA EVALUACION DE CATALIZADORES A NIVEL LABORATORIO. IMP (1988)

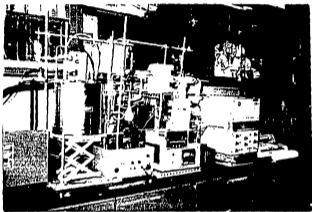


FIGURA (5.3) TREN CATALITICO PARA LA EVALUACION DE CATALIZADORES
A NIVEL LABORATORIO. INP (1988)

Para efectuar la evaluación se coloca un gramo de catalizador triturado en el pequeño reactor tubular, el reactor es calentado eléctricamente y los gases que penetran en el lecho catalítico han sido calentados en el horno.

La temperatura es detectada por medio de termopares. El tiempo de residencia puede ser variado por medio del gasto, sin embargo está limitada su variación por el tamaño del reactor y por el grado de canalización.

Se alimentó una mezcla de gases de: monóxido de carbono, aire y -- hexano. El análisis de gases se efectuó en un cromatógrafo Gow Mac 550 con detector de conductividad térmica utilizando una columna de cuatro metros con PORAPAQ Q. El gas de arrastre utilizado fué -- helio. Al inicio se inyectaron cantidades conocidas de hexano puro y monóxido de carbono puro para determinar los tiempos de retención obteniéndose los siguientes resultados en el graficador.

COMPUESTO	TIEMPO DE RESIDENCIA
Oxígeno	1.6 min
Nitrógeno	1.72 min
Hexano	7.5 min
Monóxido de carbono	1.52 min

La operación se realizó varias veces anotando el área de los picos graficados que posteriormente sirvieron para calcular los factores de peso.

Una vez conocidos los tiempos de retención, se prosiguió a efectuar el análisis de la composición de la mezcla alimentada. Para ello se utilizó un by-pass en la instalación para desviar la mezcla al cromatógrafo sin pasar por el reactor. En el apéndice (VII.6) se presentan algunas características del análisis cromatográfico y la forma de efectuar los cálculos.

Posteriormente se realizaron las pruebas variando la temperatura entre 300 y 550°C y se evaluó la conversión. Cabe aclarar que hubiera sido deseable aumentar más la temperatura de reacción, pero el material del microreactor de vidrio podía sufrir daños a temperaturas más altas, por lo que no se efectuaron pruebas a temperaturas más altas.

5.3.1 Resultados en la evaluación del microreactor

En la tabla (5.9) se muestran los resultados de la evaluación de los sistemas catalíticos.

TABLA 5.9 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE MICROREACTOR

SISTEMA/TEMPERATURA	% CONVERSION HC						
	250	300	350	400	450	500	550
IMI (Cr-Cu-Ni)	0	8	18	30	48	64	76
IMII (V-Cu-Ni)	0	6	25	36	58	70	78
IMIII (Mo-Cu-Ni)	0	7	21	31	46	64	72
IMIV (Cr-Fe-Ni)	0	4	12	20	28	34	40
IMV (Cr-Cu-Ni)	0	7	15	27	31	37	46

TABLA 5.10 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE MICROPLANTA

SISTEMA/TEMPERATURA	% CONVERSION CO						
	250	300	350	400	450	500	550
IMI (Cr-Cu-Ni)	0	5	14	29	41	54	68
MII (V-Cu-Ni)	0	7	21	36	50	68	82
MIII (Mo-Cu-Ni)	0	3	18	30	48	56	69
MIV (Cr-Fe-Ni)	0	4	17	27	34	42	51
MV (Cr-Cu-Fe)	0	6	18	30	35	47	56

De los resultados obtenidos puede decirse que al incrementarse la temperatura de los gases se incrementa la conversión, y efectuando una extrapolación de los resultados, puede suponerse que a temperaturas entre los 650 y 700°C se tenga una mayor conversión, al menos en los tres primeros sistemas. Desgraciadamente por la limitación del material del reactor no fue posible comprobarlo.

Observando los valores obtenidos se concluyó que los dos últimos sistemas daban poca conversión a las temperaturas evaluadas por lo que fueron suprimidos para la siguiente etapa.

El catalizador que mejor conversión tuvo para los hidrocarburos fue el IMII, así como para la conversión de CO.

Los sistemas IMI y IMIII dan resultados muy similares, observándose que tienen un poco de mayor actividad en la conversión de HC.

Por último, se realizó una prueba con el sistema IMII para observar la desactivación del catalizador al funcionar en condiciones prolongadas de trabajo.

En la figura (5.4) se muestra como el catalizador se desactiva el primer día después de 10 horas de trabajo. Durante la noche con la influencia del aire que se difunde por el catalizador se reactiva a su primer nivel de actividad. El segundo día se tiene el mismo resultado.

Al adicionar un 1% en volumen de oxígeno a la mezcla de gases se observa que no hay desactivación.

Lo anterior parece corresponder con el mecanismo cinético de absorción adyacente de oxígeno y monóxido de carbono para la conversión, ya que cuando el catalizador se satura de CO, no permite la adsorción del O₂ sobre la superficie del catalizador para que se lleve a

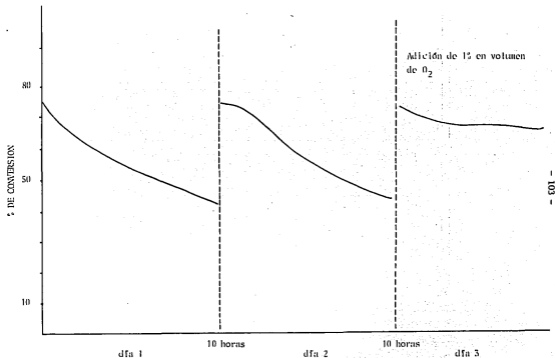


FIGURA (5.4) DESACTIVACION DEL REACTOR CATALITICO EN CONDICIONES SEVERAS DE TRABAJO A NIVEL MICROPLANTA. IJVA (1988)

cabo la reacción, por ello al agregar un poco de oxígeno el equilibrio en la mezcla vuelve a darse sobre la superficie del catalizador.

5.4 DISEÑO DE LA ESTRUCTURA METALICA

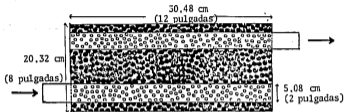
Una vez seleccionados los sistemas catalíticos que se utilizarían en las pruebas de banco, se prepararon lotes de 3 kg utilizando mezclas de anillos rashing de $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro en proporción 50/50 de los sistemas IMI, IMII e IMIII. Los pellets fueron colocados en una estructura de lámina de $\frac{1}{16}$ de pulgada de acero inoxidable 316, como la descrita en la figura (5.4) en donde se aprecia la colocación del material catalítico, el volumen del convertidor fue de tres litros para cada caso.

La figura (5.5) muestra dos tubos perforados indiscriminadamente dentro de la estructura con perforaciones de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro, con ello se pretende forzar el paso del gas a través del lecho catalítico y su expulsión por el otro tubo perforado. Las medidas de la coraza, tapas y tubos se señalan en la figura (5.6).

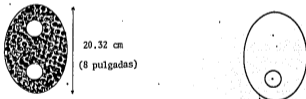
Con objeto de no tener fugas durante la evaluación, las tapas fueron engargoladas y selladas con soldadura, así como los tubos unidos a la estructura. Figura (5.7). En cada uno de los tres prototipos preparados y perfectamente soldados se determinó la caída de presión por el método diferencial, encontrándose que ésta no fue mayor de 0.3 kg/cm^2 en el mayor de los casos, con lo cual se garantizó que no se ocasionaría problemas adicionales de operación al auto móvil.

5.5 EVALUACION EN MOTOR DE BANCO

Para la evaluación de los sistemas catalíticos se utilizó un motor de banco marca Volkswagen de cuatro cilindros. Figura (5.8) y (5.9)



a)



b)

FIGURA (5.5) CONVERTIDOR CATALITICO. a) CORTE LONGITUDINAL.
b) CORTE TRANSVERSAL. IMP (1988)

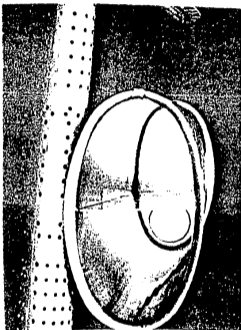


FIGURA (5.6) ESTRUCTURA METALICA DEL CONVERTIDOR CATALITICO
DIP (1988)

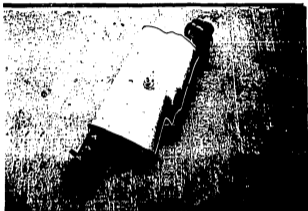


FIGURA (5.7) CONVERTIDOR CATALITICO SELLADO Y EMPACADO



FIGURA (5.8) PRUEBAS EN MOTOR DE BANCO
IMP (1988)

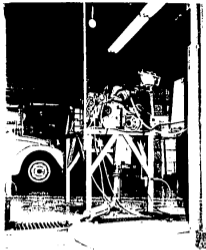


FIGURA 15.9: PRUEBAS EN MOTOR DE BAZZO (IMP 1988)

Se determinó el perfil de temperaturas desde el motor hasta la salida de los gases de escape a una velocidad angular de 2500 RPM. Se midió el efecto de la velocidad angular en la temperatura del convertidor y la relación del gasto de acuerdo a la velocidad angular, determinándose los tiempos de residencia.

Se realizaron pruebas repetidas durante 12 horas para cada sistema de acuerdo al programa siguiente:

- Verificación de especificaciones del motor cada 1/2 hora.
- Calentamiento de 8-10 horas (a W = RALENTI - 2000 RPM)
- Estabilización 15 min (2200 RPM)
- Funcionamiento del motor en su ciclo operativo, variando las velocidades angulares entre Ralenti y 4000 RPM, tomando la muestra cada 1/2 hora, durante 12 horas con un mofle convencional y después con un convertidor catalítico.

La estación de datos previamente establece una frecuencia en la toma de muestra de 1/2 hora debido a que el temporizador abre un solenoide la primera 1/2 hora y el otro solenoide en la siguiente, de manera que se puedan determinar simultáneamente las concentraciones de CO, HC y NOx almacenándose estos datos en el registrador de 15 canales y grabándose en la impresora las concentraciones puntuales de los contaminantes mencionados. Las muestras son analizadas automáticamente por un equipo computarizado integrado con el equipo de quimiluminiscencia para la determinación de NOx y un infrarojo para la determinación de CO y HC. Figura (5.10) y (5.11). Cada mezcla catalítica fue probado durante tres semanas seguidas.

Para efectos de comparación de las velocidades angulares en relación al manejo de un vehículo, se tiene:

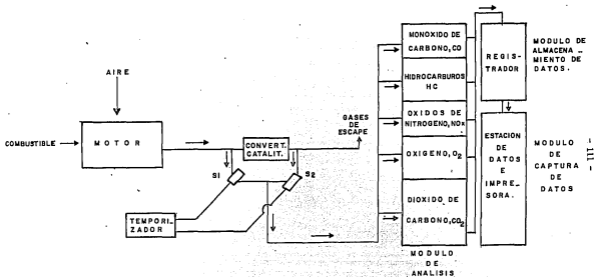


FIGURA (5.10) SISTEMA DE COMPUTO INTEGRADO PARA EL ANALISIS DE GASES DE ESCAPE
IMP (1988)

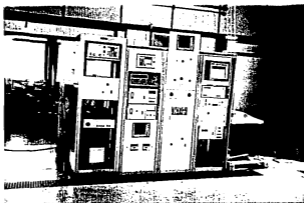


FIGURA (5.11) EQUIPO ANALIZADOR DE GASES
IMP (1988)

Velocidad angular

800-1200 RPM	Ralenti (motor encendido)
2000-2400 RPM	Crucero (nivel medio de velocidad)
2400-4500 RPM	Acelerado (nivel alto de velocidad)

5.5.1 Resultado de las evaluaciones en motor de banco.

El análisis de perfil de temperaturas mostró los resultados que se presentan en la figura (5.12).

En la figura (5.13) se muestra la variación de la temperatura en el convertidor catalítico con la velocidad angular.

Se colocaron termopares a la entrada, en el centro y a la salida del convertidor. Se observa que a medida que aumenta la velocidad angular, la temperatura también se incrementa.

La relación del gasto con la velocidad se muestra en la figura (5.14) en la que se aprecia también el aumento continuo del gasto al incrementarse la velocidad. Con estos datos se calculó los tiempos de residencia. La gráfica de los tiempos de residencia en función con la temperatura se presenta en la figura (5.15).

Los resultados en cuanto a los porcentajes de conversión en función a la velocidad angular, la temperatura y el tiempo de residencia se presentan en las figuras (5.16) a (5.24).

De la gráfica se observa que la mayor conversión de hidrocarburos y de monóxido de carbono se obtuvieron con el sistema IMI (Cr-Cu-Ni).

Las conversiones más altas aparecen en la velocidad angular

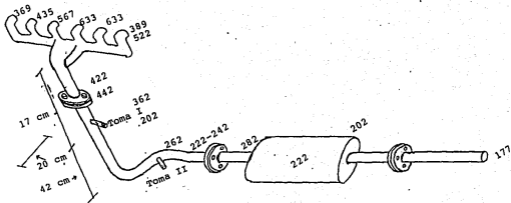


FIGURA (5.12) PERFIL DE TEMPERATURAS EN PRUEBAS DE MOTOR DE BANCO (°C)
 INP 1988

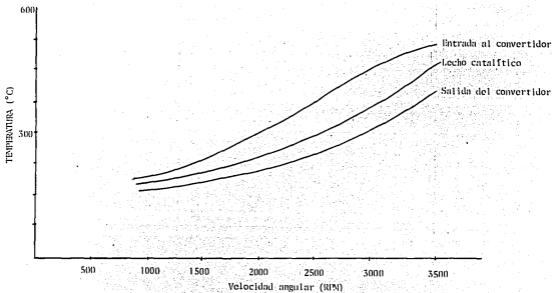


FIGURA (5.13) VARIACION DE LA TEMPERATURA CON LA VELOCIDAD ANGULAR
(IMP 1988)

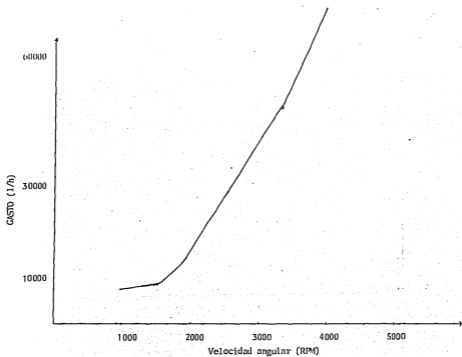


FIGURA (5.14) VARIACION DEL GASTO EN FUNCION DE LA VELOCIDAD ANGULAR

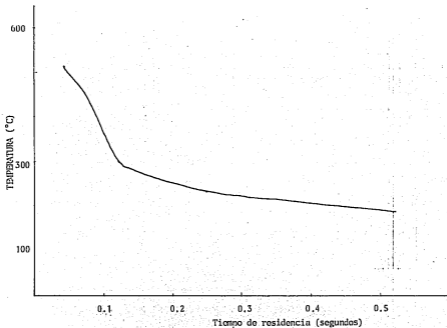


FIGURA (5.15) VARIACION DE LA TEMPERATURA CON EL TIEMPO DE RESIDENCIA

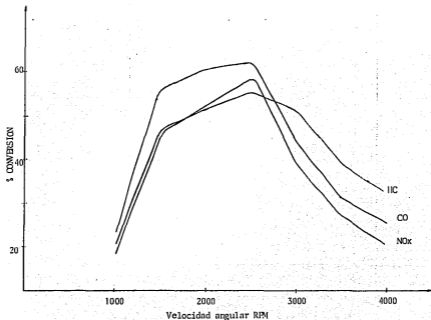


FIGURA (5.16) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR INTI EN RELACION A LA VELOCIDAD ANGULAR

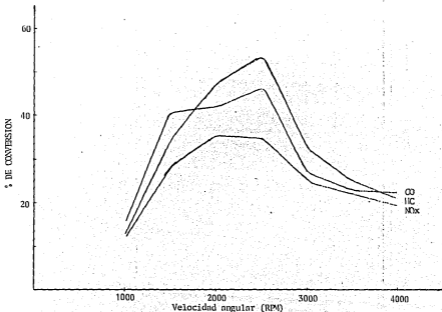


FIGURA (5.17) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMIT EN RELACION A LA VELOCIDAD ANGULAR

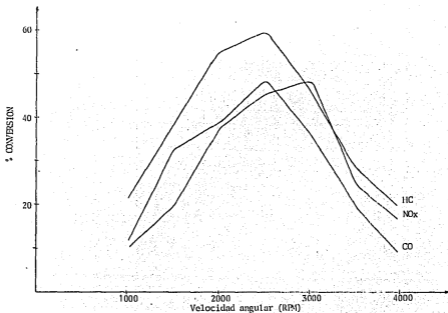


FIGURA (5.18) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMIII EN RELACION A LA VELOCIDAD ANGULAR

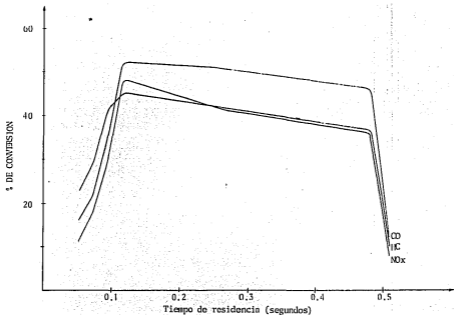


FIGURA (5.19). ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMI EN FUNCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA.

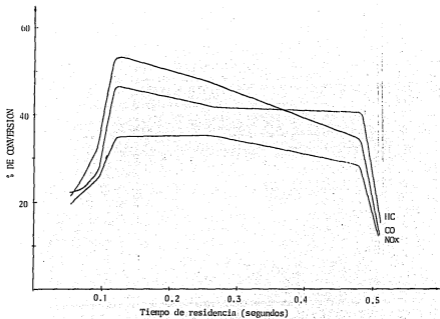


FIGURA (5.20) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMIT EN FUNCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

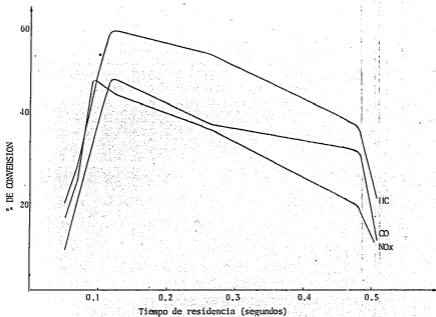


FIGURA (5.21) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMIII EN FUNCION DEL TIEMPO DE RESIDENCIA

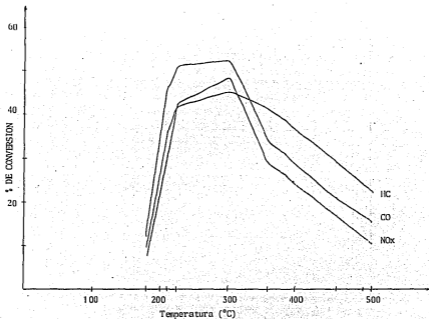


FIGURA (5.22) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMI EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

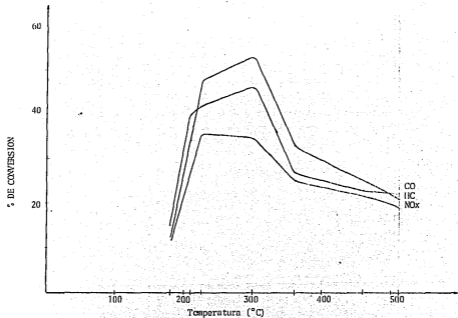


FIGURA (5.28) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR IMII EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

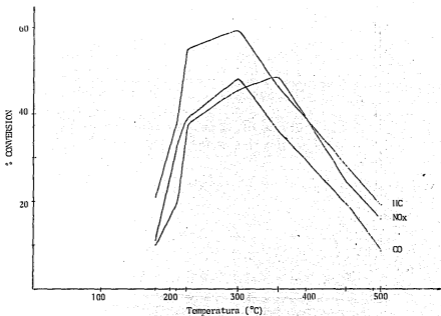


FIGURA (5.24) ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR INITI EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

de 1500 a 2500 RPM o sea, a velocidad de crucero, en la cual la relación aire/combustible es cercana a la estequiométrica.

En cuanto a la variación de la conversión respecto a la temperatura, es muy baja al principio debido a que la temperatura, del lecho catalítico es muy baja, la máxima conversión aparece alrededor de los 300°C para los tres sistemas. Se observa que al aumentar la temperatura, la conversión disminuye lo cual aparentemente se contradice con los resultados obtenidos en microplanta sin embargo en las pruebas a nivel laboratorio el gastos se mantuvo constante al variar la temperatura y en la prueba de banco el aumento de temperatura es consecuencia de revolucionar más el motor y la entrada de la mezcla de gases es muy rica en combustible alejándose mucho de la ventana estequiométrica óptima de conversión. -- (figura 3.1).

Finalmente, en las gráficas de tiempo de residencia, se aprecia que a tiempos muy cortos hay una conversión pobre ya que los gases no están suficientemente en contacto con el catalizador, lo cual sucede cuando el motor está muy acelerado y la mezcla es rica en combustible. Hay un máximo en el tiempo de 0.6 segundos para los tres convertidores, disminuyendo al aumentar el tiempo. Esto último es debido a que, aunque el tiempo de residencia sea alto, la temperatura del lecho catalítico es de alrededor de 200°C con lo que se tiene una pobre conversión.

En todos los sistemas se observa que en condiciones estequiométricas de relación aire/combustible, se tienen las mayores conversiones y que para aumentar los intervalos de trabajo del catalizador es necesario, por un lado, lograr que a bajas velocidades se alcancen las temperaturas de conversión,-

y que a altas velocidades se logre mantener la relación estequiométrica de aire/combustible.

5.6 RESULTADOS EN PRUEBAS DE FLOTILLA

Como se mencionó anteriormente, el desarrollo de esta etapa quedó limitado por carecer del equipo de evaluación C.V.S. según la norma oficial DGN-AA-11-1978. Sin embargo, fue posible realizar algunas pruebas en una camioneta Ford de 8 cilindros modelo 1987.

Primero se determinó la variación de la temperatura desde la salida del múltiple de escape hasta la salida de los gases de escape por un mofle convencional.

En la figura (5.25) se muestran los resultados obtenidos para dicha prueba. Puede observarse que para tener una temperatura adecuada de trabajo cerca de los 400°C la distancia no debe ser mayor de 60 cm de la salida del múltiple de escape.

El convertidor fue colocado en el lugar en que se encontraba el mofle convencional y se midieron las emisiones con y sin el convertidor catalítico. En la tabla (5.11) se muestran los resultados obtenidos al realizar las pruebas C.V.S. en la camioneta Ford a la que se le colocó un convertidor con el sistema catalítico IMII. En el apéndice (VIII.6) se describe la prueba CVS.

TABLA 5.11 EVALUACION DE LA REDUCCION DE EMISIONES
EN CAMIONETA FORD 1987 CON CATALIZADOR IMII.

Kilometraje	CO	HC	NOx
23431	13.8	25.5	16.6
24431	26.8	25.5	17
25249	20.0	26.8	14
27000	28.8	26.2	14

Se piensa que los bajos valores de conversión se deben a que el convertidor se encontraba aproximadamente a 1.5 m de la salida de los gases del múltiple de escape, de acuerdo a los resultados de la figura (5.25) observamos que no se alcanzan las temperaturas requeridas para una buena conversión, por lo que para incrementar la eficiencia en la conversión el convertidor deberá colocarse más cerca del múltiple de escape.

Se realizaron también pruebas para determinar el envejecimiento del catalizador IMI a los 10 000 km. Se efectuó un análisis para determinar los contenidos de metales y de los contaminantes que pudieran haberse depositado por el método de absorción atómica. En la tabla (5.12) se presentan los resultados.

TABLA 5.12 ANALISIS DEL CATALIZADOR IMI USADO

Componente	% en peso 1/2 pulgada	% en peso 1/4 pulgada
vanadio	1.1	1.8
cobre	2.0	2.2
níquel	0.7	0.9
plomo	1.8	1.3
azufre	0.4	0.33
fósforo	0.05	0.04

De los resultados se aprecia que no hubo pérdida significativa de los materiales activos por lo que puede decirse que a los 10 000 km aun no hay pérdida de actividad por ese motivo.

La concentración del plomo y el níquel resultó un poco alta y al observar el catalizador se aprecia que se encuentra muy sucio.

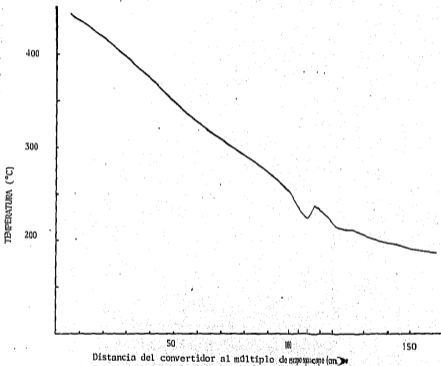


FIGURA (5.25) EFECTO DE LA DISTANCIA DE COLOCACION DEL CONVERTIDOR CATALITICO EN LA TEMPERATURA DEL MEDIO CATALITICO DNP (1988)

4. CONCLUSIONES.

- La disposición de la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología, referente a la aplicación de normas para la emisión de contaminantes tóxicos (CO y HC) por vehículos automotores a partir de junio de 1988, hace indispensable el desarrollo de tecnología mexicana para la construcción de convertidores catalíticos; ya que para lograr el cumplimiento de dichas normas, el único equipo que en otros países ha logrado la reducción de contaminantes requerida, sin cambiar a otros tipos de combustibles, es el convertidor catalítico.
- En la primera etapa de selección del soporte, se decidió que la mejor forma para soportar el catalizador tomando en cuenta los requerimientos y el costo, son los pellets de alúmina combinada (alfa-gamma) en forma de anillos rashig de $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro externo.
- Los sistemas catalíticos que a nivel pruebas de laboratorio dieron los mejores resultados fueron los de Cr-Cu-Ni, V-Cu-Ni. Esta combinación de tripletas da una mayor estabilidad al catalizador, siendo que los dos primeros metales operan básicamente para la oxidación mientras que el níquel es el principal metal reductor.
- Los resultados de conversión de los gases de CO y HC fueron muy satisfactorios a nivel microplanta dando un porcentaje de conversión alrededor de un 70% para ambos gases; a nivel motor de banco las conversiones fueron menores debido a que no es posible controlar las condiciones de temperatura, flujo y tiempos de residencia como a nivel laboratorio.
- Las pruebas en motor de banco presentaron los mejores resultados con conversiones de aproximadamente el 50% para las emisiones de CO y HC y del 40% para las de NOx en velocidades angulares de - -

1500 a 2500 RPM (velocidad de crucero), donde se tiene una relación aire-combustible estequiométrica, a dicha velocidad se alcanza la temperatura de 300°C y un tiempo de residencia de 0.6 segundos.

- La ventana de conversión de las tres emisiones no es muy ancha debido a que a bajas velocidades, el lecho catalítico no alcanza la temperatura óptima de conversión; por lo que debe evitarse lo más posible la disipación rápida del calor. En operaciones a velocidades altas disminuye el porcentaje de conversión ya que hay mucha riqueza de combustible en la mezcla y se requiere más oxígeno para la combustión.
- La conversión de hidrocarburos es particularmente importante, ya que de acuerdo a la caracterización realizada de la gasolina NOVA PLUS se tiene que aproximadamente un 35% del combustible corresponde a compuestos aromáticos, naftas y olefinas que son las sustancias que ocasionan mayor deterioro a la salud por ser cancerígenas o por ser precursoras del smog fotoquímico. Los catalizadores de oxidación convierten prioritariamente a este tipo de compuestos por lo que aunque la conversión no sea muy alta, se logra la eliminación de los hidrocarburos más dañinos. Para convertir el resto de los hidrocarburos parafínicos se requerirá una mayor actividad del catalizador o alcanzar mayores temperaturas. Una tercera opción es la producción de gasolinas con contenidos bajos de compuestos parafínicos que son difíciles de controlar con el convertidor catalítico.
- Se logró desarrollar un convertidor catalítico capaz de efectuar conversiones del 50% a velocidad de crucero de los principales contaminantes vehiculares, utilizando en su mayoría materias primas nacionales, de bajo costo y tecnología mexicana.

RECOMENDACIONES.

Para mejorar la actividad catalítica de los prototipos evaluados, se recomiendan las siguientes acciones para una segunda etapa del proyecto.

- Aumentar la cantidad de metales activos sobre el soporte, con la finalidad de obtener mayores conversiones, sobre todo para el caso de hidrocarburos parafínicos.
- Cubrir el convertidor catalítico con un material aislante que evite la rápida disipación del calor y permita alcanzar en pocos segundos temperaturas para una mejor conversión de las emisiones.
- Añadir un dispositivo para el control de la relación aire/combustible para que en ciclos de aceleración pueda alcanzarse relaciones estequiométricas y obtener conversiones similares a las obtenidas a velocidad de crucero.
- Para el mejor funcionamiento del convertidor catalítico y la disminución de emisiones, es importante realizar acciones simultáneas para el control de emisiones como afinar los automóviles, equipar los autos con encendido electrónico y efectuar un mantenimiento frecuente.
- Realizar un estudio diseñado estadísticamente con una flotilla de vehículos simulando el ciclo de manejo con dinamómetro.

BIBLIOGRAFIA

1. Agnew W.,
"Future emission controlled spark ignition engines and their fuels".
General Motors Research Laboratories, (1975).
2. Altshuller A. (1972).
"Effects of reduced use of lead in gasoline on vehicle
emissions and photochemical reactivity".
EPA. February. U.S.A.
3. Arias, P., (1972)
"Manual de automóviles";
39 Ed., pp 145-177.
4. Black, F. y High, L., (1980),
"Composition of automobile evaporative and
tailpipe hydrocarbon emissions",
Journal of the air pollution control association. Vol. 30, Nº 11.
5. Bravo, H. et al (1987),
"La contaminación del aire en México",
Universo Veintiuno, México.
- 5'. Bravo, H. et al (1988).
"Efecto del cambio en la formulación de gasolina sobre los
niveles en la atmósfera de plomo y ozono en la Ciudad de México",
VI Congreso SMISA, A.C. Queretaro, Agosto 1988.
6. Bravo A.H. et al (1988),
"Incremento de la contaminación atmosférica por ozono en la Z.M.C.M"
Revista de la SMISA, A.C., Enero 1988, pp 8-13.
7. Bravo A.H. et al (1988),
"Efecto del cambio en la formulación de la gasolina sobre los
niveles en la atmósfera de plomo y ozono en la Ciudad de México",
VI Congreso SMISA, A.C. Queretaro, Agosto 1988.

8. Diario Oficial de la Federación,
6 y 7 de Junio de 1988.
9. Dwyer, F., (1972),
"Catalysis for control of automotive emissions",
Cat. Rev. Sci. Eng. V. 6 N° 2.
10. Eichens, R., (1971).
J. Phys Chem. V., 60 N° 194.
11. EPA (Environmental Protection Agency), (1974),
Consultant report of the Committee on motor vehicle emissions on an
evaluation of catalytic converters for control of automobile
exhaust pollutants, Washington.
- 11'. EPA (Environmental Protection Agency) (1973).
Report from Fuels Combustion Research group,
Bartlesville, Oklahoma.
12. Gates, B., Katzer, J., y Switig C., (1977),
"Chemistry of catalytic process",
Mc Graw Hill.
13. González G.R. (1987).
Situación actual de la contaminación atmosférica en la ZMCM,
Seminario Internacional
"La Experiencia Japonesa en Materia de Protección y Mejoramiento
Ambiental", Noviembre 1987.
14. Hightower, J., (1976),
"Preparation of catalysts",
Ed. Delmon, Amsterdam, pp 625-650.
15. Hightower, J. (1979),
"The uses of heterogeneous catalyst",
Cat. Meet. Junio 4-8.

16. Ishihara, T., (1982),
"The automobile industry and environment",
Nissan Motor Company.
17. Instituto Mexicano del Petróleo, (1986),
Análisis de gasolinas mexicanas.
18. Jagel, K. y Lehman, G., (1978),
"Application of catalytic converters for exhaust emissions
control of gaseous and liquid fueled engines",
ASTM STP 525, American Society for testing materials, pp 79-91.
19. Jáuregui, E. (1988).
El deterioro de la calidad del aire en el Valle de México,
período 1940-1987.
VI Congreso SMISA, A.C. Querétaro, Agosto 1988.
20. Jenkins, J. et al, (1973),
"The catalytic reduction of nitric oxide in
automobile exhaust gases, Atmospheric Environment.
pp 177-186.
21. Klimish, R., (1974),
"The chemistry of degradation in automobile
emissions control catalysts, Am. Meeting of the catalysts society".
22. Klimish R. (1982),
"Chemistry of catalytic nitrogen oxide reduction in
automotive exhaust gases",
Environmental Science and Tech., Vol. 6 N° 6. pp 543-547.
23. Lacroix, R. (1976).
Metal Ceramic structures for catalytic conversion of exhaust gases.
Preparation of catalysts. Ed. Elsevier, Scientific Publishing
Company, Amsterdam, 637-649.

24. Mc Arthur D., (1982),
"NOx catalyst degradation by contaminant poisoning",
Union oil research, California.
25. Ohara, T., (1984),
"The catalytic reduction of nitric oxide over supported
rhodium and copper-nickel catalysts".
Japan Catalytic Chemical, pp 191-213.
26. Otto, K., Dalla, R. y Yuo, H. (1974),
"A laboratory method for the simulation of automobile
exhaust and studies of catalysts poisoning",
Journal of the air pollution control association, V. 24 Nº 6.
27. Prajad, R. Kennedy, L. y Ruckenstein E., (1984),
"Catalytic combustion"
Catal, Rev. Sci. Eng., V. 26, Nº 1.
28. Report of Society of automotive engineers, (1983),
"Exhaust gas condensate composition analyzed".
29. Sax, N., (1973),
"Dangerous properties of industrial materials",
Reinhold Pub, Co. 2d Ed.
30. Seinfeld, J. (1978),
"Contaminación Atmosférica",
Mc Graw Hill, Madrid.
31. SEDUE, (1986),
"Estudio del medio ambiente en México".
32. Siegler, (1982),
"La contaminación vehicular en la Ciudad de México".
33. Shelef F., (1975),
"Surface reactions and removal from auto exhaust",
Cat. Rev. Sci. Eng, V. 11, Nº 1.

34. Sorenson, S., (1974),
"Properties of LaCoO_3 as a catalyst in engine exhaust gases",
Ceramic bulletin, V. 53 N° 5.
35. Dptinht, H. y Psyyrtton F. (1978),
"Engine emissions",
pp 4-21.
36. Stern, A., (1968),
"Air Pollution",
Vol. III, pp 55-86.
37. Taylor K., (1983),
"Behavior of automobile exhaust catalysts with cycled feedstreams",
Ind. Eng. Chem. Prod. Dev. pp 45-51.
38. Turner D., (1964),
"A difussion model for an urban area",
J. of appl. Met., pp 83-91.
39. Walsh, M., (1986),
"Experience in the USA with automobile emission control",
Platinum Metals Review, V. 30 N° 3, pp 106-115.
40. Weeknan, V. (1978),
"Course notes on catalytic muffler design".
Mobil research and development Corp.
41. Wei, J. (1975),
Catalysis for Motor vehicle emissions,
Adv. Cat V N° 24, pp 57-127.

7.1 APENDICE

DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA Y VOLUMEN DE PORO

Método de la formación de monocapa. IMP. F1420, 1986.

La superficie específica se refiere al área que posee una interfase existente en un soporte. Se expresa en m^2/g . Mediante una isoterma de adsorción se determina la cantidad de gas necesaria para cubrir con una monocapa adsorbida físicamente en la superficie del sólido en estudio, se obtiene el número de moléculas adsorbidas que completan la menor capa y se determina el área específica.

El volumen específico de poro es el volumen máximo de un fluido que mediante la aplicación de presión penetra dentro del poro.

Método Bet.

Basado en el método ideado por Brunauer, Emmett y Teller, el cual es más que un método, una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción basada en un modelo propuesto por los autores mencionados.

La técnica experimental está basada en la propiedad que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de moléculas de gas en la cercanía del sólido sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una interfase entre el gas y el sólido. Este fenómeno recibe el nombre de adsorción. Cuando hay adsorción física la fuerza de adsorción es un efecto colectivo de los átomos del sólido sobre la molécula adsorbida. Esta fuerza, debido a su debilidad, permite eliminar la capa gaseosa por simple evacuación del gas.

Como se mencionó, el punto de partida es una isoterma de adsorción.

Dicha isoterma se construye variando la presión y graficandola contra el volumen adsorbido. A partir de dicha isoterma se calculan las constantes de la ecuación BET y pueden calcularse el área específica y el diámetro de poro. En la figura (7.1) se muestra el equipo para mediciones automáticas.

Método de porosimetría con mercurio.

Se basa en el cálculo de la cantidad de líquido con el que se llenan los poros de la muestra sólida bajo la acción de una compresión. La cantidad de mercurio penetrado depende de qué tipo de poros presenta el material en cuestión.

La técnica de porosimetría requiere un medio donde se genere la presión y otro que permita determinar cuanto mercurio se ha introducido en los poros del material en estudio. Es necesario también que todos los gases e impurezas se remuevan antes de iniciar la prueba, por ello es necesario un sistema de vacío. La muestra se coloca en una celda, la cual se construye de manera que no únicamente contenga la muestra sino que también permita la incorporación del sistema que mide la cantidad de mercurio que penetra en los poros. Un ejemplo del porosímetro de mercurio con las partes que lo componen se muestra en la figura (7.2).

7.2 APENDICE

METODO PARA DETERMINAR LA DENSIDAD APARENTE (1986), F1420, IMP.

Principio: Medida del volumen ocupado por una cantidad conocida de adsorbente.

Equipo: Balanza



FIGURA 7 | EQUIPO REF PARA LA DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA Y VOLUMEN DE PORO. IMP (1988)

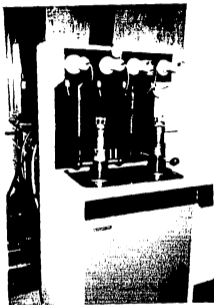


FIGURA 7.2 EQUIPO DE POROSIMETRÍA CON MERCURIO PARA LA DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA

Procedimiento:

1. Pesar una probeta de 250 ml (P_1)
2. Colocar 250 ml de adsorbente en la probeta previamente pesada y mediante golpecitos en la probeta, obtener volumen constante del adsorbente (V).
3. Pesar la probeta y su contenido (P_2)

$$\text{Cap} = \frac{P_2 - P_1}{V}$$

7.3 APENDICE

METODO PARA DETERMINAR PERDIDA DE ADSORBENTE POR ATRICION (1986), F1420 IMP.

Principio: Medida de la cantidad de finos formados por el sacudimiento uniforme del adsorbente.

Equipo: Malla metálica con abertura de 0.177 mm
(Tamiz, 177 micrones)
Sacudidor mecánico
Balanza analítica

Procedimiento:

1. Colocar 100 ± 0.05 g de material adsorbente sobre el tamiz de 177 micrones.
2. Sacudir 10 minutos
3. Pesar los finos (P_1), el material que pasó a través de la malla
4. Repetir y sacar promedio

$$\% \text{ Atrición} = \frac{P_1 \text{ o } P_2}{\text{Peso del adsorbente original}} \times 100$$

7.4 APENDICE

METODO PARA DETERMINAR RESISTENCIA MECANICA. FI420, IMP. (1986).

Principio: Medida de la carga requerida para romper una partícula de material.

Equipo: Compresómetro

Procedimiento:

1. Seleccionar 25 piezas de material del mismo tamaño. Si la forma es extruída, deberán formarse tres grupos de 25 piezas de diferente longitud.
2. Colocar una partícula de material en posición longitudinal, entre las placas del compresómetro.
3. Leer la fuerza necesaria para romper la partícula y anotar la medida.
4. Efectuar el paso 2 y 3 para todas las partículas seleccionadas y obtener el valor promedio.

7.5 APENDICE

EQUIPO CVS (muestra a volumen constante)

Esta determinación se efectúa según el método oficial DGN-AA-11-1978 y consiste en efectuar un recorrido simulado típico de un vehículo en la ciudad. Durante este recorrido que tiene una duración de 20 minutos, los gases emitidos por dicho vehículo se recolectan en una bolsa, para su posterior análisis de emisiones tanto de CO e HC.

El equipo esta integrado por: Un dinamómetro de piso marca Clayton, el cual tiene un medidor de potencia y otro de velocidad, cuenta --

además con una gráfica de recorrido simulado. Durante este recorrido, se recolectan los gases de escape y se pasan a través de un túnel donde éstos se diluyen con aire atmosférico para después ser -- filtrados, una alícuota se almacena en una bolsa Teddlar para ser -- analizada. Para cuantificar el contenido de CO se emplea equipo de detección infrarrojo marca Beckman modelo 865 y para HC se usa equipo detector analizador de flama marca Beckman modelo 109.

CALCULOS DE EMISIONES EN EQUIPO CVS.

Significado de los símbolos:

HC masa = Emisiones de hidrocarburos en gr/km por vehículo.

Densidad HC = Densidad de los hidrocarburos en los gases de escape suponiendo una relación 1:1.85 de átomos de carbono -- en gramos por decímetro cúbico a 20°C y 585 mm de hg (0.444 g/dm³) (12.585 g/ft³).

HC conc. = Concentración de los hidrocarburos en la muestra diluida de gases de escape menos la concentración de HC de la -- muestra de aire en ppm de carbono equivalente; ejemplo -- propano por 3.

CO masa = Emisiones de monóxido de carbono en gr/km por vehículo.

Densidad CO = Densidad de monóxido de carbono en gramos por decímetro cúbico a 20°C y 585 mm de hg del CO.

CO conc. = Concentración del monóxido de carbono en la muestra diluida de gases de escape menos la concentración del monóxido de carbono de la muestra de aire en el volumen -- presente en por ciento.

N = Número de revoluciones de la bomba de desplazamiento positivo -- durante la prueba en que las muestras se colectan.

Tb = Temperatura promedio de los gases de escape diluidos entrando a la bomba de desplazamiento positivo durante la prueba en que las muestras se colectan (en grados Kelvin).

XI = Factor de corrección:

$$KH = \frac{1}{1 - 32.90 (h - 0.0107)}$$

En donde h es la humedad absoluta en gr de agua/gr de aire seco

$$h = 0.00621 \frac{Ra * Pb}{Pb - Pb * Ra} \quad \begin{matrix} \text{(gramos agua)} \\ \text{(gramos aire seco)} \end{matrix}$$

Ra = Humedad relativa del aire ambiente en porciento.

Pb = Presión de vapor saturado a la temperatura de bulbo seco ambiente en mm de hg.

NOx masa = Emisiones de óxido de nitrógeno en gr/km por vehículo.

Densidad NO = Densidad de los óxidos de nitrógeno en el gas de escape suponiendo que están en la forma de bióxido de nitrógeno en gramos por decímetro cúbico a 20°C y 585 mm de hg (1.473 g/dm³)(41.718 g/ft³).

NOx conc. = Densidad de los óxidos de nitrógeno de la muestra diluida de gases de escape menos la concentración de los óxidos de nitrógeno de la muestra de aire en ppm.

Vm = Volumen total de una muestra diluida de los gases de escape recorridos a las condiciones normales (293°K y 585 mm hg).

$$Vm = Ki * Vo * N * \frac{Pb - Pi}{TB}$$

donde:

$$K_i = \frac{293 \text{ K}}{585 \text{ mm hg} \cdot 12.068 \text{ km}} = 0.0415$$

V_o = Volumen bombeado por la bomba de desplazamiento positivo en de cm metros cúbicos por revoluciones. Este volumen depende de la diferencia de presiones en la bomba de desplazamiento positivo

FORMULAS.

1. Masa de hidrocarburos

$$\text{HC masa} = V_m \cdot d_{HC} \cdot \frac{c \text{ HC}}{10^6}$$

2. Masa de monóxido de carbono

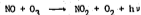
$$\text{CO masa} = V_m \cdot d_{CO} \cdot \frac{c \text{ CO}}{10^6}$$

3. Masa de óxidos de nitrógeno

$$\text{NO masa} = V_m \cdot d_{NO} \cdot \frac{c \text{ NO}}{10^6} \cdot KH$$

EQUIPO ANALIZADOR DE OXIDOS DE NITROGENO

Es un equipo adicional al anterior marca Thermo electron's modelo - 10. El principio teórico para el análisis es la reacción del óxido nítrico con ozono que produce quimiluminiscencia pudiéndose medir - concentraciones de 2.5 a 10 000 ppm. El analizador consta de un - convertidor en el que los NOx son transformados a NO, una cámara de reacción en la que se lleva a cabo la reacción:



y finalmente por un detector con filtro y fotomultiplicador que mide la respuesta quimiluminiscente que es proporcional a la concentración de NOx.

7.6 APENDICE

CALCULO PARA OBTENER LAS MOLES ALIMENTADAS DE GASES, LAS QUE NO -- REACCIONARON Y LA COVERSION.

En el graficador conectado al cromatógrafo, después de haber realizado una inyección y pasado el tiempo característico para cada sustancia, se obtienen "picos" de diferente área; esta área se relaciona con el número de moles presentes de dicha sustancia en la mezcla inyectada.

Para obtener el número de moles de una sustancia a partir del área del pico obtenido en el graficador, se debe multiplicar éste por el factor molar de la sustancia en cuestión.

El factor molar depende de las condiciones de operación del cromatógrafo como son:

- temperatura de la columna
- temperatura del detector
- sustancia utilizada como gas de arrastre

En nuestro caso se trabajó a 25°C tanto para la columna como para el detector y se utilizó como gas de arrastre helio. El flujo de gas fue de 0.52 l/h. El factor molar se obtuvo de la siguiente forma:

Se efectuaron diez inyecciones de 1 ml de hexano puro al cromatógrafo y se midieron las áreas de los picos obtenidos en el graficador, con ellas se obtuvo un área promedio y se multiplicó por la atenuación con que se trabajó cada pico.

Area pico promedio: 9.7 cm²/ml de hexano

Atenuación: 128

Area pico real: 1258.24 cm²/ml

Se calcularon las moles de hexano presentes en un ml de gas puro:

De la ley de gases ideales:

$$\frac{PV}{RT} = n$$

$$P = 0.769 \text{ atm}$$

$$V = 0.0011 \text{ l}$$

$$T = 298^\circ\text{K}$$

$$R = .08205 \text{ at-l}^\circ\text{K mol}$$

$$n = 3.14 \times 10^{-9} \text{ mol/ml hexano}$$

$$F = \text{Factor de peso del hexano} = \frac{n}{\text{Área pico real}}$$

$$F = 2.5 \times 10^{-11} \text{ mol/cm}^2$$

De la misma forma se hizo para el CO y la mezcla.

Sabiendo el número de moles que hay en un volumen inyectado y las -
obtenidas en los picos puede saberse el número de moles que reaccio-
naron haciendo pasar primero una corriente de la mezcla sin pasar -
por el catalizador y después haciéndola pasar por el catalizador.