



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

SIMULACION NUMERICA DE LA
FORMACION DE OXIDO NITRICO EN LA
CAMARA DE COMBUSTION DE UN MOTOR
ENCENDIDO POR CHISPA UTILIZANDO
GAS L.P.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

AREA MECANICA

P R E S E N T A :

GERARDO LUYANDO LOPEZ

MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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.

Este trabajo está dedicado a mis padres, hermanos y amigos. Todos ellos

de alguna manera han participado en esto.

Gracias.

Agradecimientos:

Al Dr. Franciso Solorio Ordaz del Departamento de Termoenergía y Mejoramiento Ambiental por las facilidades prestadas.

Al M. en I. Esteban Barrios Bonilla por su tiempo, amistad y dedicación para la dirección de este trabajo.

Al Dr. Alejandro Rodríguez y al Dr. Arturo Palacio por facilitar el uso de las instalaciones de cómputo.

A la Fundación UNAM por el apoyo económico.

Y muy en especial al Dr. Carlos Emilio Romero por su gran apoyo, dedicación, conocimientos y amistad, sin lo cual este trabajo no hubiera sido posible.

México, D.F., agosto de 1995.

INDICE

	Página
Introducción.	1
Capítulo 1. Antecedentes.	2
1.1 Contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México.	2
1.2 El problema de los hidrocarburos en la atmósfera.	4
Capítulo 2. Conceptos teóricos.	7
2.1 Ciclo Otto.	7
2.2 Hidrocarburos.	9
2.3 Estequiometría.	12
2.4 Equilibrio químico.	17
2.5 Cinética química.	18
2.6 Formación de contaminantes.	20
2.6.1 Contaminantes fotoquímicos.	20
2.6.2 Hidrocarburos.	22
2.6.3 Monóxido de carbono.	23
2.6.4 Oxidos de nitrógeno.	25
2.6.4.1 Oxido nítrico.	25
2.6.4.2 Dióxido de nitrógeno.	28
2.6.4.3 Oxido nitroso.	29
2.7 Dispositivos anticontaminantes.	29
2.7.1 Convertidores catalíticos.	30
2.7.2 Convertidores térmicos.	37
2.8 Descripción del código de simulación.	39

Capítulo 3. Resultados de la simulación.	44
3.1 Razón de equivalencia.	46
3.2 Recirculación.	49
3.3 Revoluciones del motor.	59
3.4 Angulo de encendido.	63
3.5 Angulo de quemado.	67
3.6 Temperatura de pared.	69
3.7 Composición del combustible.	71
Capítulo 4. Conclusiones y recomendaciones.	77
Apéndice.	80
A. Nomenclatura.	80
B. Ecuaciones para el cálculo de la estequiometría.	80
C. Mecanismo térmico o de Zeldovich para la formación de NO.	81
D. Coeficientes y polinomios para el cálculo de propiedades termodinámicas.	81
E. Modelo matemático de la formación de NO dentro de un pistón.	82
F. Descripción del motor experimental.	83

INTRODUCCION

La Ciudad de México presenta un alto nivel de contaminación del aire por el ozono. Las normas de calidad del aire se rebasan más de 200 veces por año, lo cual da una idea de la gravedad del problema. El ozono contaminante (O_3) se forma a partir de tres elementos básicos: los hidrocarburos resultado de una combustión incompleta; los óxidos de nitrógeno, que resultan de la disociación del oxígeno y nitrógeno atmosféricos por las altas temperaturas alcanzadas dentro de la cámara de combustión; y la luz ultravioleta proveniente del sol. Los dos primeros elementos se dan por la utilización de la combustión interna con gasolina en vehículos, por lo que aquí es donde se aplican las medidas de control.

Debido al gran problema de la contaminación del aire, se han estado buscando alternativas en cuanto a la generación de energía y para el transporte. Se ha presentado como una opción la sustitución de la gasolina por el gas L.P., pero no se tienen resultados completos en cuanto a las emisiones contaminantes, a pesar de que se habla de sus grandes ventajas.

Algunas de las ventajas que se reportan en la utilización del gas es la disminución en cuanto a las emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos, pero hay poca información en cuanto a las emisiones de los óxidos de nitrógeno, las cuales son un importante problema por ser uno de los precursores del ozono contaminante.

Las emisiones de hidrocarburos no provienen exclusivamente del múltiple de escape en los motores, sino que se dan también por la evaporación del combustible almacenado y por una falta de control para los gases que pasan por los anillos de los pistones hacia el carter, y de este hacia la atmósfera. El acondicionamiento de un vehículo para que utilice gas asegura que el sistema de almacenamiento es hermético, así que no se tienen fugas hacia el ambiente. En el caso del monóxido de carbono, este resulta ser menor al tener una combustión más completa por tener al combustible directamente en fase gaseosa, resultando una mezcla más homogénea.

El propósito de este estudio es enfocarse hacia la formación del óxido nítrico dentro de la cámara de combustión de un motor de ciclo Otto, para observar su comportamiento de acuerdo a los parámetros de operación. De esta observación se piensan obtener condiciones que resulten en un decremento de óxido nítrico, pero que no afecten negativamente la eficiencia o se tenga un aumento en las demás emisiones.

CAPITULO I ANTECEDENTES

1.1 Contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México

A partir de la década de los años 40, el crecimiento urbano se ha visto acelerado, lo que ha traído, entre otras cosas, el grave deterioro de la calidad del aire en los grandes centros urbanos, en especial el de la Ciudad de México. Esta calidad se ve reducida en cuanto a su transparencia y además ha habido una mayor incidencia de enfermedades de las vías respiratorias. El ozono es el contaminante atmosférico que con mayor frecuencia sobrepasa la norma de calidad del aire en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México ZMCM, y está dada para una concentración de 0.11 ppm, el equivalente a 100 puntos en el Índice Metropolitano de Calidad del Aire IMECA en el caso del O₃. Este índice compara en una misma escala los efectos dañinos de los contaminantes más comunes en la atmósfera. El ozono produce broncoconstricción, irritación en los alveolos pulmonares que culmina con el desarrollo de procesos inflamatorios y disminución de la capacidad del sistema inmune.

Las autoridades han tomado medidas para el control de las emisiones contaminantes, como son la afinación periódica de motores y el programa "Un Día sin Auto" (a partir del 20 de noviembre de 1989). La tabla 1 (obtenida de [1]) muestra como se ha tenido un aumento en los días que se rebasa la norma de salubridad:

Tabla 1. Promedio anual de días en que se rebasó la norma por sectores y para toda el área urbana de la Ciudad de México, periodo 1986-91.

	1986	1987	1988	1989	1990	1991
NE	73	32	94	101	75	214
NO	89	111	176	160	182	294
C	42	205	242	152	240	299
SO	212	254	314	279	299	325
SE	90	140	125	164	221	325
Prom. anual	102	148	190	171	203	286
%	28	41	52	47	56	78
Incremento anual (%)	-----	45	28	-10	19	41

De la tabla anterior se desprende que los niveles de contaminación medidos por el índice metropolitano de calidad del aire en la Ciudad de México a partir de los programas para abatir la contaminación no han disminuido, sino que se incrementaron, especialmente en 1991. De 1991 a 93 aparece una pequeña disminución [2] en la figura 1.1, obtenida por el valor promedio de las cinco zonas definidas por la Red Automática de Monitoreo Atmosférico RAMA, que muestra el promedio mensual del máximo diario de ozono, y se puede pensar que es debido a la estabilización en el consumo de gasolina y al aumento de vehículos con el sistema de convertidor catalítico. En las mediciones de ozono en la tropósfera no se percibieron otras acciones como: la introducción de gasolinas reformuladas y oxigenadas y la verificación obligatoria de las emisiones de los vehículos. Los efectos a corto plazo de las medidas tomadas son inferiores a los efectos de las variaciones naturales del viento, que diluye y transporta los contaminantes.

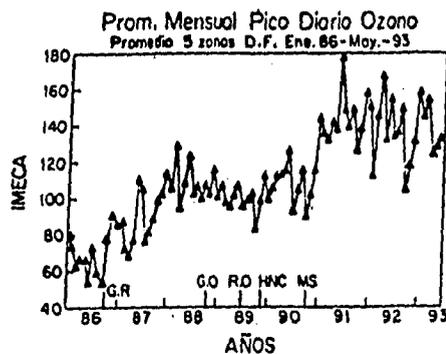
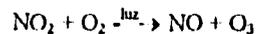


Figura 1.1

En la figura 1.1 se marcaron las fechas de cinco medidas tomadas para reducir la contaminación. En el otoño de 1986 se hizo la reformulación de gasolinas (GR), a finales de 1988 se introdujeron compuestos oxigenados (GO), a mediados de 1989 se implantó la revisión de automóviles obligatoria (RO), el 20 de noviembre del mismo año comenzó el programa "Hoy No Circula" (HNC) y en septiembre de 1990 apareció en el mercado la gasolina Magna Sin (MS). Sin embargo en 1990, mismo año de la introducción de la gasolina sin plomo, los valores del ozono se incrementaron, pero las ventas de este combustible correspondían solo a un 3% de las ventas totales de gasolinas, y su aumento ha sido gradual, así que no se puede explicarse el aumento repentino del ozono si no es tomado en cuenta un mecanismo que tome en cuenta efectos como la humedad, vientos y temperatura.

1.2 El problema de los hidrocarburos en la atmósfera

El ozono troposférico es fundamentalmente resultado de los óxidos de nitrógeno que se forman en motores y calderas durante la combustión. Se emite más NO que NO₂, pero el NO reacciona con el oxígeno atmosférico y forma NO₂. La reacción que se sigue para este proceso es la siguiente:



La reacción para destruir al ozono en forma natural sería en sentido contrario, pero los hidrocarburos presentes en la atmósfera se combinan en diversas reacciones con el NO, lo que inhibe la reacción en reversa. Para reducir el ozono se requiere reducir las emisiones de sus precursores.

Tabla 2. Compuestos orgánicos volátiles más abundantes en el aire de la ZMCM, marzo de 1993

Compuesto	Pedregal ppmC x 10 ³	Merced ppmC x 10 ³	Xalostoc ppmC x 10 ³
Propano	198.3	798.9	1577.9
n-Butano	138.0	525.3	773.1
Tolueno	78.2	216.0	445.6
i-Pentano	111.4	265.3	316.0
i-Butano	56.0	214.3	317.7
n-Pentano	156.0	204.0	201.0
Acetileno	60.0	172.3	276.0
Etileno	44.2	135.2	144.6
m & p-Xileno	43.0	97.7	138.2
2-Metilpentano	50.5	101.4	125.3
n-Hexano	49.8	88.9	133.5
MTBE	51.4	101.3	101.4
Benceno	28.8	67.8	62.1
Etano	13.6	38.7	83.6
Propileno	14.3	51.4	53.6
Suma	1093.3	3078.5	4749.7

En la ZMCM se han medido grandes cantidades de hidrocarburos, por lo que el enfoque del control se deba dar en los óxidos de nitrógeno. La tabla 2 da los resultados de un muestreo de compuestos orgánicos volátiles realizado en la Ciudad de México [3] en el mes de marzo de 1993.

El enfoque de este trabajo es analizar la formación del NO dentro de la cámara de combustión, ya que en trabajos anteriores [4] se mencionan ventajas si se utiliza gas L.P. Estas son: aumento de la potencia al haber menos pérdidas por fricción; la utilización directa del combustible en fase gaseosa es más eficaz que la evaporación de uno que se encuentre en fase líquida, el mezclado resulta ser más homogéneo y se tiene mayor eficiencia en la combustión. En [5] se describen las ventajas utilizando gas en cuanto a las emisiones contaminantes: reducción del CO hasta en un 50% y de hidrocarburos en un 30%, comparados con la gasolina, pero indica un aumento en óxidos de nitrógeno de entre 2 y 40%, dependiendo de las condiciones de afinación y diseño del motor.

Existe una iniciativa por parte del Departamento del Distrito Federal del exentar del programa "Hoy no Circula" a los vehículos que cuenten con equipo de reducción de contaminantes (convertidor catalítico), lo que fomenta su utilización. Como se verá más adelante, los convertidores catalíticos deben trabajar exclusivamente con gasolina sin plomo, para evitar que se dañen. Si se quiere adaptar este sistema a automóviles cuyo modelo sea anterior a 1986 se tiene un problema, el tetraetilo de plomo de la gasolina ayuda a lubricar las válvulas de la cámara de combustión, entonces al utilizarse Magna Sin aumenta la fricción, por lo que no se recomienda en estos modelos.

Los equipos de reducción de contaminantes que se encuentran más comúnmente a nivel comercial son aquellos llamados de tres vías, y disminuyen emisiones de CO, HC y NO. La desventaja de este equipo es que su precio es muy alto porque necesita de una computadora para tener un control riguroso de la mezcla, de lo contrario la reducción de contaminantes se realiza deficientemente. Para que este control funcione correctamente, debe instalarse en vehículos con sistema de inyección electrónica. Debido a lo anterior, no conviene instalar este tipo de equipo en vehículos con carburador. Otro tipo de convertidor más económico que no necesita control sobre la mezcla sirve solo para oxidar HC y CO, así que se está buscando el control del NO durante el proceso de combustión y no en los gases de escape. La teoría sobre los convertidores se trata más adelante.

Como se ha observado en estas tablas y gráficas, se debe atacar el problema de una forma más directa y buscar una solución que se pueda aplicar fácilmente. Este trabajo se enfoca al análisis de la formación del NO dentro de la cámara de combustión a partir de los parámetros de operación del motor, buscando mediante la variación de estos una manera de lograr la reducción de emisiones.

Referencias bibliográficas

- [1] Jauregui, E., Reséndiz, R., "Tendencia de la Contaminación del Aire en la Ciudad de México", Memoria del I Congreso Iberoamericano de Meteorología, Madrid 1992
- [2] Riveros H.G., Páramo, V.H., "El Ozono y el Consumo de Combustible en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México", Memoria del VI Congreso Nacional de Meteorología, México D.F. 1993
- [3] Arriaga, J.L., "Compuestos Orgánicos Volátiles en la Atmósfera de la Ciudad de México", Memoria del VI Congreso Nacional de Meteorología, México D.F. 1993
- [4] Camacho, G.M., "Estudio comparativo del uso de gas L.P. como carburante en un motor a gasolina", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM 1994
- [5] Olivares, J.M., "Tecnologías para el mejoramiento de combustibles", Instituto Mexicano del Petróleo, Enero-Febrero 1991

CAPITULO 2 CONCEPTOS TEORICOS

2.1 Ciclo ideal de Otto con aire normal

El motor encendido por chispa se representa idealmente por el ciclo Otto. La figura 2.1 muestra la serie de eventos que ocurren durante el ciclo. Los ejes en la gráfica son la presión y el volumen. Entre los puntos ab se encuentra el tiempo de admisión, el tiempo de compresión en bc , tiempo de expansión o trabajo en cd , y finalmente el tiempo de escape en da . Los tiempos de admisión y escape se efectúan generalmente a presión atmosférica.

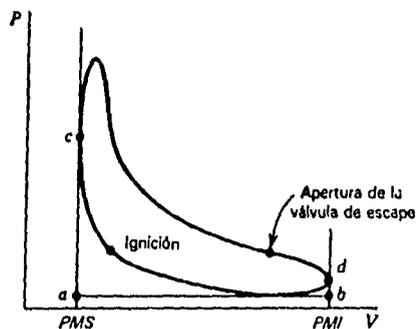


Figura 2.1

Las líneas de los procesos ab y da no coinciden, pero por el tamaño de la escala esto es difícil de apreciar, no se alcanza a distinguir la separación de las líneas a menos de que se amplíe la gráfica cerca de la posición del PMI. La ignición de la mezcla se realiza en la carrera de compresión, antes de que se llegue al PMS, ya que la mezcla requiere de un tiempo finito para realizar su combustión completa. En un motor dado, el punto donde se realiza la ignición de la mezcla puede ser modificado para que se pueda obtener el máximo trabajo. La válvula de escape se abre antes de que se llegue al PMI para que la presión de los gases producto de la combustión alcancen prácticamente la presión atmosférica antes de que comience el tiempo de escape.

El ciclo ideal Otto es un ciclo de cuatro tiempos, cuatro procesos internamente reversibles, más una parte de admisión y una de escape. La figura 2.2 muestra los diagramas PV y TS para el ciclo teórico. Consideremos una combinación pistón cilindro que contiene aire. El cilindro se encuentra colocado en la posición del PMI que se indica en los diagramas por el punto 1. Al moverse el pistón hacia la posición del PMS, el aire se

comprime adiabáticamente. Como los procesos son irreversibles, el proceso de compresión es isentrópico y termina en el estado 2. Entonces se suministra calor instantáneamente al aire, y este adquiere presión y temperatura considerablemente mayores a las anteriores, realizándose este paso a volumen constante 2-3. Cuando el pistón regresa a la posición del PMI, la expansión que se realiza es adiabática e internamente reversible, es decir, isentrópica, hasta el estado 4. Cuando el pistón ha alcanzado esta posición se disipa calor a volumen constante, hasta que se regresa al estado original.

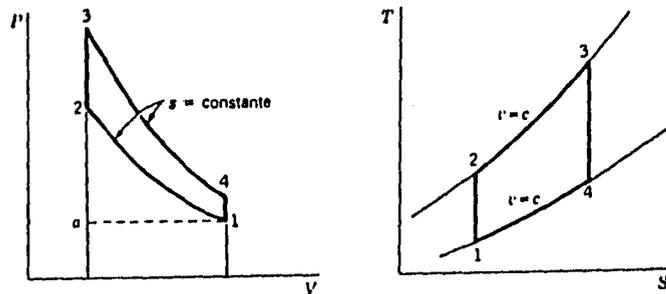


Figura 2.2

En teoría el fluido podría volver a realizar otro ciclo a partir de este punto. Para ir acercando las cosas hacia la realidad, se podría considerar la siguiente secuencia antes de volver a realizar el ciclo: en el proceso real los gases que representan al fluido son el resultado de la combustión, así que estos deben ser expulsados en un tiempo de escape. Debido a esto, el pistón se mueve del PMI hacia el PMS, mientras que la válvula de escape permanece abierta, expulsando los gases hacia el ambiente. Cuando el pistón ha llegado al PMS, la válvula de escape se cierra y abre la de admisión, y así permanece hasta que el pistón regresa al PMI. El movimiento del pistón produce una succión, lo cual llena el cilindro con aire fresco para que se realice el siguiente ciclo. Debe notarse que el trabajo para desalojar la carga del cilindro es de la misma magnitud que el trabajo requerido para llenarlo, solo que de signo contrario. Para el análisis termodinámico esto último no afecta al trabajo neto realizado, así que solamente se considera al ciclo 1-2-3-4-1 como importante. En resumen, el ciclo Otto ideal se encuentra compuesto por los siguientes procesos reversibles:

1. Compresión adiabática, 1-2
2. Suministro de calor a volumen constante, 2-3
3. Expansión adiabática, 3-4
4. Eliminación de calor a volumen constante, 4-1

Para completar el esquema, el proceso de escape 1-2, y el de admisión 2-1 pueden ser considerados, aunque no son indispensables.

2.2 Hidrocarburos

Casi todos los combustibles para los motores de combustión son derivados del petróleo, el cual es una mezcla compleja de hidrocarburos.

El petróleo crudo es una mezcla de un gran número de compuestos hidrocarbonados que van desde los gases ligeros de estructura química simple, hasta líquidos espesos de aspecto de alquitrán y ceras de estructura compleja. Cuando es extraído del subsuelo contiene varias cantidades de azufre, oxígeno, nitrógeno, arena y agua. La mayoría de los componentes del petróleo crudo pertenecen a la familia de las parafinas, naftenos y aromáticos, junto con una cantidad considerable de material asfáltico de estructura química desconocida.

Como se comentó anteriormente, los hidrocarburos que forman parte del petróleo crudo pueden ser clasificados en cuatro grupos: parafinas (C_nH_{2n+2}), olefinas (C_nH_{2n}), naftenos (C_nH_{2n}) y aromáticos (C_nH_{2n-6}). También se muestran los acetilenos y alcoholes, los cuales no son encontrados fácilmente en los componentes del crudo.

Parafinas

Las estructuras de cadena abierta recta reciben el nombre normal de las parafinas, pero aquellas que tengan una estructura ramificada son nombrados como isómeros. El prefijo "n" se refiere a las estructuras sin ramificaciones e "iso" se le da a las estructuras con cadenas ramificadas. La terminación "ano" es la que indica que se trata de un compuesto parafinado, mientras que el prefijo indica el número de átomos de carbono en la molécula.

A continuación se encuentran los prefijos que indican el número de carbonos:

Átomos de carbono	Prefijo
1	met-
2	et-
3	prop-
4	but-
5	penta-
6	hexa-
7	hepta-
8	octa-

9	non-
10	deca-
16	hexadeca-

Las parafinas representan generalmente el 24% de los hidrocarburos no quemados que se emiten en los motores que trabajan con gasolinas comerciales [1].

Olefinas

Los compuestos de esta familia tienen la misma estructura de cadena abierta que las parafinas, pero tienen dos enlaces entre dos de los átomos de carbono. El nombre de cada compuesto tiene la terminación "eno" para una doble ligadura (monoolefinas), y "dieno" para cuando existen dos enlaces dobles (diolefinas). La fórmula química para las diolefinas es C_nH_{2n-2} .

Las olefinas y diolefinas son compuestos no saturados y tienen el mismo número de átomos de hidrógeno, menos que las parafinas. Las olefinas se encuentran en cantidades considerables en las gasolinas y representan, junto con las cicloolefinas, el 45% de los hidrocarburos no quemados que se emiten en un motor [1].

Naftenos o cicloparafinas

Los naftenos tienen una estructura de anillo donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otro átomo de carbono mediante un enlace sencillo o doble. A cada carbono se encuentran unidos que pueden ser hidrógenos, carbonos o ambos. Los nombres que reciben los compuestos de esta familia están precedidos por "ciclo" y tienen terminación "ano" (ciclopropano, ciclohexano, etc.).

Aromáticos (derivados de benceno)

Los compuestos aromáticos tienen una estructura de benceno de 6 átomos de carbono donde se encuentran unidos átomos de hidrógeno o grupos formados por carbonos e hidrógenos.

Los combustibles formados por compuestos aromáticos tienen moléculas de estructura compacta y en general tienen un alto número de octano. Estos compuestos se encuentran en el petróleo crudo pero son predominantes en los productos de la destilación del carbón. Los aromáticos son muy susceptibles para una ignición superficial, dando lugar a problemas de autoignición y de ruido en el motor. Este tipo de compuesto representa aproximadamente el 20% de las emisiones de hidrocarburos no quemados cuando se utiliza la gasolina en motores [1].

Acetilenos

Los acetilenos tienen la misma fórmula que las diolefinas, C_nH_{2n-2} , y tienen enlaces triples entre dos o más carbonos. Para nombrarlos se utiliza el sufijo "ino". Los acetilenos típicos representan un 10% de los hidrocarburos no quemados a la salida de un motor [1].

Alcoholes

Los alcoholes son producto de la oxidación parcial del petróleo, pero no se les encuentra en ninguna proporción en el crudo. Los compuestos son saturados, con estructura de cadena de la forma R-OH, donde R es un radical de la familia de las parafinas unido al radical hidróxilo. Los alcoholes se designan con el nombre del radical, y al final llevan el sufijo "ol" (metanol, etanol, etc.).

Los combustibles utilizados en motores de combustión interna son mejorados con la utilización de aditivos, los cuales tienden a alterar alguna característica, como puede ser los detergentes, anticongelantes, inhibidores de oxidación, mejoradores de octano, etc. A continuación se explican sus principales características.

- Detergentes. Evitan la formación de depósitos en el carburador, lo que impide el buen funcionamiento de las espumas. Desde el punto de vista físico-químico no actúan como detergentes, porque carecen de fase oleíca e hídrica, sino más bien trabajan formando una película protectora que evita la acumulación de componentes que al degradarse ensucian al motor.
- Aditivos antihielo. Son útiles para el buen funcionamiento del carburador. Cuando entra aire a este, se encuentra saturado de humedad, por el vacío en el venturi se promueve la formación de cristales. Este tipo de aditivos tienen en su molécula una parte hidrofílica y otra lipofílica, la primera captura los cristales y al segunda los une al combustible. Los más usados son los alcoholes, éteres y ácidos orgánicos.
- Antioxidantes y anticorrosivos. Estos compuestos son formulados para evitar el desgaste, pues pueden neutralizar la acción corrosiva, formar una película sobre el material o ambas cosas.
- Dispersantes. Inhiben la formación de depósitos en las válvulas de admisión. En la actualidad se utiliza el poliisobutileno.
- Antihumo. Tienen propiedades catalíticas de oxidación para aumentar la eficiencia de la combustión. Hay derivados organometálicos y orgánicos.
- Mejoradores de octano. El material que se utilizó desde un principio fué el tetraetilo de plomo, hasta que se observó que era tóxico. En los automóviles que cuentan con convertidor catalítico no es posible utilizar combustible que contenga plomo porque daña

irreversiblemente al equipo. El tetraetilo de plomo puede sustituirse por la aplicación de procesos como la reformación catalítica, desintegración o craqueo y alquilación, o bien usando compuestos oxigenados, o por ambos caminos.

- Antiestáticos. Evitan la formación de zonas de alta densidad eléctrica, producida por el flujo de líquidos de baja conductividad eléctrica. Para esto se utilizan los naltalenos metálicos o las sales de poliamidas de fosfatos.

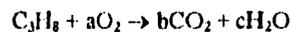
- Biocidas. Impiden el crecimiento de bacterias en los combustibles. El tetraetilo de plomo también cumple con esta función.

- Emulsificantes. Se usan éteres y derivados etoxilados, o bien agua, que ayuda a bajar la densidad como en 1% como máximo.

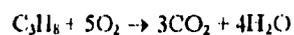
2.3 Estequiometría

La estequiometría es la relación que existe entre los compuestos de una mezcla de reactantes (por ejemplo gasolina y aire), y la composición de los productos resultantes. Esta relación depende solamente de la conservación de masa de cada elemento en los reactantes, solo la composición relativa del combustible y la proporción entre combustible y aire son necesarias.

Cuando existe la cantidad suficiente de aire, el combustible del tipo de hidrocarburo puede ser completamente oxidado. El carbón del combustible es convertido en dióxido de carbono, mientras que el hidrógeno es convertido en agua. A continuación se muestra una ecuación para una combustión completa, poniendo como ejemplo al propano C_3H_8 :



Se observa que solo los componentes elementales de la reacción se están tomando en cuenta, no indica el proceso que está siguiendo la combustión, el cual es mucho más complejo. La ecuación balanceada para el propano es la siguiente:



El aire contiene nitrógeno, pero se considera que no reacciona para el cálculo de la estequiometría (en la realidad se alcanzan temperaturas en las cuales se disocia el N_2 para formar óxidos de nitrógeno, los cuales son precursores del ozono, principal problema de la contaminación en la Ciudad de México), más adelante se hablará de las reacciones del

nitrógeno y todas las características y factores que intervienen en la formación de los óxidos de nitrógeno.

Considerando una combustión completa de un hidrocarburo de composición molecular C_xH_y con aire, la ecuación de la combustión de acuerdo a [2] es la siguiente:



De esta ecuación se obtienen sólo las proporciones relativas en una base molar. Por lo tanto la composición del combustible se puede describir como CH_y , donde $y = a/b$. Utilizando los subíndices de la ecuación anterior podemos escribir una nueva ecuación, la cual nos da la relación aire-combustible en base molar. Los valores utilizados provienen de la suma de las moles de aire (1 + 3.773):

$$(A/C)_{\text{molar}} = (a + b/4)(4.773)$$

donde la primera parte del producto expresa la cantidad de moles de aire necesarios para balancear la ecuación, como se observa en la ecuación estequiométrica.

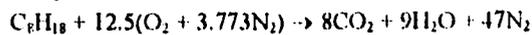
La ecuación balanceada define la proporción estequiométrica de combustible y aire, donde obtenemos la cantidad exacta de oxígeno para hacer que todos los productos de la combustión sean oxidados completamente. La relación aire-combustible estequiométrica en masa depende completamente de la composición del combustible. A continuación se muestra la ecuación para obtener esta relación:

$$(A/C)_{\text{masa}} = (34.56(4 + y)) / (12.011 + 1.008y)$$

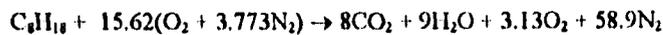
Esta ecuación proveniente de [2] resulta de obtener una relación entre el aire y el combustible, y multiplicando por sus respectivos pesos moleculares, los cuales son 32, 28.16, 12.011 y 1.008 para el oxígeno, nitrógeno atmosférico, carbono atómico e hidrógeno atómico, respectivamente.

También existe la combustión con una relación distinta de aire y combustible. Cuando hay exceso de aire, o la llamada mezcla pobre, aparece el oxígeno en los productos así como más nitrógeno que el estequiométrico, entonces analizando la ecuación se observa que el aire en exceso aparece intacto en los productos. Por ejemplo, la combustión del octano estequiométrica y con 25% de exceso de aire aparece de la siguiente manera en las ecuaciones:

estequiométrica



con 25% de exceso de aire



En el caso de que la mezcla de aire-combustible sea rica, es decir, que el porcentaje de aire sea menor al de la relación estequiométrica, no existe suficiente oxígeno para oxidar completamente los hidrocarburos y transformarlos en CO_2 y H_2O . Los productos de esta combustión son una mezcla de CO_2 y H_2O con monóxido de carbono CO , H_2 y N_2 . La composición de las sustancias resultantes no puede ser determinada solamente con un balance en la ecuación, por lo que debe considerarse la composición química de los productos de la combustión.

Debido a que la composición de los productos de la combustión en relaciones de combustible pobres o ricas varía significativamente, y la relación aire-combustible estequiométrica depende de la composición del combustible, se utiliza la relación aire-combustible relativa, la cual ofrece más información acerca de la composición de la mezcla. Esta relación se define de la siguiente manera:

$$\lambda = (A/C)_{actual} / (A/C)_E$$

Mediante esta relación conocemos que tipo de mezcla se trata:

- mezcla pobre en combustible $\lambda > 1$
- mezcla estequiométrica $\lambda = 1$
- mezcla rica en combustible $\lambda < 1$

Se utiliza con mayor frecuencia el inverso de la relación aire-combustible relativa, y es llamado razón de equivalencia, se expresa de la siguiente manera:

$$\phi = 1/\lambda = (C/A)_{actual} / (C/A)_E$$

con esta relación también conocemos el tipo de mezcla que se utiliza:

- mezcla pobre en combustible $\phi < 1$
- mezcla estequiométrica $\phi = 1$
- mezcla rica en combustible $\phi > 1$

De las ecuaciones de reacción anotadas anteriormente existe la posibilidad que se mencionó al principio del capítulo, se llegan a disociar el CO_2 , H_2O y N_2 debido a las altas temperaturas alcanzadas dentro de la cámara de combustión. Esto es tratado en la sección de formación de contaminantes.

La máxima temperatura que puede lograrse en una reacción donde aparece la combustión es la llamada temperatura de flama adiabática. La energía liberada por una reacción química en un reactor que se encuentra a régimen permanente se presenta de dos formas: pérdidas de calor hacia los alrededores y aumento de los gases producto. Mientras menos pérdidas se tengan mayor será la temperatura que alcancen los gases. Si se tratase de un proceso adiabático, es decir, donde no tengamos pérdidas de calor, se alcanzaría la temperatura de flama adiabática, la cual es ideal. Mediante un balance de energía de la reacción colocamos de un lado de la ecuación los reactantes y del otro en forma de igualación, los productos:

$$\sum H_R = \sum H_P$$

donde H_R (entalpía de los reactantes) es:

$$H_R = H_f + (H(T) - H(298))$$

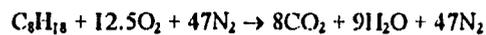
Generalmente se conocen las condiciones iniciales de la mezcla de reacción y la composición de los productos. La ecuación tiene entonces como incógnitas las propiedades de los productos, en este caso las entalpías. En la última ecuación tenemos a la entalpía de formación (H_f), la entalpía a 298 K ($H(298)$) y la entalpía a temperatura T ($H(T)$) es la incógnita de la ecuación, donde esta temperatura es la de flama adiabática. Utilizando tablas de entalpías a diferentes temperaturas y mediante iteraciones se puede llegar a conocer la temperatura de flama adiabática. Esta temperatura es utilizada para determinar la máxima posible. Durante el desarrollo de la parte teórica de la tesis se utiliza un programa llamado STANJAN [3], el cual calcula el equilibrio químico en una reacción. Este programa tiene la ventaja de dar como resultados las propiedades termodinámicas de los reactantes y los productos, así como las condiciones de presión y temperatura a las cuales se encuentran. De esa manera STANJAN nos ayuda a calcular las temperaturas de flama adiabática para cualquier relación aire - combustible que se requiera.

Debido a ciertas reacciones, además de las pérdidas, la temperatura de flama adiabática no se alcanza. Las siguientes son algunas de las reacciones posibles, las cuales son disociaciones altamente endotérmicas, lo que reduce la temperatura:



Las siguientes ecuaciones son las de estequiometría para el octano, butano, propano y metano. La primera podríamos aproximarla a gasolina (en realidad está formada por muchos hidrocarburos), mientras que el gas L.P. es una mezcla de propano y butano en su mayoría. El gas natural está formado aproximadamente en un 90% por metano. También se muestran las relaciones aire-combustible en base molar y masa estequiométricas.

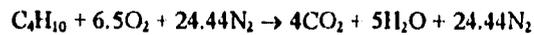
Octano



$$(\text{A/C})_{\text{molar}} = 59.5$$

$$(\text{A/C})_{\text{masa}} = 15.127$$

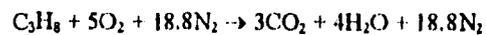
Butano



$$(\text{A/C})_{\text{molar}} = 30.94$$

$$(\text{A/C})_{\text{masa}} = 15.459$$

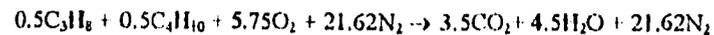
Propano



$$(\text{A/C})_{\text{molar}} = 23.8$$

$$(\text{A/C})_{\text{masa}} = 15.674$$

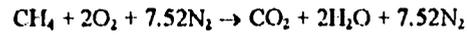
50% Propano, 50% Butano (en base molar)



$$(\text{A/C})_{\text{molar}} = 27.37$$

$$(\text{A/C})_{\text{masa}} = 15.544$$

Metano



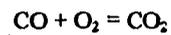
$$(A/C)_{\text{molar}} = 9.52$$

$$(A/C)_{\text{masa}} = 17.234$$

2.4 Equilibrio químico

Se considera como una buena aproximación la utilización del equilibrio químico para estimar la producción de gases en los motores de combustión interna. Esto es que las reacciones químicas, donde especies individuales en los gases producto reaccionan juntas, produciendo y removiendo cada especie a una misma razón de formación, no existe un cambio neto en la composición de las especies.

Como ejemplo, si la temperatura de cierta cantidad de CO_2 es llevada a un valor alto, algunas de las moléculas de CO_2 se disocian en CO y O_2 . Si la mezcla de CO_2 , CO y O_2 se encuentra en equilibrio, entonces las moléculas que se disocian del CO_2 en CO y O_2 , trabajan a la misma razón que la recombinación de CO y O_2 en CO_2 para satisfacer la ecuación:



En los productos de la combustión de hidrocarburos las especies que se presentan en mayor cantidad a bajas temperaturas son N_2 , H_2O , CO_2 , CO y O_2 . A temperaturas más altas (mayores que 2200 K) estas especies se disocian y reaccionan para formar especies adicionales en cantidades considerables. Por ejemplo, la combustión adiabática de una mezcla estequiométrica de un hidrocarburo con aire tiene como gases producto las siguientes fracciones molares: $\text{N}_2 \sim 0.7$; H_2O , $\text{CO}_2 \sim 0.1$; CO , OH , O_2 , NO , $\text{H}_2 \sim 0.01$; H , $\text{O} \sim 0.001$; y otras especies en cantidades menores.

La constante de equilibrio a presión constante (K_p) para una reacción se obtiene a partir de la energía disponible de Gibbs de la reacción, la cual es calculada a su vez mediante la energía disponible de Gibbs para cada especie en la reacción:

$$K_p = \prod_i (p_i / p_0)^{v_i}$$

donde p_i es la presión parcial de la especie i , p_0 es una presión de referencia, generalmente se toma 1 atmósfera y v_i es el coeficiente estequiométrico de la especie. En las tablas JANAF se obtienen los valores de las constantes de equilibrio, que para simplificar el

cálculo, vienen tabuladas como $\log_{10}(K_p)$, la constante de equilibrio de formación de una mol de cada especie proveniente de su elemento en un estado de referencia contra la temperatura. La constante de equilibrio para una reacción específica es obtenida por la relación:

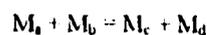
$$\log_{10}(K_p)_{\text{reacción}} = \sum_i \nu_i \log_{10}(K_p)_i$$

Esta constante es función de la temperatura solamente. El programa STANJAN puede realizar el cálculo del equilibrio químico de complejas composiciones. El programa también realiza cálculos con propiedades termodinámicas, donde al menos debe especificarse un par de estas variables: entalpía y presión (muy utilizado para procesos de combustión a presión constante); temperatura y volumen; energía interna y volumen (se utiliza para procesos de combustión a volumen constante); entropía y presión, y entropía y volumen (usado para expansiones y compresiones isoentrópicas).

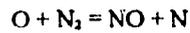
2.5 Cinética química

Podemos decir que un sistema se encuentra en equilibrio si las constantes del tiempo que controlan las reacciones químicas son cortas comparadas con la escala de tiempo sobre la cual las condiciones del sistema (temperatura y presión) cambian. Los procesos químicos dentro de los motores generalmente no se encuentran en equilibrio. Ejemplos importantes de fenómenos fuera del equilibrio son la zona de reacción de la flama donde el combustible es oxidado, y los mecanismos de formación de los contaminantes del aire. Estos procesos que se encuentran fuera del equilibrio son controlados por razones a las cuales la reacción química que convierte los reactantes en productos ocurren. Las razones a las cuales trabajan las reacciones químicas dependen de la concentración de los reactantes, temperatura y también de si existe algún medio de catalización. Este campo es llamado cinética química.

Dentro del campo de la combustión, muchas de las reacciones de interés son binarias, donde dos moléculas reactantes, M_a y M_b , tienen la capacidad de reaccionar juntas para formar dos moléculas de productos, M_c y M_d , como se ve a continuación:



Un ejemplo importante de una reacción controlada por la razón de formación es el proceso de formación del óxido nítrico:



Esta es una reacción de segundo orden debido a que los coeficientes estequiométricos de los reactantes ν_a y ν_b suman 2, las únicas reacciones de primer orden son los procesos de descomposición. Las reacciones de tercer orden son importantes también en la combustión. Como ejemplo de esto se encuentra la recombinación de especies radicales como H, O y OH, las cuales se combinan durante la parte final del proceso de oxidación del combustible:



M es cualquier molécula (como puede ser N_2) que toma parte como agente catalizador y se lleva el exceso de energía cuando está marcada como M' .

La ley de acción de masa establece que la razón a la cual las especies producto son formadas es proporcional al producto de las concentraciones de las especies reactantes, donde cada especie está elevada a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico ν_i . Para la reacción que se escribe a continuación, la razón de formación R^+ de la reacción hacia adelante, reactantes a productos, está dada por:

$$R^+ = -d[\text{M}_a]/dt = d[\text{M}_c]/dt = k^+[\text{M}_a]^{\nu_a}[\text{M}_b]^{\nu_b}$$

La reacción puede funcionar también en reversa, con una razón de formación R^- en sentido contrario:

$$R^- = -d[\text{M}_c]/dt = d[\text{M}_d]/dt = k^-[\text{M}_c]^{\nu_c}[\text{M}_d]^{\nu_d}$$

Entonces la razón neta de formación de productos o remoción de reactantes está dada por la diferencia:

$$R^+ - R^- = k^+[\text{M}_a]^{\nu_a}[\text{M}_b]^{\nu_b} - k^-[\text{M}_c]^{\nu_c}[\text{M}_d]^{\nu_d}$$

Generalmente la constante k está escrita de acuerdo a la expresión de Arrhenius:

$$k = A T^n \exp(-E_A/RT)$$

donde A es llamada frecuencia o factor preexponencial que puede ser función de la temperatura al estar multiplicado por esta, cuando este factor es independiente de la

temperatura, el valor de n es igual a cero; E_A es la energía de activación. El factor de Boltzmann, $\exp(-E_A/RT)$, define la fracción de todas las colisiones que tiene una energía mayor a la de activación, por ejemplo, para hacer que la reacción se realice.

2.6 Formación de contaminantes

Las gasolinas modernas son mezclas de cantidades variables de parafinas, olefinas, naftalenos y compuestos aromáticos, formulados para obtener las características deseadas (arranque, aceleración, etc.) cuando se utilizan en motores de automóvil. La composición varía dependiendo de la región de la que se trate (medio rural o urbano). Además existen también dos tipos de gasolinas: con y sin plomo, que su uso depende de la presencia del convertidor catalítico (a partir de 1991 todos los automóviles nuevos en México traen el equipo de convertidor catalítico, el cual debe funcionar exclusivamente con gasolina sin plomo).

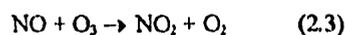
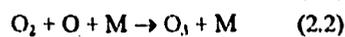
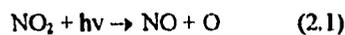
De acuerdo a [2], hay pruebas que han demostrado que cuando se queman diferentes gasolinas en un cierto motor, se producirán distintos hidrocarburos no quemados en los productos de escape. Además los productos de escape varían de motor a motor, aunque se trate de la misma gasolina. Se han identificado más de 200 hidrocarburos diferentes entre los productos del escape de una gasolina dada. Los fenómenos de combustión que ocurren en un motor de combustión interna son tan complejos que ha sido imposible deducir un modelo de reacción química que pueda representar con éxito el total de los productos del escape.

2.6.1 Contaminantes fotoquímicos

Se pueden clasificar a los contaminantes en dos categorías de acuerdo a su origen: primarios y secundarios. Los primarios son aquellos que una vez emitidos son ya especies consideradas contaminantes. Los secundarios son aquellos que después de la fuente de emisión pasan por otro proceso que los convierte en materia contaminante. Dentro de los primeros se encuentra el monóxido de carbono, el dióxido de azufre, el hollín y los hidrocarburos. El caso que involucra a este estudio es un contaminante secundario, el óxido nítrico (NO).

Para entender los procesos que intervienen en la contaminación del aire, hay que explicar la fuente de energía que inicia las reacciones, que en el caso del NO es el espectro solar que recibe la superficie de la Tierra. La energía que portan los fotones es inversamente proporcional a su longitud de onda. Para la luz visible, la longitud de onda se

encuentra entre 4000 y 8000 Angstroms, la energía es de 290 a 145 kJ/mol, cerca de la luz ultravioleta, la longitud de onda está entre 2000 y 4000 Angstroms, con rango de energía entre 290 y 580 kJ/mol. Haciendo una comparación entre estos valores energéticos y las ligaduras que se encuentran en moléculas típicas se observa su importancia: doble ligadura en O₂, aproximadamente 500 kJ/mol; simple ligadura entre C-C, 350 kJ/mol; ligadura de C-H, 420 kJ/mol, triple ligadura en N₂, 942 kJ/mol. Es evidente que la luz que se encuentra en la región ultravioleta es suficiente para disociar estos lazos. La mayoría de las moléculas que se encuentran en la atmósfera no absorben radiación visible, por lo que no hay suficiente energía para romper los lazos o ionizar electrones. Solo unas cuantas moléculas pueden absorber la radiación, como es el caso del dióxido de nitrógeno, NO₂, que es un gas de coloración café-rojizo (este absorbe la radiación azul) y es resultado de la combustión. Hablando en general de los NO_x, en su mayoría se trata de NO (10 veces más que NO₂). Como el dióxido de nitrógeno es el que absorbe la energía, provocando las reacciones fotoquímicas, es necesario que el NO₂ se regenere, de otra forma existiría muy poco para poder seguir sustentando las reacciones. En investigaciones se ha encontrado que el NO₂ participa en una secuencia de reacciones que causan su regeneración, como se observa a continuación:



Donde $h\nu$ representa la luz ultravioleta proveniente del sol. En la reacción (2.1) la energía por radiación disocia el NO₂ para formar NO y el altamente reactivo oxígeno atómico. La siguiente reacción (2.2), que ocurre en la estratosfera, combina el O con O₂ para formar O₃ mediante la acción catalizadora del tercer cuerpo M, que puede ser N₂ u otro O₂. Una vez que se encuentra formado el O₃, este participa en la reacción (2.3) para regenerar el NO₂.

Se debe observar lo siguiente: cada vez que es formada una molécula de O₃, rápidamente es destruida por una reacción con el NO. Entonces el ozono que se mide como contaminante tiene otro mecanismo de formación para que permita al NO ser convertido en NO₂ sin destruir al ozono en el proceso. Las emisiones de hidrocarburos son las que sustentan este mecanismo, que a pesar de su complejidad en cuanto a las reacciones que ocurren, la idea básica puede ser explicada. Algunas especies de hidrocarburos intermedios no tienen suficientes electrones, lo que los vuelve reactivos. A estas especies se les conoce como radicales libres, los cuales participan en una serie de reacciones hasta convertirse en productos estables. Uno de los radicales libres que se forma

en el proceso es conocida como radical peroxiacetil (ROO), es altamente reactivo con el NO y puede oxidarlo a NO₂. De esto se observa que se puede tener una fuente de NO₂ sin tener que destruir el O₃, aumentando la contaminación atmosférica.

2.6.2 Hidrocarburos

Como se mencionó anteriormente, el proceso de combustión se inicia por una chispa. El frente de la flama viaja entonces hacia afuera, en todas direcciones a través de la mezcla sin quemar y en dirección a las paredes de la cámara de combustión. Las superficies de la cámara de combustión están enfriadas por aire o por agua. Debido a esto, la mezcla de aire y combustible se enfría por contacto con estas superficies a menor temperatura. Esta acción de enfriamiento podrá hacer bajar la temperatura de la mezcla en dicha región hasta un punto tal que la flama se apaga o mitiga antes de que se haya consumido todo el combustible presente. El fenómeno se agrava en las cámaras de combustión que tengan alta relación entre la superficie y el volumen. De cualquier manera se formará una película de hidrocarburos sin quemar a lo largo de la pared del cilindro enfriado, lo que causará cierta cantidad de mitigación inevitable de la flama. Estos hidrocarburos no quemados se eliminan de la película a lo largo de las paredes del cilindro y se descargan junto con los gases de la combustión mientras el pistón y sus sellos (los anillos del pistón) se mueven a lo largo del cilindro durante el recorrido de descarga.

Actualmente no se cuenta con un modelo numérico preciso para el caso de emisión de hidrocarburos, como los que existen para CO y NO_x para motores convencionales con carga homogénea. Los modelos para emisiones de hidrocarburos se han estado desarrollando con lentitud, pero de cualquier forma se tienen algunos, como el descrito en [4]. Este modelo fué desarrollado en Ford Motor Company, y toma en cuenta factores que son considerados fuentes y también los procesos de post-combustión. Dentro de las fuentes se encuentran: el volumen de las grietas de la cámara de combustión y del pistón hasta el primer anillo; los coeficientes de difusión y absorción del aceite, así como el espesor de la película que se forma; y el quemado parcial de la mezcla combustible. Los procesos de post-combustión son: la turbulencia que se da en la frontera con la pared de la cámara de combustión; y el quemado de los hidrocarburos en el trayecto al puerto de salida de los gases producto de la combustión, donde todavía se pueden seguir oxidando los productos intermedios. Las recomendaciones que los autores hacen para mejorar el modelo es la incorporación de propiedades termodinámicas y en flujo de fluidos locales e instantáneas. Los factores fundamentales que controlan las emisiones aún no se encuentran perfectamente comprendidos.

Pero existen análisis numéricos [5] cuyos resultados indican que el contenido total de hidrocarburos no quemados es considerablemente menor de lo que se creó comúnmente y que la mitigación termal debida a la baja temperatura de la pared no es una fuente importante de emisiones contaminantes en motores de combustión interna trabajando a condiciones cercanas a la estequiometría.

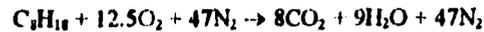
El monóxido de carbono, así como los hidrocarburos no quemados es, en parte, el resultado de la combustión incompleta. Por lo tanto, aquellas condiciones que aumentan la total combustión tienden a reducir la cantidad de monóxido de carbono presente en el gas de escape del motor. La reacción entre el aire y el combustible es un factor importante. Los resultados que son presentados en [6] muestran lo siguiente: mientras aumenta la relación entre el aire y el combustible de 10 a 16, disminuye el CO en el gas de escape de 12% a casi cero. De aquí se puede deducir que un método para disminuir las emisiones de CO es hacer funcionar el motor con mezclas pobres. El valor de la relación entre el aire y el combustible influye de manera determinante en la cantidad de hidrocarburos no quemados emitidos por un motor determinado. Se muestra que el valor de los hidrocarburos no quemados presentes en los gases de escape disminuyen mientras la relación aire y combustible aumenta de 11 a aproximadamente 16, y luego aumenta según aumenta más la relación de la mezcla hasta un valor de 22.5. El aumento de los hidrocarburos no quemados se atribuye a lo que se conoce como falla de encendido. La mezcla es tan pobre que la combustión no siempre se mantiene por la chispa de encendido.

Los óxidos de nitrógeno se forman básicamente por reacciones entre el oxígeno y el nitrógeno atmosféricos admitidos al motor. La cantidad de óxidos de nitrógeno formados constituyen funciones complicadas de la temperatura, presión, tiempo de reacción y las cantidades presentes de los reactivos, por lo que se habla de esto en una sección aparte.

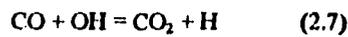
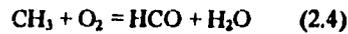
Mientras más se aumente la relación entre el aire y el combustible, hasta un 11:1, disminuyen las concentraciones de los hidrocarburos no quemados y de monóxido de carbono. Un aumento adicional en el combustible en la relación da por resultado una reducción de NO pero aumentan los hidrocarburos. Se puede concluir de esta manera que no es posible obtener las cantidades mínimas de HC, CO y NO simultáneamente efectuando solo cambios en la relación entre el aire y el combustible.

2.6.3 Formación del monóxido de carbono

Si tomamos como ejemplo la combustión de una mezcla octano-aire estequiométrica, se tiene lo siguiente:



con una razón aire-combustible en masa de 15.1, y observamos que el CO no debería aparecer ya que se está teniendo una combustión completa. Si ahora se toma en cuenta la teoría del equilibrio químico, idealmente solo deberían existir pequeñas concentraciones de CO y NO en el escape del automóvil debido a que las constantes de equilibrio para su formación tienen valores muy pequeños para la temperatura y presión atmosféricas. Pero las cantidades que se miden son mucho mayores en la realidad debido a la disociación. Las temperaturas de llama que se alcanzan son del orden de 2000 K, aquí se encuentra razonable la formación de CO, pero al reducir la temperatura, la concentración de CO sería extremadamente baja si se alcanzara el equilibrio. Las reacciones que se crece son de mayor importancia son las siguientes:



Si ocurriera algo que diera lugar a la formación del radical metil (CH_3), este sería inmediatamente oxidado como lo indica la reacción (2.4), dando lugar a un radical formil (HCO) y agua. Algo que es muy importante es que la oxidación de los hidrocarburos forma CO en sus pasos intermedios. Una vez que el CO se encuentra formado, su oxidación hacia CO_2 se muestra en la reacción (2.5) mediante el radical OH, lo cual es la ruta más rápida. La oxidación directa mediante oxígeno molecular es lenta. Se cree que la reacción (2.6) es la más importante en cuanto a la formación de radicales OH. Esta reacción tiene una alta energía de activación, por lo que puede ser una limitante a la oxidación del CO bajo las condiciones de mezcla pobre controlando la razón de formación de OH. Cuando la temperatura cae, el suministro de radicales OH está dramáticamente limitado y el CO ya no puede seguir siendo oxidado, escrito de otra manera, el CO se congela cuando la temperatura baja rápidamente, lo cual ocurre en los motores de combustión interna en el momento de apertura de la válvula de escape.

Para un panorama general en cuanto a la situación del CO, a altas temperaturas, la disociación del CO_2 y la formación de CO no se encuentran limitadas cinéticamente, así que los valores en la concentración se aproximan a los dados por el equilibrio. Pero en un enfriamiento rápido, la razón de formación hacia adelante para oxidar el CO a CO_2 si se

encuentra limitado por la cinética. Como el CO no se ha oxidado pueden existir concentraciones de super-equilibrio en el múltiple de escape.

2.6.4 Formación de los óxidos de nitrógeno

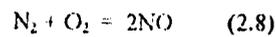
Los óxidos de nitrógeno juegan un papel importante en la formación del smog fotoquímico, como se comentó anteriormente. De estos óxidos, los más importantes son NO y NO₂. Pero se ha debatido cuanto NO₂ se produce en una flama directamente y cuanto NO₂ es realmente medido como resultado de las reacciones que ocurren en las sondas de muestreo. La mayoría del NO_x que se mide es probablemente producido como NO en motores encendidos por chispa.

2.6.4.1 Oxido nítrico (NO)

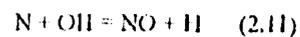
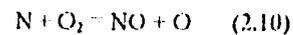
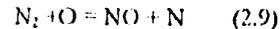
Existen tres formas básicas para la formación del NO, a continuación se explican.

Mecanismo de Zeldovich.

En flamas premezcladas es posible estimar la concentración de NO a partir del siguiente equilibrio:



Este equilibrio no se obtiene siempre por que la razón de formación de la reacción química es finita. Las reacciones elementales que se encuentran involucradas en el mecanismo de Zeldovich empiezan con un átomo de oxígeno que reacciona con una molécula de nitrógeno. Los átomos de oxígeno son formados por la disociación del O₂ (O₂ → O + O), o por un átomo de hidrógeno que reacciona con O₂ (H + O₂ → OH + O). A continuación se muestran las tres reacciones del mecanismo:



Las constantes para la razón de formación hacia adelante de las tres reacciones son:

$$k1^+ = 1.4 \times 10^{14} \exp(-78,500/RT)$$

$$k2^+ = 6.4 \times 10^9 T \exp(-6,280/RT)$$

$$k_3^+ = 2.8 \times 10^{13}$$

Las constantes para las reacciones en sentido contrario son las siguientes:

$$k_1^- = 1.6 \times 10^{13}$$

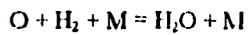
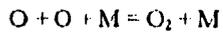
$$k_2^- = 1.5 \times 10^9 T \exp(-19,500/T)$$

$$k_3^- = 2.0 \times 10^{14} \exp(-23,650/T)$$

Las unidades de las constantes son $\text{cm}^3/\text{mol}\cdot\text{s}$

Para la primera reacción se observa rápidamente que su energía de activación es muy grande (de acuerdo al arreglo de Arrhenius) y es sensible a la temperatura, por lo que requiere de una muy alta, por lo que esta resulta ser la reacción más lenta. Existe una gran cantidad de N_2 disponible en la atmósfera, por lo que la concentración de O es el parámetro que controla la reacción. La producción de NO puede ser controlada limitando la temperatura o reduciendo la concentración de átomos de oxígeno (estas dos variables no son independientes entre ellas). Otra forma de controlar la reacción consiste en limitar el tiempo de residencia a alta temperatura para tomar ventaja de la relativa lentitud de la reacción. Se ha encontrado que el tiempo de residencia es importante por que afecta las emisiones de NO, como por ejemplo, en las turbinas de gas.

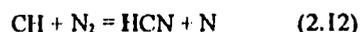
Las predicciones de NO son complicadas por la sensibilidad de la razón de concentración del átomo de O. Se ha encontrado que los átomos de O no se encuentran en equilibrio en las flamas. Su concentración está en super-equilibrio como resultado de la reacción lenta con tercer cuerpo que los hace desaparecer del sistema, como las siguientes reacciones:



Debido a que la reacción (2.9) es lenta, se creía que todo el NO se formaba en los gases de la post-flama de un quemador de flama premezclada. Pero en experimentos se encontró que cuando se extrapolaban las mediciones de NO hacia el frente de la flama, las concentraciones de NO no llegaban a ser cero, sino a un valor finito significativo. Fenimore fué el primero en decir que existía un mecanismo adicional para el NO en las flamas, este ha sido llamado "NO prompt".

Mecanismo del "NO prompt"

Fenimore notó que el NO prompt no se encontraba en flamas de H₂-aire o de CO-aire. Algunas especies de hidrocarburos son las responsables de este tipo de NO. Existe un mecanismo que está relacionado con CH el cual causa el color violeta de las flamas. El nitrógeno reacciona con el CH de la siguiente manera:



Los átomos de nitrógeno que se desprenden de estas reacciones pueden llegar a formar NO mediante las reacciones (2.10) y (2.11) y el CN puede promover al NO como el resultado de una reacción de O u O₂.

NO formado por el nitrógeno contenido en el combustible

Algunos combustibles tienen compuestos a base de nitrógeno, el cual es convertido a NO por sí mismo dentro de un sistema de combustión. Estos compuestos de nitrógeno se descomponen por acción térmica cuando entran a la zona de la flama. Los precursores de NO generalmente son especies de bajo peso molecular que contienen nitrógeno como NH₂, HCN, CN, NH₃, etc. En la experimentación se ha medido la rapidez con la cual ocurre la conversión de estas especies a NO, y resulta ser del mismo orden de velocidad que las reacciones que desprenden calor. La concentración de NO en la zona de la flama bajo estas condiciones excede de manera significativa la concentración de equilibrio.

De acuerdo a la referencia [7] las especies que tienen fijación de nitrógeno (NO + HCN + NH₃) de acuerdo a datos de una flama de difusión turbulenta son una medida significativa del potencial de emisión de la flama. El control de estas emisiones se puede dar aumentando la temperatura de la flama precalentando el aire, lo que causa una reducción en las especies nitrogenadas. Esta reducción ocurre solo en estrechos rangos de la razón de equivalencia y solo para condiciones de la flama con bajas concentraciones de hidrocarburos no quemados.

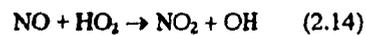
En los motores de combustión interna se considera que el mecanismo "prompt" no actúa debido a que prácticamente no existe un región de post-flama significativa, además de que el combustible de este estudio no contiene nitrógeno, así que consideremos que todo el NO es formado por el mecanismo termal o de Zeldovich.

Se sabe que las reacciones químicas que aumentan la concentración de NO son dependientes de la temperatura de la flama, así que cuando se aumenta la temperatura del aire antes de ser mezclado con el combustible, se tiene un incremento como indica [8].

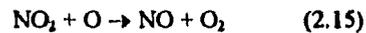
Estos resultados indican que un incremento a la temperatura de entrada del aire viene acompañado de un incremento en las emisiones de NO, pero también indican que este efecto se vuelve más importante a altos valores de presión. Esto es atribuido a la supresión de los efectos de la disociación química a altas presiones, lo que causa que la temperatura de la flama aumente, resultando en un incremento de la sensibilidad a la variación de la temperatura de entrada del aire. De lo anterior se obtiene la siguiente conclusión: las altas presiones están asociadas con altas temperaturas de flama, razones de formación de reacciones químicas más rápidas y una ampliación de los límites de flamabilidad que facilita la combustión a valores de ϕ mayores de 1, que a bajas presiones de combustión serían muy ricas para quemarse.

2.6.4.2 Dióxido de nitrógeno (NO₂)

El dióxido de nitrógeno es formado también durante la combustión. Consideraciones en el equilibrio químico indican que para los gases producto de la combustión a una temperatura típica de flama la relación NO₂/NO resulta ser muy pequeña, prácticamente despreciable en el caso de los motores encendidos por chispa, mientras que en los motores diesel la relación se encuentra entre el 10 y 30% del total de emisiones de óxidos de nitrógeno. Un mecanismo posible de formación del dióxido de nitrógeno es mediante el NO formado en la zona de la flama puede ser rápidamente convertido en NO₂ mediante la siguiente reacción:



Después la conversión de este NO₂ a NO ocurre así:

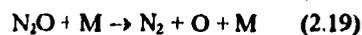
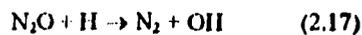
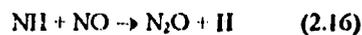


siempre y cuando el NO₂ formado en la flama no sea mitigado por la mezcla con un fluido frío. Esta explicación es consistente cuando se tienen las relaciones NO₂/NO más altas en cargas ligeras para los motores diesel, cuando las regiones más frías que pueden evitar la reconversión en NO son extendidas.

Algunas veces se acostumbra a hacer mediciones de óxidos de nitrógeno totales, NO mas NO₂, con un analizador de quenculuminiscencia y se reporta esta combinación como NO_x.

2.6.4.3 Óxido nitroso (N₂O)

El óxido nitroso tiene un papel muy importante en la química de la formación de contaminantes en la atmósfera. De acuerdo al estudio realizado [9], en flamas laminares, premezcladas, ricas en combustible, el mecanismo de formación y remoción es mediante la siguiente secuencia de reacciones:



2.7 Equipo de control de emisiones contaminantes

El control en las emisiones contaminantes debidas a los motores de combustión interna se puede atacar de dos maneras: mejorando los combustibles utilizados (disminuyéndoles el nivel de plomo, azufre, nitrógeno y fósforo) y removiendo los contaminantes que se encuentran en los gases producto de la combustión. El primer caso involucra procesos químicos y físicos que ocurren en las refinerías, por lo que no los vamos a tratar en este estudio. El segundo caso consiste en el tratamiento de los gases que salen de la cámara de combustión del motor, por lo que los dispositivos de control de contaminantes deben estar acoplados directamente a la cámara y formar parte de todo el sistema del automóvil. Actualmente los sistemas con los que se cuentan son los convertidores catalíticos (oxidan HC y CO, y reducen los NO_x), reactores térmicos (oxidan HC y CO) y filtros y trampas para partículas (se utilizan generalmente en los motores diesel).

La temperatura de los gases producto de la combustión en un motor encendido por chispa varía generalmente de 400 a 600°C. Estos mismos trabajan con relaciones combustible-aire equivalentes entre 0.9 y 1.2. Los gases de escape contienen un poco de oxígeno (cuando la mezcla es pobre) o si no una cierta cantidad de CO (cuando se trata de una mezcla rica).

Los procesos para eliminar contaminantes de los gases de escape que salen de la cámara de combustión puede hacerse mediante dos mecanismos: catalítico y térmico. La oxidación de hidrocarburos en fase gaseosa sin la utilización de un convertidor catalítico implica un tiempo de residencia mayor a 50 ms y temperaturas superiores a 600°C. La

oxidación de CO requiere al menos 700°C. Estas altas temperaturas se pueden lograr atrasando la chispa (lo cual hace que tengamos una pérdida de eficiencia) y aislando térmicamente el múltiple de escape. El tiempo de residencia puede hacerse más grande aumentando el volumen del múltiple de escape. Lo anterior corresponde a un convertidor térmico.

La oxidación catalítica de HC y CO puede lograrse a temperaturas de 250°C, la diferencia de temperatura comparada con la del convertidor térmico es bastante considerable. El único medio eficaz para eliminar las emisiones de NO_x es utilizando el convertidor catalítico. La reducción del NO mediante CO, HC o H₂ para producir N₂ es el proceso catalítico preferido. Este proceso es utilizado solamente en emisiones de motores encendidos por chispa, además que la utilización de convertidores catalíticos se ha estado extendiendo, como en México, donde desde 1991 todos los vehículos (excepto camiones y pick-ups) vienen equipados con estos dispositivos.

2.7.1 Convertidores catalíticos

En la década de los años sesenta se empezaron a desarrollar soluciones para el problema de la contaminación atmosférica, en especial para el grave problema de las emisiones provocadas durante la combustión. El resultado de las investigaciones debería arrojar características acerca de costos, confiabilidad, eficiencia, durabilidad y el margen de funcionamiento.

La utilización de convertidores catalíticos se dió en un principio en el área de la industria química, donde era común encontrar estos equipos. La función de estos era acelerar o completar la reacción química en alguna fase del proceso. Debido a problemas técnicos no fue posible la aplicación de los convertidores catalíticos en motores de combustión interna hasta mediados de los setentas, y a partir de entonces se han tenido avances importantes por toda la investigación que ahora existe detrás de ellos.

Para comprender el funcionamiento de los convertidores es necesario saber en que consiste el proceso de catálisis. Este consiste en una reacción química heterogénea, la cual se acelera mediante un agente externo, y durante en cual se tienen de manera simultánea fenómenos de transferencia de masa y de calor. Un catalizador se define como un agente químico que altera la velocidad de reacción, pero no sufre ningún cambio. Una de las características del proceso de catálisis es la no dependencia de la concentración de los reactantes y la velocidad de reacción. En la industria automotriz el control de las emisiones contaminantes se realiza mediante una combustión catalítica para completar el proceso de combustión y acercarlo lo más posible al proceso ideal.

En estudios como [10] se muestra el efecto de materiales catalíticos sobre mezclas combustibles. La secuencia que sigue en el proceso de catalización está dada por 5 pasos fundamentales en cualquier reacción heterogénea. El estado del complejo de molécula-catalizador es cuando se tiene una configuración de baja energía que provee una ruta más sencilla para que los reactantes procedan a la reacción subsecuente para formar los productos finales. El primer paso es la difusión del reactante sobre la superficie catalizadora. Después algunas moléculas de reactante son adsorbidas en la superficie para formar el respectivo complejo molécula-catalizador. La reacción se puede dar entre dos moléculas adsorbidas o entre una adsorbida y la otra en fase gaseosa. Los productos formados son desorbidos de la superficie y se difunden dentro del flujo de gases. De estos pasos, el primero y el último son exclusivamente fenómenos físicos de difusión de masa a través de los cuales los reactantes y sus productos son llevados y regresados de la superficie catalizadora. La adsorción, reacción y desorción son procesos químicos con una única energía de activación asociada a cada paso. Todo esto agrega reacciones al mecanismo de oxidación del combustible, es decir que el tener un sistema de catalizador implica añadir los procesos de la cinética química que interaccionan con la superficie. Lo anterior complica aún más la modelación de la oxidación de hidrocarburos.

Los convertidores catalíticos utilizados en los motores encendidos por chispa consisten de un material catalítico activo dentro de una estructura metálica diseñada especialmente para este propósito, y por donde los gases producto de la combustión fluyen a través del lecho catalítico. Los materiales activos empleados para la oxidación del monóxido de carbono y de los hidrocarburos y la reducción del óxido nítrico deben ser distribuidos en una superficie amplia para que se cumpla la transferencia de masa entre la fase gaseosa y la superficie catalítica activa, para que de esta manera permita una eficiencia de conversión cercana al 100% con alta actividad catalítica. Se tienen dos tipos de convertidores los cuales son utilizados comúnmente, como se muestra en la figura 2.3. Un sistema emplea una estructura cerámica de tipo de panal de abeja o monolítica sostenida en un recipiente metálico. Los materiales catalíticos se encuentran impregnados en alúmina de gran porosidad, la cual tiene un espesor de aproximadamente 20 μm y se encuentra aplicada en las paredes de los pasajes del convertidor. El típico convertidor de estructura monolítica tiene una sección transversal cuadrada de dimensiones interiores de aproximadamente 1 mm separado por una pared porosa de 0.15 a 0.3 mm . El número de pasajes por centímetro cuadrado varía de 30 a 60 pasajes.

El recubrimiento de alúmina tiene entre el 5 y 15% del peso del monolito, y tiene una superficie de 100 a 200 m^2/kg . El otro diseño de convertidor utiliza un lecho de pellets cerámicos de geometría esférica, los cuales dan una gran área superficial de contacto con el

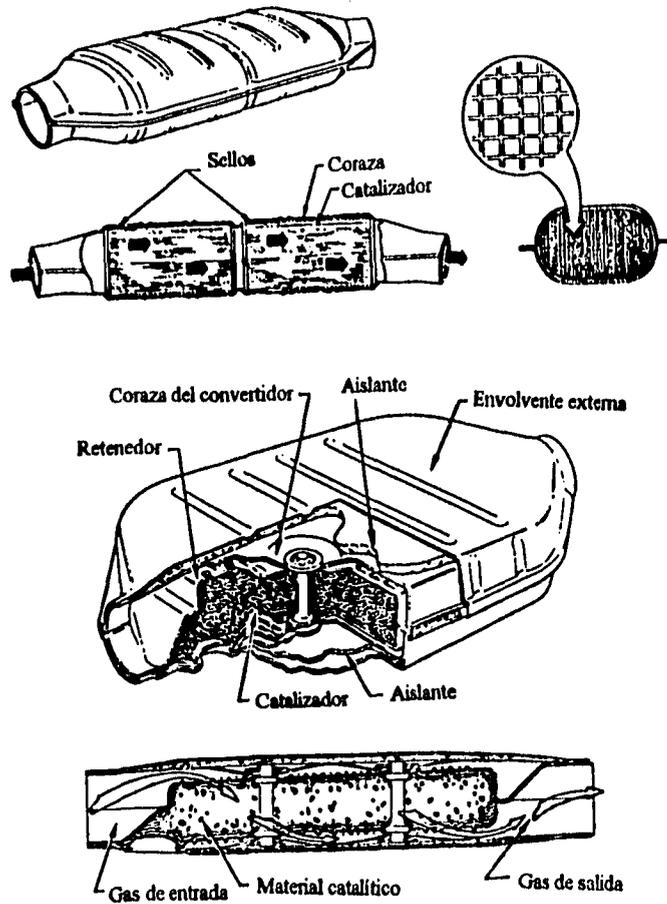


Figura 2.3

flujo. Con el catalizador de pellets, el metal noble que realiza la catalización se encuentra impregnado en la superficie porosa del pellet de alúmina, cuyo tamaño generalmente es de 3 mm de diámetro. El material de los pellets se escoge para que tenga una buena resistencia al impacto y la abrasión después de exponerse a temperaturas del orden de 1000°C. El flujo de los gases producto de la combustión se hace pasar a través del lecho, donde se tiene gran área de flujo y una baja caída de presión. En este tipo de convertidor se busca que el flujo sea turbulento, lo que da por resultado gran transferencia de masa. En los convertidores monolíticos el flujo a través de los pasajes es de tipo laminar.

La función de los convertidores catalíticos es oxidar hidrocarburos y CO para formar vapor de agua y CO₂ en el flujo de gases de salida o gases exhaustos, los cuales contienen típicamente 12% de CO₂ y H₂O, 100 a 2000 ppm de NO, 20 ppm de SO₂, 1 a 5% de O₂, 0.2 a 5% de CO y 1000 a 6000 ppm de HC, además de pequeñas cantidades de

plomo y fósforo. La mitad de los hidrocarburos emitidos por el motor son componentes no quemados. Debe existir suficiente oxígeno presente para oxidar el CO y los HC, y este debe ser entregado por el mismo motor, el cual debe estar trabajando con una mezcla pobre o se puede colocar una bomba que introduce aire en el múltiple de escape, justo después de la válvula de escape.

Debido a su gran actividad intrínseca, los metales nobles son los ideales para ser utilizados como catalizadores en los convertidores. Presentan una alta actividad específica para la oxidación de los HC además de una resistencia a la pérdida de actividad debida a una baja temperatura. Una mezcla de platino (Pt) y paladio (Pd) es lo más utilizado comúnmente. Para la oxidación de CO, olefinas y metano, la actividad específica del Pd es más alta que la del Pt. Para la oxidación de los compuestos aromáticos, el Pd y el Pt tienen la misma actividad. En la oxidación de parafinas de hidrocarburos el Pt tiene mayor actividad que el Pd. Los metales nobles puros son sinterizados rápidamente entre un rango de temperatura que abarca de 500 a 900°C, el cual puede ocurrir debido a la temperatura de los gases exhaustos. Debido a que el comportamiento catalítico se manifiesta exclusivamente en la superficie, los metales nobles se deben distribuir finamente en la superficie inerte de la alúmina la cual previene el contacto de partícula con partícula, con lo cual se evita el sinterizado. El tamaño de las partículas de los metales nobles en un catalizador nuevo es de menos de 50 nm. Este puede aumentar a 100 nm cuando el convertidor está expuesto a altas temperaturas de los gases del vehículo [2].

La concentración típica de metales nobles en un convertidor con estructura monolítica es entre 1 y 2 g/dm³ de la estructura de panal, con una relación entre metales de Pt/Pd = 2 en peso. Se utiliza como regla que el volumen del panal cerámico requerido es la mitad del volumen desplazado por el motor.

La eficiencia de conversión del sistema catalizador es la relación de la diferencia de la masa de entrada menos la de salida entre la masa de entrada, lo que nos indica que porcentaje se está convirtiendo dentro del sistema. Ponemos el ejemplo de HC:

$$\eta_{cat} = (m_{HCent} - m_{HCsal}) / m_{HCent} = 1 - (m_{HCsal} / m_{HCent})$$

La variación en la eficiencia de conversión en un típico convertidor catalítico de oxidación respecto a la temperatura se muestra en la figura 2.4.

En temperaturas suficientemente altas la eficiencia de la conversión en estado estable de una oxidación va del 98 al 99% para CO y 95% o más para los HC. De cualquier forma, la catalización no es efectiva hasta que la temperatura se haya elevado

arriba de 250 o 300°C. El término temperatura *light-off* es utilizado para denotar la temperatura a la cual la eficiencia de la catalización es superior al 50%.

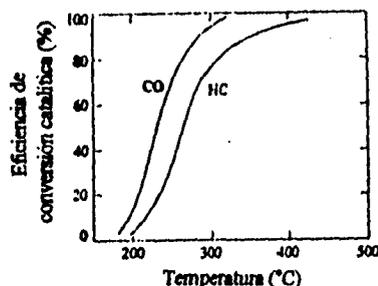


Figura 2.4

Los rangos anteriores se aplican a convertidores cuyos componentes se encuentran "frescos", es decir, nuevos. Los materiales catalíticos se van degradando con el uso, su eficiencia se va reduciendo. La catálisis actúa adsorbiendo los reactantes en las superficies de los sitios de mayor actividad, siguiendo después la reacción, para finalizar con la desorción de los productos. La degradación de la catalización involucra tanto la desactivación de los catalizadores por envenenamiento debido a ciertos materiales y también a la reducción del área efectiva. El envenenamiento afecta la actuación en estado permanente del convertidor, así como también inhibe el calentamiento de este. Cuando el envenenamiento ocurre, la actividad catalítica se ve reducida por el bloqueo físico de los sitios de actividad o por la interacción química de algún material directamente con los catalizadores. El plomo que se utiliza para elevar el octanaje y el fósforo en los aditivos del lubricante son los materiales más dañinos para los catalizadores. La gasolina utilizada para vehículos equipados con convertidor catalítico contiene otros agentes que sustituyen al plomo para elevar el octanaje, pero de cualquier forma esta gasolina se contamina con pequeñas cantidades debido al sistema de distribución de gasolina (10 mg Pb / dm³). Entre el 10 y 30% del plomo del combustible termina en el convertidor, además de que la eficiencia de este se ve afectada por la cantidad de plomo que se llegue a acumular, con lo que la oxidación de hidrocarburos se reduce mucho, más que la oxidación del CO, la cual también se ve afectada.

Los vehículos equipados con convertidor catalítico llegan a emitir ácido sulfúrico en aerosol. La gasolina sin plomo contiene de 150 a 600 ppm en peso de azufre, el cual sale de la cámara de combustión como SO₂. Este SO₂ puede ser oxidado en el catalizador a SO₃ que combinado con el agua en condiciones ambientales llega a formar H₂SO₄ en aerosol. El SO₃ puede ser absorbido químicamente por la alúmina de la superficie del catalizador, a temperaturas menores de 500°C. Cuando la temperatura aumenta en el catalizador, el SO₃

que se encuentra guardado es emitido como una mezcla de SO_2 - SO_3 . La producción de SO_3 puede ser reducida aumentando o reduciendo la temperatura en el catalizador. El paladio y el rodio producen menos SO_3 comparados con el platino y tienen actividad catalítica comparable al actuar sobre el CO y los HC.

Catalizadores de tres vías

Cuando un motor se encuentra trabajando con una relación de aire-combustible cercana a la estequiometría, entonces la reducción de NO y CO así como la oxidación de HC pueden realizarse en un mismo lecho catalítico. La efectividad del catalizador trae consigo un estado cercano al equilibrio en la composición de los gases exhaustos, como sería en este caso una composición de CO_2 , N_2 y H_2O . Suficientes gases reductores estarán presentes para actuar sobre el NO y también suficiente oxígeno para oxidar los hidrocarburos y el CO. Estos dispositivos son llamados catalizadores de tres vías, ya que eliminan simultáneamente los tres contaminantes.

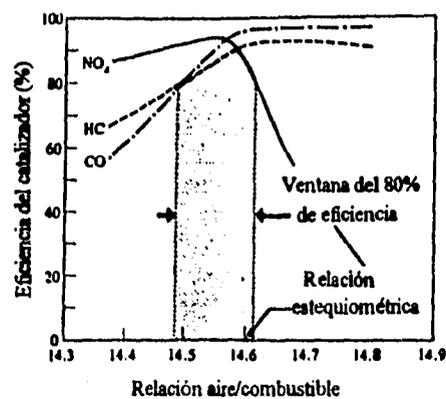


Figura 2.5

En la figura 2.5 se muestra la eficiencia de conversión para NO, CO y HC en función de la relación aire-combustible. Hay un rango estrecho para la relación aire-combustible cercana a la estequiométrica en donde se encuentran marcadas las eficiencias más altas para la conversión de los tres contaminantes. El ancho de este rango es de aproximadamente 0.1 en la relación aire-combustible para catalizadores con alto uso, y depende de la formulación del catalizador y de las condiciones de operación del motor.

En el umbral al cual trabaja eficientemente la conversión de los tres contaminantes debe tenerse gran precisión para mantener la relación aire-combustible, por lo que utilizar

un carburador ordinario no es lo óptimo. Lo mejor es utilizar un sofisticado sistema de inyección electrónica de combustible, para esto se necesita de un control de lazo cerrado, el cual mantiene la relación correcta de aire-combustible. Un sensor de oxígeno es colocado en el múltiple de escape para detectar cuando el motor se encuentra operando con una mezcla rica o una pobre de acuerdo a la relación estequiométrica y manda una señal para ajustar al sistema de inyección para la mezcla de aire-combustible deseada.

El medio que contiene a los materiales catalíticos debe cumplir los siguientes requisitos:

- 1.- Alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas.
- 2.- Resistencia al choque térmico.
- 3.- Bajo coeficiente de expansión térmico.
- 4.- Estabilidad química a altas temperaturas.
- 5.- Alta relación de Área Superficial / Volumen
- 6.- Ser inertes respecto a los gases que se transforman o a sus subproductos.
- 7.- Bajo peso.
- 8.- Bajo costo.

El sistema completo del convertidor catalítico debe reunir las siguientes condiciones, además de las citadas anteriormente:

- 1.- La caída de presión en el convertidor debe ser mínima para que el ciclo tenga la máxima eficiencia posible. Las caídas de presión en los convertidores que se utilizan en la actualidad son de 0.2 mm Hg o menos (0.00387 psi).
- 2.- La geometría interior del convertidor debe ofrecer la mayor área superficial de reacción posible por unidad de volumen.
- 3.- Alta eficiencia en el proceso de conversión, además de que debe cumplir con un rango alto de condiciones de trabajo (gasto másico y temperatura de operación).
- 4.- El tamaño del equipo debe ser pequeño para cumplir con las restricciones de espacio de los vehículos comerciales convencionales.

Una desventaja en estos equipos es que deben alcanzar cierta temperatura antes de llegar a su máximo punto de eficiencia. El tiempo promedio en alcanzar este punto es de 2 minutos. En [11] se presentan proyectos de convertidores catalíticos para vehículos de emisiones ultra-bajas. Estos convertidores cuentan con sistemas de precalentamiento para que desde el momento del encendido, la eficiencia en la conversión sea alta. Se cuenta principalmente con cuatro sistemas: el catalizador calentado mediante electricidad, el calentado mediante un quemador, el catalizador con sustrato de adsorción y el catalizador con trampa para hidrocarburos.

El precalentamiento mediante electricidad ya es aplicado a nivel industrial, donde se tienen variados diseños, los cuales cuentan con un sustrato de material resistivo, que es el que funciona como calentador. En el caso de automóviles, la energía para el precalentamiento debe provenir de la batería, y la potencia necesaria para este propósito se encuentra entre 3 y 8 kW. Esto se debe resolver mediante la colocación de una batería extra, pero en un futuro esta segunda batería podría eliminarse reduciendo el consumo de potencia del precalentador.

Debido a la baja eficiencia en la producción de electricidad en los automóviles, la utilización directa de combustible en un quemador para calentar el catalizador es una buena opción para el precalentamiento. La idea del precalentamiento sin que exista descarga de la batería es más aceptable. El resultado usando un quemador es que se tienen temperaturas de más de 300°C al arrancar el motor. Durante los primeros segundos, las emisiones son más altas que si no se tuviera el quemador. Una fuente son los hidrocarburos que provienen de la ignición del quemador, y la otra es debido a la superficie catalizadora que ya se encuentra caliente, desorbiendo todos los hidrocarburos. Este efecto desaparece después de 25 s.

Los sistemas de adsorción comparados con el sistema tradicional de convertidor catalítico, reducen las emisiones de hidrocarburos más de un 70% durante los primeros 20 segundos. Pero la desorción comienza una vez que el material catalítico se encuentra listo para la oxidación, causando que los hidrocarburos que se encontraban atrapados en un principio sean emitidos otra vez.

2.7.2 Convertidores térmicos

La oxidación del CO y de HC puede ocurrir en un motor encendido por chispa a la salida del cilindro bajo ciertas circunstancias. La oxidación después del múltiple de escape puede realizarse mediante la utilización de un reactor térmico. Este es una estructura alargada que se coloca a la salida del cilindro. Su función es mezclar rápidamente los gases producto de la combustión con aire secundario inyectado al puerto de escape (se requiere que el motor opere con una mezcla rica para producir una atmósfera oxidante), esto se hace para uniformizar la temperatura y la composición de los gases de escape, además se mantiene una temperatura suficiente para oxidar la mayor cantidad de HC y CO que salga del cilindro. En la figura 2.6 se muestra un ejemplo de uno de estos reactores.

Las temperaturas que se utilizan en el reactor para la oxidación de CO y HC son 700°C y 600°C, respectivamente. La temperatura en el múltiple de escape de un motor convencional no es suficiente como para lograr alguna reducción de las emisiones. Para

que la reducción se logre en gran escala, el reactor debe ser diseñado para que se tengan pérdidas de calor mínimas y un máximo de tiempo de residencia. En suma, se busca un rápido calentamiento del equipo en cuanto el motor se ponga en marcha y que la inercia térmica sea baja. Por el momento se utiliza una coraza de acero de poco espesor dentro de una estructura metálica que le dé rigidez. Con un buen diseño para el flujo de los gases, este dispositivo mantiene las pérdidas de calor en un mínimo si se aísla térmicamente la coraza interior del reactor.

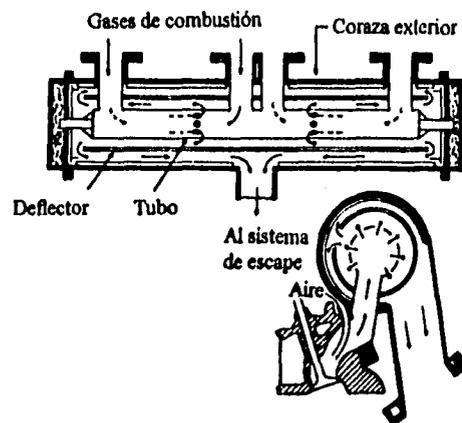


Figura 2.6

La eficiencia del reactor depende de la temperatura de operación, la disponibilidad de oxígeno en exceso mezclado en los gases de la reacción y el volumen del reactor. La temperatura de operación del reactor depende de la temperatura de entrada de los gases producto de la combustión, las pérdidas de calor y de la cantidad de HC, CO y H₂ que se quemen en el reactor. Se ha encontrado que un aumento de 220 K hace que se reduzca la proporción de CO en 1.5%. Como consecuencia de esto, los reactores que funcionan con gases producto de una mezcla rica en combustible y aire secundario dan una mayor reducción en las emisiones de HC y CO que aquellos reactores que trabajan con una mezcla pobre y que no necesitan aire secundario. Para los gases producto de una combustión de una mezcla pobre, la temperatura del reactor es cientos de grados menor que si fuera una operación con mezcla rica, por lo que la reducción de emisiones de CO se dificulta. Para la operación con mezcla muy pobre, la reducción de HC es marginal.

Una limitación práctica en la eficiencia del reactor que opera con los productos de una mezcla rica es el mezclado dentro de la coraza del aire auxiliar con los gases que salen del cilindro. El mezclado de los gases y el aire se logra por el arreglo mismo del reactor, mediante la disposición de deflectores. En sistemas que utilizan una bomba convencional, se logra la reducción máxima de HC y CO cuando se cuenta con un exceso de aire del 10

al 20% en la mezcla. Aún cuando se cuente con alta temperatura dentro del reactor, no se logra el 100% en la reducción debido a una mezcla incompleta.

2.8 Descripción del código para simulación en computadora

El código se encuentra desarrollado en [12] en lenguaje Fortran. El código se utiliza para simular la operación de un motor de combustión interna encendido por chispa. La simulación se realiza en la carrera de compresión y de expansión de la mezcla (empieza en el punto muerto inferior, llega al superior y regresa al inferior).

Este programa tiene la gran ventaja de que se pueden variar parámetros de operación del motor y de su geometría, así como el combustible a utilizar y la presión y temperatura iniciales.

Los datos de entrada del programa son los siguientes:

- Relación de compresión
- Diámetro del pistón
- Carrera
- Relación entre la mitad de la carrera entre la longitud de la biela
- Velocidad del motor
- Angulo que dura la combustión
- Angulo de encendido
- Relación de equivalencia
- Fracción residual
- Presión inicial
- Temperatura inicial
- Temperatura de pared

El código cuenta con datos [13] para obtener propiedades termodinámicas de las especies que se relacionan con la combustión. Estos datos son coeficientes de polinomios mediante los cuales se obtienen la entalpía, entropía y calor específico a una determinada temperatura. En otra parte del código es posible modificar el tipo de combustible que se está usando, cambiando el valor de los coeficientes de los polinomios y su composición química, y así no hay restricción a utilizar un solo combustible. El combustible que el código tenía antes de que se modificara era gasolina (C_4H_{10} de acuerdo a [12]), y los polinomios de propiedades termodinámicas eran distintos a los de las demás especies del programa. El programa tuvo que ser adecuado para poder trabajar con una mezcla de mas

de un hidrocarburo (propano, butano, propileno y buteno) en una proporción variable, así como también el tipo de polinomios que utilizaba.

La salida del código entrega las siguientes variables para cada ángulo del cigüeñal: volumen, fracción quemada, presión, temperatura de la fracción quemada, temperatura de la fracción no quemada, trabajo entregado, pérdidas de calor, masa total y fuga de calor. Al código se le agregó otra subrutina, la cual calcula la cantidad de óxido nítrico que se forma durante la combustión. De acuerdo a los objetivos de la tesis, la parte más importante para este estudio es esta última.

Utilizando el código se piensa encontrar la variación del NO respecto a los parámetros de operación del motor, para que de esta manera se pueda dar credibilidad de que el código trabaja de acuerdo a la realidad, haciendo una comparación entre los resultados de este y los obtenidos experimentalmente, los cuales se pueden encontrar en literatura sobre motores de combustión interna. Además de los resultados sobre el NO, también se piensa observar el comportamiento de la eficiencia y la presión media efectiva del motor de acuerdo a las variaciones que le practiquemos, para de esta forma poder obtener de manera teórica las mejores condiciones de operación, las cuales nos den la mayor eficiencia y el nivel más bajo de NO.

Cálculo de la concentración del NO en el código

Para calcular la concentración el código hace una aproximación a las emisiones de NO considerando el equilibrio químico. El paso siguiente es sustituir la idea de equilibrio con una razón de formación finita para el NO, es decir, mediante la aplicación de la cinética química. Se hace la suposición de estado estable para los átomos de N y equilibrio para otras especies provenientes de la combustión para poder derivar una expresión para $d[\text{NO}]/dt$.

La expresión para el cambio en la concentración de NO de acuerdo a la referencia [2,14] es desarrollada de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} d[\text{NO}]/dt = & k_1^+ [\text{N}_2] [\text{O}] - k_1^- [\text{NO}] [\text{N}] + k_2^+ [\text{N}] [\text{O}_2] \\ & - k_2^- [\text{NO}] [\text{O}] + k_3^+ [\text{N}] [\text{OH}] - k_3^- [\text{NO}] [\text{H}] \end{aligned} \quad (2.1)$$

Debido a que [N] es mucho menor que la concentración de otras especies de interés ($\sim 10^{-8}$ en fracción molar), la aproximación de estado estable es apropiada: $d[N]/dt$ es igualado a cero y de la ecuación (2.1) se elimina [N]. Entonces la razón de formación del NO se convierte en:

$$d[NO]/dt = 2k_1^+ [O] [N_2] (1 - [NO]^2 / K [O_2] [N_2]) / (1 + k_1^+ [NO] / (k_2^+ [O_2] + k_3^+ [OH]))$$

donde $K = (k_1^+ / k_1^-) (k_2^+ / k_2^-)$. Las concentraciones de las especies involucradas son calculadas mediante la subrutina ECP del código, utilizando el método de Runge-Kutta.

El NO se forma tanto en el frente de la flama como en los gases de postflama. En los motores la combustión ocurre a altas presiones por lo que la zona de reacción de la flama es extremadamente delgada (~ 0.1 mm) y el tiempo de residencia es corto. Además, la presión dentro del cilindro aumenta durante casi todo el proceso de combustión, así que los gases producto que se formaron tempranamente son comprimidos a una mayor temperatura que la que habían alcanzado inmediatamente después de su combustión. Debido a esto el NO formado en la zona de postflama siempre domina al NO producido en el frente de la flama. Es apropiado asumir que la combustión y el proceso de formación del NO se encuentran desacoplados para aproximar las concentraciones de O, O₂, OH, H, y N₂ por su valor de equilibrio a la temperatura y presión local.

Al asumir este equilibrio, es conveniente hacer un cambio en la nomenclatura, donde []_e indica las concentraciones de equilibrio para la razón de formación de equilibrio de la reacción en un solo sentido:

$$\begin{aligned} R_1 &= k_1^+ [O]_e [N_2]_e = k_1^- [NO]_e [N]_e \\ R_2 &= k_2^+ [N]_e [O_2]_e = k_2^- [NO]_e [O]_e \\ R_3 &= k_3^+ [N]_e [OH]_e = k_3^- [NO]_e [H]_e \end{aligned}$$

y se sustituyen los valores de equilibrio por las concentraciones normales para así reescribir la ecuación (2.1) como:

$$d[NO]/dt = 2R_1 (1 - ([NO] / [NO]_e)^2) / (1 + ([NO] / [NO]_e) R_1 / (R_2 + R_3)) \quad (2.2)$$

Para utilizar la ecuación diferencial que se escribió anteriormente, se hacen las siguientes suposiciones:

1. La formación de NO está controlada cinéticamente. El tiempo para el proceso de formación del NO es comparable o más grande que el tiempo característico de cambio en las condiciones del motor.
2. El equilibrio del H-C-O principal no es afectado por el mecanismo de Zeldovich; $[O_2]$, $[O]$, $[OH]$, $[H]$, $[N_2]$ en equilibrio a la temperatura y presión locales. ($[]$ = concentración en moles/volumen en las ecuaciones de cinética química).
3. La concentración $[N]$ se encuentra en estado estable. $[N]$ es mucho menor que la concentración de otras especies de interés, así que se establece que $d[N]/dt$ es igual a cero.
4. La concentración $[NO]$ estará dada exclusivamente por el mecanismo de Zeldovich. En flamas premezcladas se acepta que casi todo el NO de la atmósfera está formado por este mecanismo en los gases post-flama.

Referencias bibliográficas

- [1] Patterson, D., "Emissions from Combustion Engines and Their Control", Ann Arbor Science Publishers, E.E.U.U. 1972
- [2] Heywood, J., "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, 1988
- [3] Stanford University, "STANJAN Chemical Equilibrium Solver", 1987
- [4] Lavoie G., "Engine HC Emissions Modeling: Partial Burn Effect", Combustion Science and Technology vol. 49, 1986
- [5] Adameczyk A., Westbrook C., "A Numerical Study of Laminar Flame Wall Quenching", Combustion and Flame vol. 40, 1981
- [6] Wark, K., "Contaminación del Aire", LIMUSA, 1988
- [7] Foster, D., Keck, J., "Factors Affecting NO_x Formation from Nitrogen-Containing Fuels", Combustion and Flame vol. 38, 1980
- [8] Rink, K., "The Influences of Fuel Composition and Spray Characteristics on Nitric Oxide Formation", Combustion Science and Technology vol. 68, 1989
- [9] Roby, R., "Formation of N₂O in Laminar, Premixed, Fuel-Rich Flames", Combustion and Flame vol. 70, 1987
- [10] Cho, P., Law, C., "Catalytic Ignition of Fuel/Oxygen/Nitrogen Mixtures over Platinum", Combustion and Flame 66, 1986
- [11] Kollman, K., "Three-Way Catalysts for Ultra-Low-Emission Vehicles", Automotive Engineering, October 1994
- [12] Ferguson, C., "Internal Combustion Engines", Wiley & Sons, 1986
- [13] Kee, R.J., "The Chemkin Thermodynamics Data Base", Sandia National Laboratories Report, SAND87 - 8215, 1987
- [14] Ramos, J., "Internal Combustion Engines Modeling", Hemisphere Publishing Corporation, 1989

Referencias bibliográficas

- [1] Patterson, D., "Emissions from Combustion Engines and Their Control", Ann Arbor Science Publishers, E.E.U.U. 1972
- [2] Heywood, J., "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, 1988
- [3] Stanford University, "STANJAN Chemical Equilibrium Solver", 1987
- [4] Lavoie G., "Engine HC Emissions Modeling: Partial Burn Effect", Combustion Science and Technology vol. 49, 1986
- [5] Adamezyk A., Westbrook C., "A Numerical Study of Laminar Flame Wall Quenching", Combustion and Flame vol. 40, 1981
- [6] Wark, K., "Contaminación del Aire", LIMUSA, 1988
- [7] Foster, D., Keck, J., "Factors Affecting NO_x Formation from Nitrogen-Containing Fuels", Combustion and Flame vol. 38, 1980
- [8] Rink, K., "The Influences of Fuel Composition and Spray Characteristics on Nitric Oxide Formation", Combustion Science and Technology vol. 68, 1989
- [9] Roby, R., "Formation of N₂O in Laminar, Premixed, Fuel-Rich Flames", Combustion and Flame vol. 70, 1987
- [10] Cho, P., Law, C., "Catalytic Ignition of Fuel/Oxygen/Nitrogen Mixtures over Platinum", Combustion and Flame 66, 1986
- [11] Kollman, K., "Three-Way Catalysts for Ultra-Low-Emission Vehicles", Automotive Engineering, October 1994
- [12] Ferguson, C., "Internal Combustion Engines", Wiley & Sons, 1986
- [13] Kee, R.J., "The Chemkin Thermodynamics Data Base", Sandia National Laboratories Report, SAND87 - 8215, 1987
- [14] Ramos, J., "Internal Combustion Engines Modeling", Hemisphere Publishing Corporation, 1989

CAPITULO 3

RESULTADOS DE LA SIMULACION

La simulación paramétrica dió como resultados las siguientes gráficas, donde se observa el comportamiento de tres variables que consideramos importantes para el motor: producción de NO, presión media efectiva y eficiencia. El código entrega resultados para un solo pistón, y las concentraciones de NO son exclusivamente dentro de la cámara de combustión.

La nomenclatura utilizada en las figuras es la siguiente:

° BTDC - grados antes del punto muerto superior (por sus siglas en inglés)

° ATDC - grados después del punto muerto superior

PHI - razón de equivalencia ϕ

Las características del motor son las siguientes: carrera = 7.62 cm; diámetro del pistón = 10.16 cm; relación de compresión = 8.4; volumen desplazado por pistón = 618.6 cm³.

Los valores que se utilizan para la simulación cuando se están variando otros son los siguientes: razón de equivalencia = 1; ángulo de encendido = 7° BTDC; ángulo de duración de la combustión = 30°; velocidad del cigüeñal = 1000 rpm; recirculación = 0%; temperatura de pared = 450 K; presión atmosférica = 0.77 bar. Algunos de estos parámetros son los de operación del banco de pruebas (ángulo de encendido, razón de equivalencia, recirculación, presión atmosférica y temperatura de pared), los demás son valores promedio que aparecen en la literatura sobre pruebas de motores.

La figura 3.1 es la traza de presiones dentro de la cámara de combustión del motor. Aparecen dos curvas, una de las cuales es resultado de la simulación y la otra se midió mediante la utilización de un transductor de presión acoplado a una bujía, el cual se encontraba conectado a un osciloscopio. Se tomaron fotografías a la pantalla del osciloscopio para poder obtener puntos y graficar ambas curvas.

En el rango que se encuentra la gráfica, la diferencia entre las presiones pico son mínimas, donde se encuentra más dispersión es cuando la presión comienza a reducirse. La mayor fuente de errores se debe a la toma de puntos sobre la fotografía, pero se considera válida la simulación de la presión. En la figura 3.2 se aprecia la fotografía empleada.

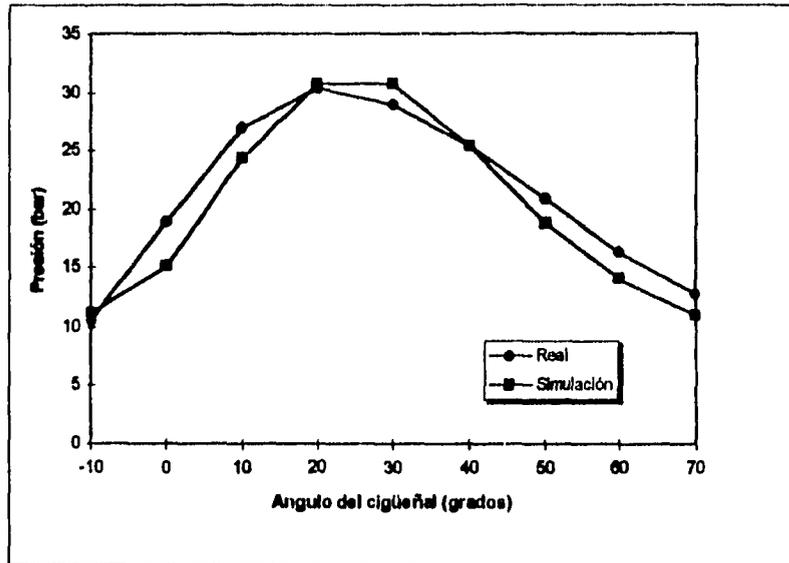


Figura 3.1. Comparación entre la presión real y la de simulación.

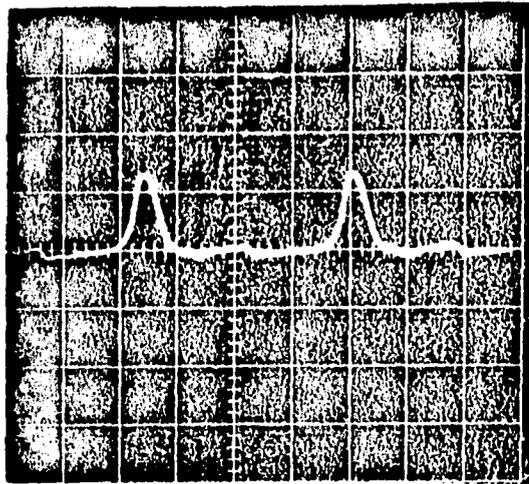


Figura 3.2. Fotografía de la pantalla del osciloscopio mostrando la curva de la presión dentro de la cámara de combustión del motor.

3.1 Razón de equivalencia.

En la figura 3.3, donde se graficó la razón de equivalencia contra la concentración de NO, se aprecia como la curva empiezan en un mínimo de cero prácticamente en cuanto a la producción de NO. La curva llega a un máximo antes del punto de estequiometría y vuelve a bajar hasta un mínimo. La temperatura tiene su máximo poco después del punto de estequiometría ($\phi = 1$) tal como se muestra en la figura 3.4, cuando el valor de ϕ se encuentra aproximadamente en 1.1, lo que indica una mezcla rica en combustible. La combustión procura emplear todo el oxígeno presente, lo cual evita que existan oxígenos monoatómicos libres para formar óxido nítrico como lo indica la primera reacción de Zeldovich. En la región de mezcla pobre, a aproximadamente una razón de equivalencia $\phi = 0.9$, existe más oxígeno que el estequiométrico y temperatura suficiente para llegar al

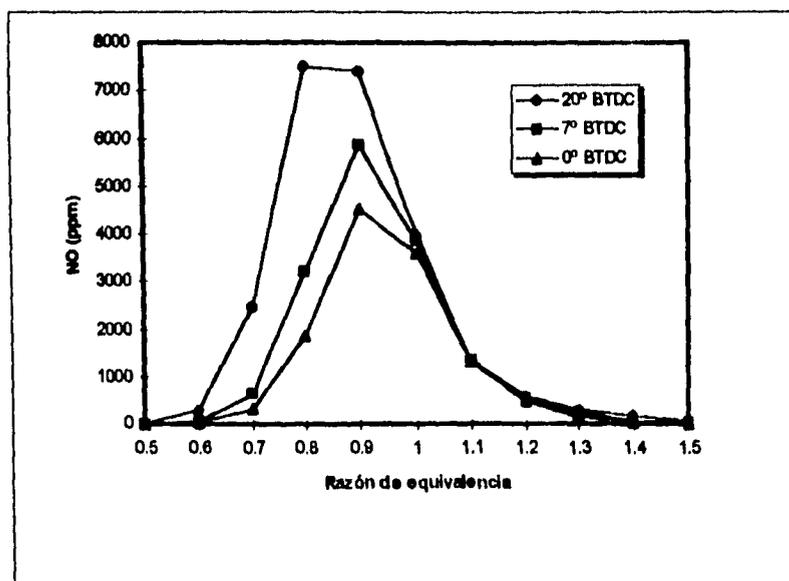


Figura 3.3. Razón de equivalencia vs. NO para tres tiempo de encendido: 0, 7 y 20 grados BTDC.

valor pico de NO, como se observa en la figura 3.3. El realizar la combustión con mezclas más pobres ($\phi < 0.9$) oxida todo el combustible, pero al haber aire de sobra los gases se enfrían debido a la capacidad calorífica del aire, reduciendo la producción de NO. Por otra parte, en la región de mezcla rica no se quema en su totalidad el combustible por falta de

aire para la oxidación, dando como resultado una temperatura menor porque sólo una fracción de los hidrocarburos entregó su poder calorífico. Debe observarse como a partir

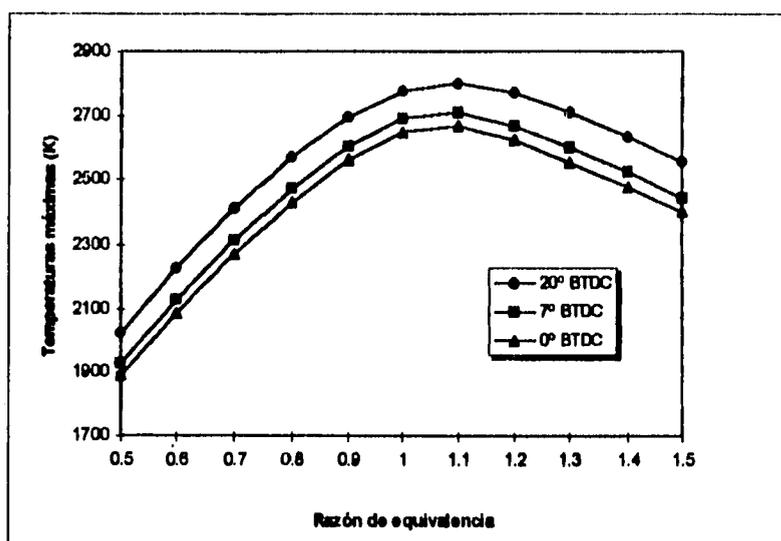


Figura 3.4. Razón de equivalencia vs. las temperaturas máximas de tres ángulos de encendido.

de $\phi = 1$ para los tres tiempos de encendido y haciendo la mezcla más rica, los valores para la concentración de NO son muy cercanos, especialmente en $\phi = 1.1$, entonces se puede comentar que en mezclas ricas, el tiempo de encendido no afecta la producción de NO. La comprobación de esta figura se hace con la referencia [1], donde la curva presenta el mismo comportamiento. Sin embargo en [2] se tienen pruebas experimentales donde el pico en la concentración de NO llega hasta 2500 ppm, aproximadamente la mitad de lo que reporta la presente simulación, comprobando lo dicho en [3] acerca del aumento del NO cuando se utiliza gas L.P.

La gráfica obtenida en la simulación muestra tres curvas con diferentes picos. La de mayor valor está dada para un tiempo de encendido de 20°, la siguiente a 7° y la última a 0° (todos antes del punto muerto superior). Observamos que mientras nos acercamos a cero, el valor de NO disminuye. El efecto del tiempo de encendido en la formación de NO es analizado independientemente.

La eficiencia se encuentra definida como el trabajo realizado entre el máximo que se puede lograr, para ser más precisos, el trabajo desarrollado entre la masa de combustible

utilizada por la energía disponible del combustible (muy parecida al poder calorífico del mismo). Con la definición de eficiencia se aprecia en la figura 3.5 que al acercarnos al

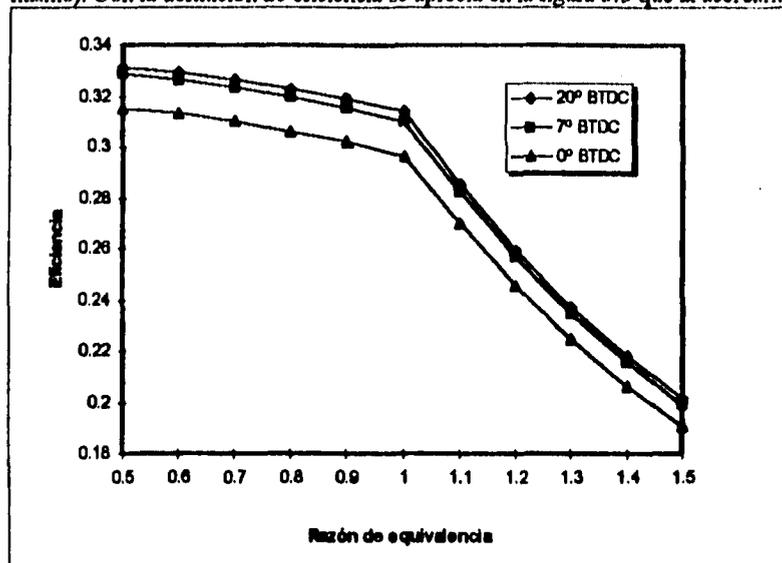


Figura 3.5. Razón de equivalencia vs. eficiencia para tres ángulos de encendido.

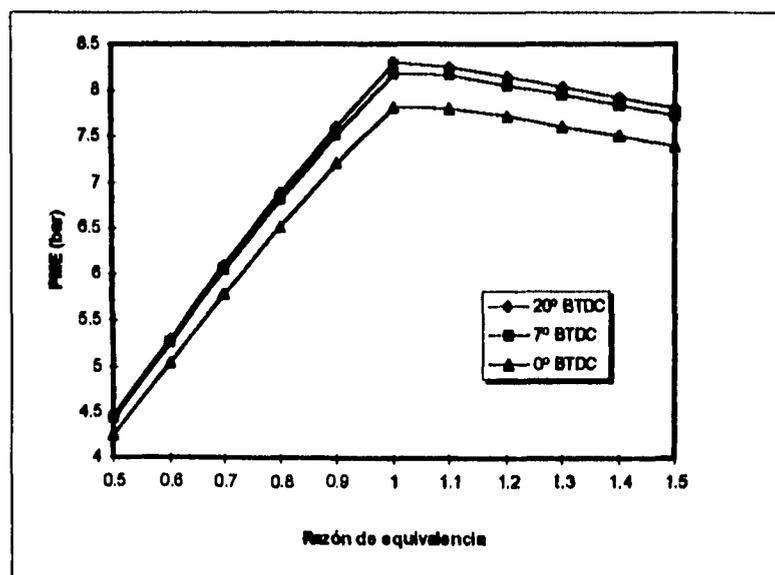


Figura 3.6. Razón de equivalencia vs. pme para tres ángulos de encendido.

valor estequiométrico esta aumenta ya que estamos introduciendo menos combustible por la mezcla pobre que se tiene. La curva después del punto de estequiometría cae con una pendiente más marcada que la sección anterior por que estamos aumentando la cantidad de combustible, pero también el trabajo desarrollado por el motor es menor al trabajar con una mezcla rica, si lo comparamos con el punto de estequiometría. Estos resultados se pueden comparar con la referencia [4].

La pme o presión media efectiva se define como el trabajo que entrega el motor entre el volumen desplazado de la cámara de combustión. La figura 3.6 muestra el comportamiento de la presión media efectiva, y se observa el máximo valor para una mezcla estequiométrica en los tres casos del tiempo de encendido. La caída de la pme es mucho más notoria en la región de la mezcla pobre, comparada con una mezcla rica, la cual da mejores resultados, a pesar de que su eficiencia cae más rápidamente, al contrario de la mezcla pobre, donde la eficiencia aumenta al haber más aire.

En las figuras 3.5 y 3.6 de la simulación podemos observar el comportamiento de la eficiencia y la presión media efectiva para tres tiempos de encendido, siendo el de menor eficiencia y presión el de encendido a 0° , mientras que el tiempo de encendido que entrega mayor trabajo y tiene mayor eficiencia es el de 20° debido a que dentro de la cámara de combustión se suman las presiones producidas por la propia combustión y por la reducción del volumen debido al movimiento del pistón.

3.2 Recirculación.

La cantidad de NO es muy alta al introducir solamente la mezcla de aire y combustible a la cámara de combustión, pero el recircular los gases de escape del motor reduce en gran proporción la formación de NO. El hacer que los gases regresen a la cámara de combustión reduce la temperatura de la flama al introducir gases inertes y reducir la cantidad de combustible admitido a la cámara de combustión, además de que aumenta el calor específico de la mezcla. Así se controla la formación de NO.

Mediante la utilización del programa STANJAN para equilibrio químico se puede obtener la temperatura de flama adiabática para las condiciones que se requieran. En este estudio se hicieron cuatro corridas, la primera con propano (se utilizó solo propano debido a que no existen datos para este programa en el caso del butano y el propeno, pero ilustra cualitativamente el efecto de la recirculación), oxígeno y nitrógeno como reactantes en cantidades estequiométricas, a una presión de 30 bares y una temperatura de 600 K (aproximado a las condiciones dentro de la cámara de combustión dadas por la

simulación). El resultado de esta corrida da una composición en equilibrio en cantidades molares de las especies que se muestran en las siguientes tablas. La mezcla de los productos se encuentra a cierta temperatura, la cual es la de flama adiabática. Para llegar a esta temperatura la computadora hace iteraciones para llegar al equilibrio a las mismas condiciones de presión y entalpía de los reactantes. En esta primera corrida la temperatura alcanzada es de 2508.97 K (tabla 3.1).

Para la segunda corrida se tomó el siguiente criterio: los productos de combustión de la primera corrida que fueran mayores a 1×10^{-4} en masa molar se recircularían. Utilizando el 10% de estos gases junto con el 90% de la mezcla de productos que utilizamos al principio. El programa se corrió con las mismas condiciones de entalpía y presión. La temperatura resultante en este caso fué de 2374.88 K (tabla 3.2).

En el tercer y cuarto caso se repitió el proceso, recirculando el 15% y 20% respectivamente, con lo que se llegó a temperaturas de 2303.07 K y 2228.08 K, para cada caso (tablas 3.3 y 3.4). Como se comentó anteriormente, el mecanismo de formación de NO es sensible a la temperatura, así que disminuyéndola, la formación es menor. Con estos resultados podemos concluir que el comportamiento de la curva es correcto, además de que en la referencia [1] se aprecia el mismo comportamiento. En las corridas de STANJAN se incluyó una utilizando metano para tener una comparación entre los dos hidrocarburos (tabla 3.5).

Las tablas muestran los resultados de las corridas del programa STANJAN para los cuatro casos discutidos anteriormente (más el del metano), donde se muestran las fracciones molares de los componentes en la mezcla, la temperatura alcanzada y las propiedades termodinámicas de la mezcla.

Tabla 3.1

Reactantes: C₃H₈, O₂, N₂ en cantidades estequiométricas, sin recirculación

Computed properties

Independent atom	population	element potential
C	3.0000000E+00	-19.0833
H	8.0000000E+00	-11.3833
O	1.0000000E+01	-15.8104
N	3.7600000E+01	-12.3217

Products at T = 2508.97 K P = 3.00E+01 atmospheres

species	mol fraction in the phase	mol fraction in mixture	mass fraction in mixture	mols*
phase 1: molal mass = 28.102 kg/kmol				
C	.91173E-15	.91173E-15	.38967E-15	2.37076E-14
CH4	.34374E-14	.34374E-14	.19623E-14	8.93822E-14
CO	.11016E-01	.11016E-01	.10980E-01	2.86457E-01
CO2	.10436E+00	.10436E+00	.16343E+00	2.71354E+00
C3H8	.23586E-40	.23586E-40	.37010E-40	6.13299E-40
H	.24183E-03	.24183E-03	.86740E-05	6.28834E-03
HO	.29359E-02	.29359E-02	.17768E-02	7.63418E-02
H2	.25847E-02	.25847E-02	.18542E-03	6.72098E-02
H2O	.14966E+00	.14966E+00	.95941E-01	3.89148E+00
N	.48601E-07	.48601E-07	.24226E-07	1.26378E-06
NO	.33739E-02	.33739E-02	.36027E-02	8.77307E-02
NO2	.21330E-05	.21330E-05	.34921E-05	5.54653E-05
N2	.72131E+00	.72131E+00	.71902E+00	1.87561E+01
O	.18089E-03	.18089E-03	.10299E-03	4.70370E-03
O2	.43475E-02	.43475E-02	.49503E-02	1.13047E-01

* Species mols for the atom populations in mols.

Mixture properties: molal mass = 28.102 kg/kmol
 T = 2508.97 K P = 3.0398E+06 Pa V = 2.4420E-01 m³/kg
 U = 5.5045E+05 J/kg H = 1.9184E+05 J/kg S = 8.8342E+03 J/kg-K

Made 8 (T,P) iterations; 30 equilibrium iterations; v 3.94 IBM-PC

Tabla 3.2

Reactantes: 90% de C₃H₈, O₂, N₂ estequiométricos, 10% de recirculación.

Computed properties

Independent atom	population	element potential
C	2.99999970E+00	-19.5373
H	8.00000097E+00	-11.5120
O	9.99997932E+00	-15.9346
N	3.75999731E+01	-12.2221

Products at T = 2374.88 K P = 3.000E+01 atmospheres

species	mol fraction in the phase	mol fraction in mixture	mass fraction in mixture	mols*
phase 1: molal mass = 28.188 kg/kmol				
C	.74064E-16	.74064E-16	.31559E-16	1.92005E-15
CH4	.10196E-14	.10196E-14	.58028E-15	2.64312E-14
CO	.68427E-02	.68427E-02	.67996E-02	1.77390E-01
CO2	.10888E+00	.10888E+00	.16999E+00	2.82261E+00
C3H8	.96959E-42	.96959E-42	.15168E-41	2.51358E-41
H	.10447E-03	.10447E-03	.37357E-05	2.70826E-03
HO	.16986E-02	.16986E-02	.10249E-02	4.40346E-02
H2	.16615E-02	.16615E-02	.11883E-03	4.30738E-02
H2O	.15173E+00	.15173E+00	.96979E-01	3.93356E+00
N	.13235E-07	.13235E-07	.65771E-08	3.43101E-07
NO	.21095E-02	.21095E-02	.22457E-02	5.46858E-02
NO2	.12401E-05	.12401E-05	.20241E-05	3.21494E-05
N2	.72414E+00	.72414E+00	.71966E+00	1.87726E+01
O	.72097E-04	.72097E-04	.40924E-04	1.86905E-03
O2	.27612E-02	.27612E-02	.31345E-02	7.15805E-02

* Species mols for the atom populations in mols.

Mixture properties: molal mass = 28.188 kg/kmol

T = 2374.88 K P = 3.0398E+06 Pa V = 2.3045E-01 m³/kg
 U = -7.7124E+05 J/kg H = -7.0747E+04 J/kg S = 8.7267E+03 J/kg-K

Made 6 (T,P) iterations; 25 equilibrium iterations; v 3.94 IBM-PC

Tabla 3.3

Reactantes: 85% de C₃H₈, O₂, N₂ estequiométricos, 15% de recirculación.

Computed properties

Independent atom	population	element potential
C	2.9999955E+00	-19.8074
H	8.00000146E+00	-11.5895
O	9.99986898E+00	-16.0134
N	3.75981596E+01	-12.1673

Products at T= 2303.07 K P= 3.000E+01 atmospheres

species	mol fraction in the phase	mol fraction in mixture	mass fraction in mixture	mols*
phase 1: molal mass = 28.222 kg/kmol				
C	.17093E-16	.17093E-16	.72747E-17	4.42573E-16
CH4	.50193E-15	.50193E-15	.28533E-15	1.29961E-14
CO	.51548E-02	.51548E-02	.51162E-02	1.33468E-01
CO2	.11071E+00	.11071E+00	.17265E+00	2.86653E+00
C3H8	.15108E-42	.15108E-42	.23607E-42	3.91181E-42
H	.64072E-04	.64072E-04	.22884E-05	1.65895E-03
H2O	.12305E-02	.12305E-02	.74156E-03	3.18608E-02
H2	.12843E-02	.12843E-02	.91743E-04	3.32531E-02
H2O	.15256E+00	.15256E+00	.97388E-01	3.94999E+00
N	.61975E-08	.61975E-08	.30762E-08	1.60467E-07
NO	.15980E-02	.15980E-02	.16992E-02	4.13766E-02
NO2	.89779E-06	.89779E-06	.14636E-05	2.32456E-05
N2	.72525E+00	.72525E+00	.71990E+00	1.87784E+01
O	.42024E-04	.42024E-04	.23825E-04	1.08808E-03
O2	.21045E-02	.21045E-02	.23861E-02	5.44890E-02

* Species mols for the atom populations in mols.

Mixture properties: molal mass = 28.222 kg/kmol

T = 2303.07 K P = 3.0398E+06 Pa V = 2.2321E-01 m**3/kg
 U = 8.8056E+05 J/kg H = 2.0206E+05 J/kg S = 8.6705E+03 J/kg-K

Made 6 (T,P) iterations; 25 equilibrium iterations; v 3.94 IBM-PC

Tabla 3.4

Reactantes: 80% de C₃H₈, O₂, N₂ estequiométricos, 20% de recirculación.

Computed properties

Independent atom	population	element potential
C	2.99999940E+00	-20.1129
H	8.00000195E+00	-11.6779
O	9.99995864E+00	-16.1052
N	3.75975461E+01	-12.1089

Products at T = 2228.08 K P = 3.000E+01 atmospheres

species	mol fraction in the phase	mol fraction in mixture	mass fraction in mixture	mols*
phase 1: molal mass = 28.250 kg/kmol				
C	.33346E-17	.33346E-17	.14178E-17	8.62540E-17
CH4	.22797E-15	.22797E-15	.12947E-15	5.89681E-15
CO	.37433E-02	.37433E-02	.37117E-02	9.68262E-02
CO2	.11224E+00	.11224E+00	.17486E+00	2.90317E+00
C3H8	.19056E-43	.19056E-43	.29746E-43	4.92901E-43
H	.37219E-04	.37219E-04	.13280E-05	9.62711E-04
HO	.85790E-03	.85790E-03	.51649E-03	2.21905E-02
H2	.96484E-03	.96484E-03	.68855E-04	2.49568E-02
H2O	.15323E+00	.15323E+00	.97721E-01	3.96347E+00
N	.26634E-08	.26634E-08	.13207E-08	6.88920E-08
NO	.11709E-02	.11709E-02	.12437E-02	3.02858E-02
NO2	.62448E-06	.62448E-06	.10170E-05	1.61530E-05
N2	.72618E+00	.72618E+00	.72011E+00	1.87836E+01
O	.23009E-04	.23009E-04	.13032E-04	5.95163E-04
O2	.15506E-02	.15506E-02	.17564E-02	4.01074E-02

* Species mols for the atom populations in mols.

Mixture properties: molal mass = 28.250 kg/kmol
 T = 2228.08 K P = 3.0398E+06 Pa V = 2.1573E-01 m³/kg
 U = -9.8913E+05 J/kg H = -3.3337E+05 J/kg S = 8.6126E+03 J/kg-K

Made 7 (T,P) iterations; 28 equilibrium iterations; v 3.94 IBM-PC

Tabla 3.5

Reactantes: CH₄ (metano), O₂ y N₂ en cantidades estequiométricas

Computed properties

Independent atom	population	element potential
C	1.00000000E+00	-19.3488
H	4.00000000E+00	-11.3010
O	4.00000000E+00	-15.8978
N	1.50400000E+01	-12.2962

Products at T = 2461.47 K P = 3.000E+01 atmospheres

species	mol fraction in the phase	mol fraction in mixture	mass fraction in mixture	mols*
phase 1: molal mass = 27.459 kg/kmol				
C	.34588E-15	.34588E-15	.15129E-15	3.66180E-15
CH4	.33535E-14	.33535E-14	.19593E-14	3.55029E-14
CO	.80028E-02	.80028E-02	.81636E-02	8.47242E-02
CO2	.86455E-01	.86455E-01	.13857E+00	9.15276E-01
C3H8	.15472E-40	.15472E-40	.24846E-40	1.63797E-40
H	.20578E-03	.20578E-03	.75537E-05	2.17851E-03
HO	.26375E-02	.26375E-02	.16336E-02	2.79228E-02
H2	.28566E-02	.28566E-02	.20973E-03	3.02425E-02
H2O	.18464E+00	.18464E+00	.12114E+00	1.95471E+00
N	.30866E-07	.30866E-07	.15746E-07	3.26768E-07
NO	.27198E-02	.27198E-02	.29722E-02	2.87935E-02
NO2	.16023E-05	.16023E-05	.26846E-05	1.69626E-05
N2	.70896E+00	.70896E+00	.72327E+00	7.50559E+00
O	.12617E-03	.12617E-03	.73518E-04	1.33575E-03
O2	.33972E-02	.33972E-02	.39589E-02	3.59657E-02

* Species mols for the atom populations in mols.

Mixture properties: molal mass = 27.459 kg/kmol

T = 2461.47 K P = 3.0398E+06 Pa V = 2.4519E-01 m³/kg
 U = -6.6409E+05 J/kg H = 8.1218E+04 J/kg S = 8.9873E+03 J/kg-K

Made 7 (T,P) iterations; 28 equilibrium iterations; v 3.94 IBM-PC

Las temperaturas resultan ser más bajas cuando recirculamos debido a la masa inerte introducida y el calor específico de los gases de salida, el cual es muy alto. Para un valor energético constante (mezcla aire/combustible fija), este aumento del calor específico resulta en un sumidero de energía que reduce la temperatura. En el caso del metano, aún sin recirculación, su temperatura de flama adiabática en una mezcla estequiométrica resulta ser menor que la del propano, por tener un calor específico mayor.

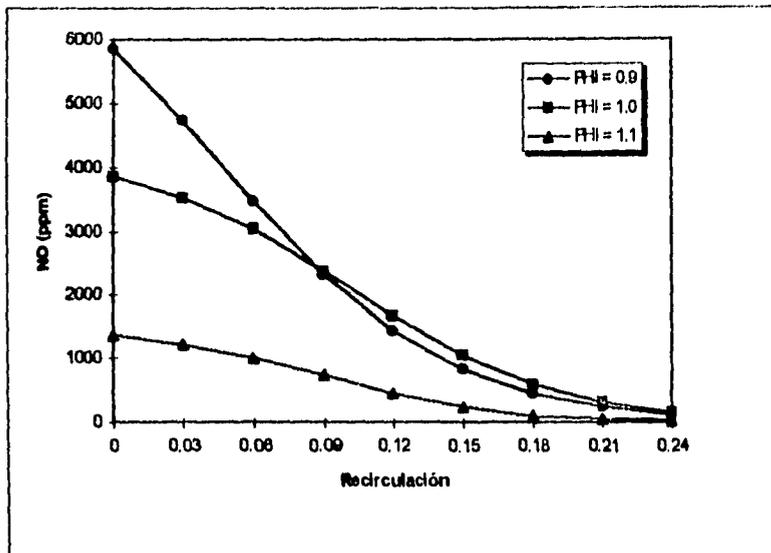


Figura 3.7. Efecto de la recirculación de gases producto de la combustión en la producción de NO para tres tipos de mezcla aire-combustible.

La reducción del NO es bastante importante si recirculamos los gases, en la figura 3.7 se llega a apreciar que el nivel de NO sin recirculación para $\phi = 0.9$ llega hasta aproximadamente 6000 ppm, si recirculamos 10% el nivel baja a unas 2000 ppm, si lo hacemos con el 20% el NO baja hasta 250 ppm aproximadamente, y se tiene el mismo comportamiento para razones de equivalencia de 1 y 1.1, variando el valor inicial de la concentración. Para cuando el valor de la recirculación llega al 24% las tres curvas se acercan al mismo valor.

Por la definición de la eficiencia al recircular los gases producto de la combustión estamos reduciendo la cantidad de combustible, con lo que la eficiencia se mantiene constante o aumenta un poco, tal como se muestra en la figura 3.8. También la introducción de gases a mayor temperatura cede calor a la mezcla, aumentando un poco la

energía. La referencia [4] presenta el mismo comportamiento, como se muestra en la figura, donde la curva de menor

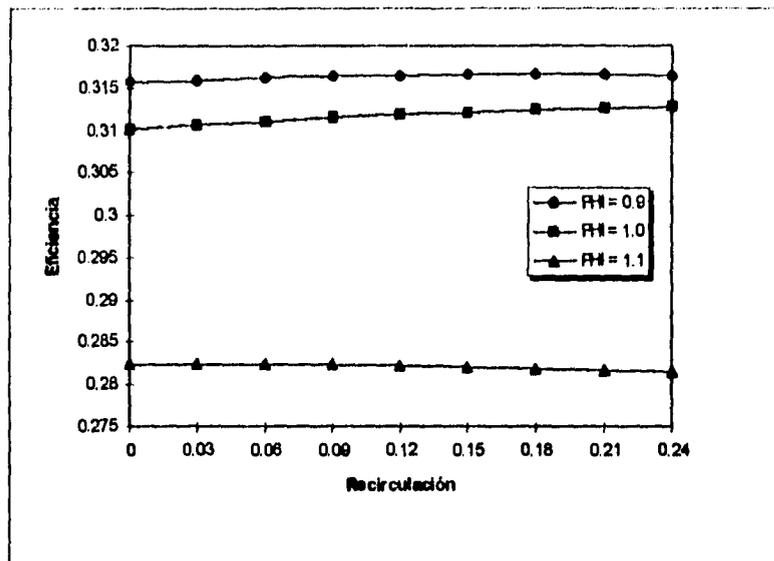


Figura 3.8. Efecto de la recirculación en la eficiencia para tres tipos de mezcla aire-combustible.

eficiencia es la de la razón de equivalencia de 1.1, debido a que estamos trabajando con una mezcla rica en combustible. La eficiencia de acuerdo a la gráfica obtenida por simulación, podría ser la máxima si estuviésemos recirculando el 100% de los gases de escape, pero la recirculación tiene límite, del cual se escribe en el siguiente párrafo.

Debe comentarse que un exceso en la recirculación deteriora la calidad de la combustión por un quemado parcial de la mezcla, provocando fallas en la operación y el trabajo desarrollado es menor, como se muestra en la figura 3.9. Además el quemado parcial de la mezcla implica la emisión de hidrocarburos intermedios hacia la atmósfera, como es indicado en [5]. Sin recirculación para $\phi = 1.1$, la caída de la pme va de 8.2 bares a 6.4 bares aproximadamente, y la curva para una mezcla pobre es la de menor trabajo entregado. De esto se concluye que la recirculación implica un sacrificio de potencia así como una gran probabilidad de tener emisiones de hidrocarburos.

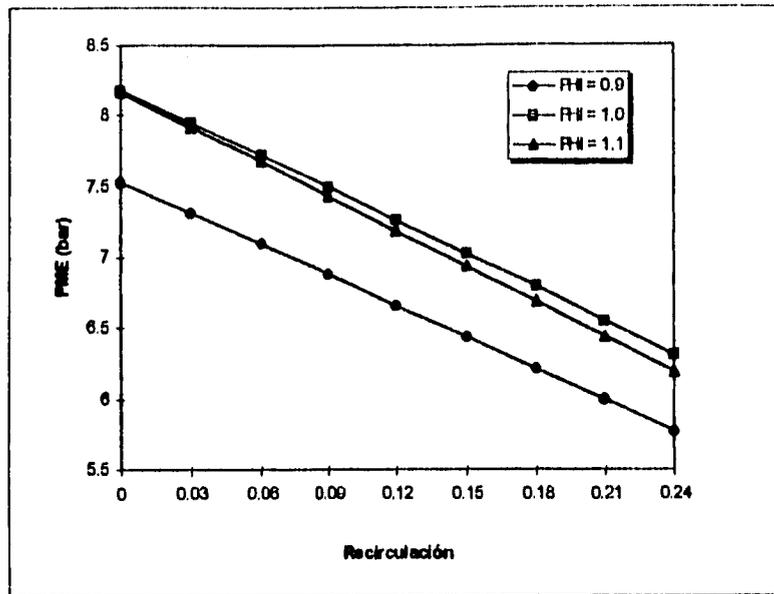


Figura 3.9. Efecto de la recirculación en la presión media efectiva con tres tipos de mezcla aire-combustible.

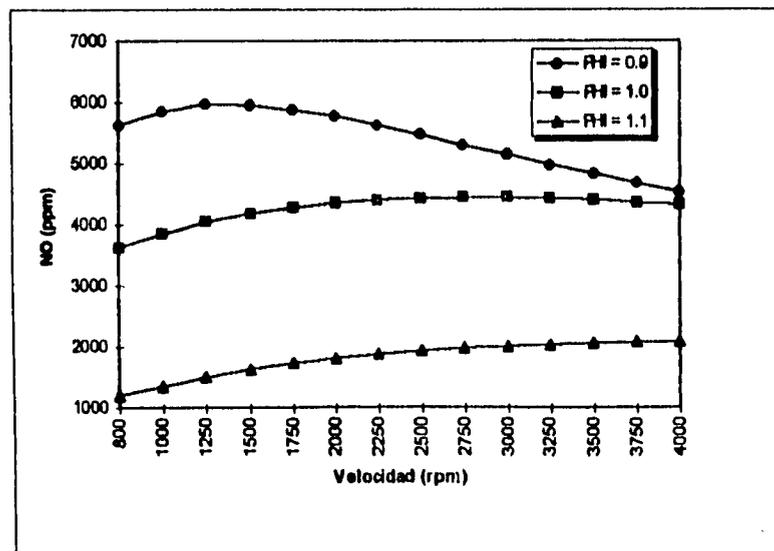


Figura 3.10. Revoluciones del motor vs. NO con tres tipos de mezcla aire-combustible.

3.3 Revoluciones del motor.

En la figura 3.10 se aprecian tres curvas, cada una para una cierta razón de equivalencia, como en los casos anteriores. La curva que representa a la mezcla pobre en combustible es la que produce más NO, además de que se observa como comienza en cierto valor para luego llegar a un máximo y después disminuir la concentración. Las otras dos curvas tienen una menor concentración, existiendo una gran diferencia entre los valores de NO de estas, y mientras van aumentando las revoluciones, poco a poco aumentan su concentración, no disminuyen como en la mezcla pobre. Las dos curvas tienen este comportamiento debido a la falta de nitrógeno atmosférico. En una mezcla estequiométrica teóricamente se tiene el aire justo para oxidar todo el combustible y en mezcla rica hace falta aire, y mientras menos aire se introduzca, menor concentración de NO se tendrá.

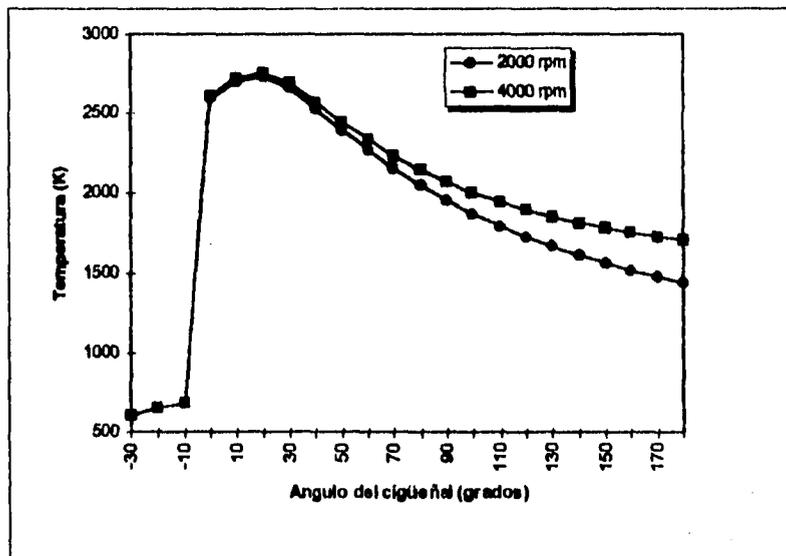


Figura 3.11. Comparación de la temperatura para dos velocidades de giro a lo largo del ángulo del cigüeñal.

El comportamiento se debe al mecanismo de formación del NO. Como se dijo anteriormente, la principal reacción para la formación del NO requiere de un tiempo determinado, así como de una elevada temperatura. En las figuras 3.11 y 3.12 se observa el comportamiento de la temperatura y de la concentración de NO, respectivamente. Si se graficase el NO en equilibrio, observaríamos que este aumenta cuando el ángulo del cigüeñal se va acercando al punto de máxima temperatura (cercano a los 20° ATDC), pero

3.3 Revoluciones del motor.

En la figura 3.10 se aprecian tres curvas, cada una para una cierta razón de equivalencia, como en los casos anteriores. La curva que representa a la mezcla pobre en combustible es la que produce más NO, además de que se observa como comienza en cierto valor para luego llegar a un máximo y después disminuir la concentración. Las otras dos curvas tienen una menor concentración, existiendo una gran diferencia entre los valores de NO de estas, y mientras van aumentando las revoluciones, poco a poco aumentan su concentración, no disminuyen como en la mezcla pobre. Las dos curvas tienen este comportamiento debido a la falta de nitrógeno atmosférico. En una mezcla estequiométrica teóricamente se tiene el aire justo para oxidar todo el combustible y en mezcla rica hace falta aire, y mientras menos aire se introduzca, menor concentración de NO se tendrá.

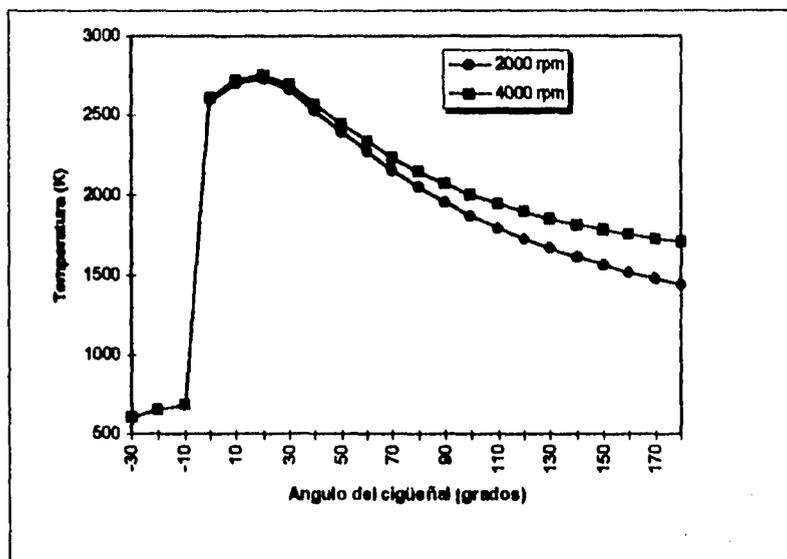


Figura 3.11. Comparación de la temperatura para dos velocidades de giro a lo largo del ángulo del cigüeñal.

El comportamiento se debe al mecanismo de formación del NO. Como se dijo anteriormente, la principal reacción para la formación del NO requiere de un tiempo determinado, así como de una elevada temperatura. En las figuras 3.11 y 3.12 se observa el comportamiento de la temperatura y de la concentración de NO, respectivamente. Si se graficase el NO en equilibrio, observaríamos que este aumenta cuando el ángulo del cigüeñal se va acercando al punto de máxima temperatura (cercano a los 20° ATDC), pero

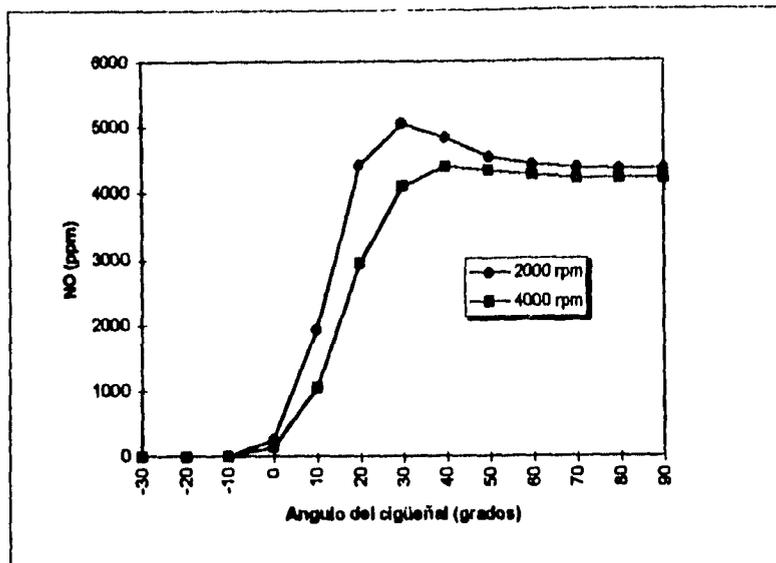


Figura 3.12. Comparación de la producción de NO para dos velocidades de giro a lo largo del ángulo del cigüeñal.

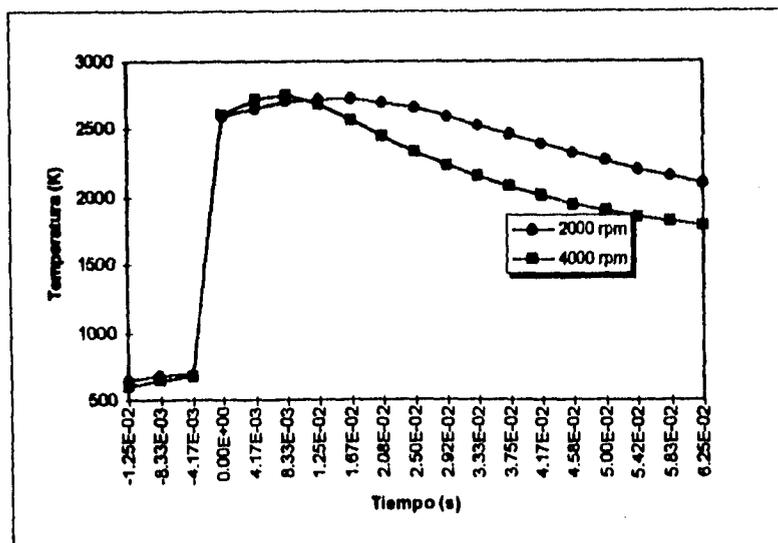


Figura 3.13. Desarrollo de las temperaturas a lo largo del ángulo del cigüeñal para dos velocidades de giro.

al pasar este punto la concentración empezaría a disminuir, hasta llegar prácticamente a un valor de cero. Si la velocidad fuese más alta, el cambio de temperatura respecto al tiempo sería menor y la concentración del NO en equilibrio aumentaría. En la realidad ocurre algo muy distinto, como se puede ver en la referencia [1]. La figura 3.12 muestra el mismo comportamiento, como la producción de NO comienza sólo después de que ha iniciado la combustión, y no llega a niveles tan bajos como supone el equilibrio químico, sino que se congela. La curva a mayor velocidad en la figura 3.12 muestra que ocurre lo contrario cuando se manejan razones de formación finitas. El NO a una razón finita resulta ser menor si la velocidad es más alta. Esto es debido al tiempo de residencia de la mezcla dentro de la cámara de combustión a la temperatura necesaria, este no es suficiente para que ocurra la primera reacción de Zeldovich, se aprecia en la figura 3.11 que la temperatura a alta velocidad es mayor que a bajas revoluciones. Anteriormente se comentó que la reacción principal de formación de NO requiere de alta temperatura y cierto tiempo para lograrlo. En el caso del NO en equilibrio, la cantidad es mayor por que se alcanza la temperatura necesaria sin tomar en cuenta que las reacciones tienen ciertos valores en sus razones de formación y estos no están en equilibrio.

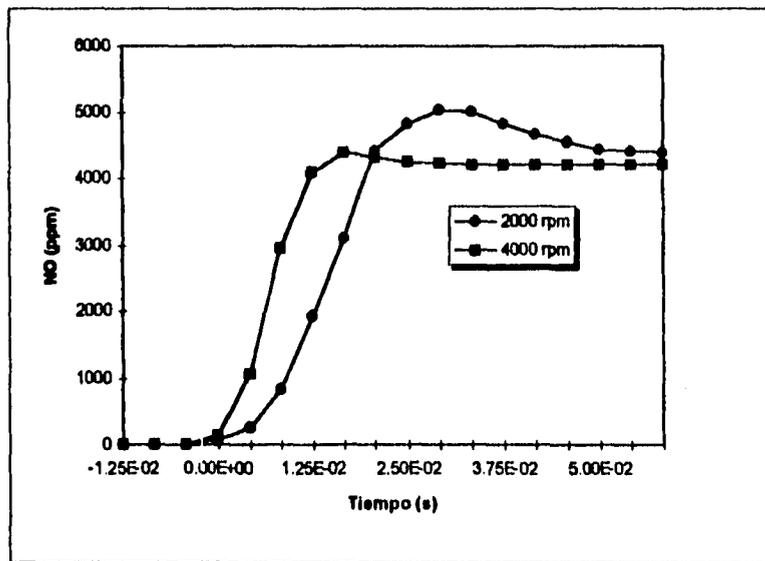
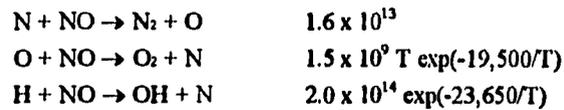


Figura 3.14. Producción de NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para dos velocidades de giro.

Las figuras 3.11 y 3.12 están graficadas para el ángulo del cigüeñal, mientras que las dos siguientes figuras presentan una variación. En las figuras 3.13 y 3.14 se observa el comportamiento de la temperatura y del NO a lo largo del tiempo (en el tiempo $t = 0$ el pistón se encuentra en el punto muerto superior). En el caso de una velocidad de 2000 rpm se observa que la temperatura se conserva alta por más tiempo, comparando con la temperatura a 4000 rpm. El pico de temperatura a 4000 rpm ocurre rápidamente, y de la misma manera disminuye, lo cual no da tiempo para que la concentración de NO llegue más alto. Esto se debe a que el pistón se mueve al doble de la velocidad que si se tratara del caso de 2000 rpm, entonces el volumen en la cámara aumenta muy rápido, disminuyendo la presión y como consecuencia la temperatura. En el caso de la velocidad de 2000 rpm, la temperatura tarda un poco más en alcanzar el pico, pero también tarda más en decrecer debido a que la presión se mantiene alta por más tiempo, comparando con el caso anterior. Debido a esto se tiene más tiempo de formar NO.

La cantidad de NO después de formado permanece prácticamente constante, es decir que se congela. Esto puede ocurrir por dos razones: 1) por la falta de radicales, los cuales ya han sido consumidos (esto se puede analizar mediante la cinética química de todas las especies involucradas); y 2) por la alta energía de activación de las razones de formación para las reacciones en reversa (k_r). A continuación se muestran las reacciones y sus razones:



Una vez que se comienza a reducir la temperatura, la reacción en reversa no encuentra suficiente temperatura para sustentar la razón de formación en sentido opuesto.

Tanto la eficiencia como la pme se incrementan al aumentar las revoluciones del motor, como se observa en la figura 3.15. El trabajo aumenta debido a que el consumo de la mezcla aumenta, dando un valor energético mayor para el mismo periodo de tiempo, así como también influye que la variación de la temperatura respecto al tiempo en menor.

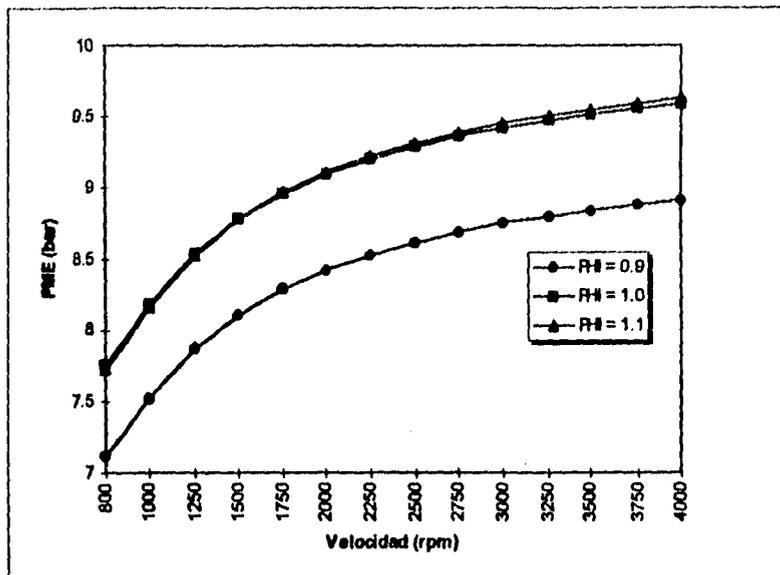


Figura 3.15. Comportamiento de la pme respecto a la velocidad del cigüeñal para tres mezclas aire-combustible.

3.4 Angulo de encendido.

El ángulo afecta de manera especial la formación de NO en el caso de tener una mezcla con una razón de equivalencia de 0.9 (mezcla pobre en combustible), tal como es mostrado en la figura 3.16. Al adelantar el tiempo del encendido, la combustión se va desarrollando mientras el pistón se acerca al punto muerto superior, incrementándose la presión dentro del cilindro. Durante el tiempo que dura la combustión de la mezcla, mientras se va oxidando, su presión aumenta por la producción de gases resultantes de la combustión. Debido a esto, la presión dentro de la cámara se incrementa por dos procesos, uno debido a la combustión y el otro por la reducción del volumen al moverse el pistón hacia el punto muerto superior. La figura 3.17 muestra el efecto del tiempo de encendido en la presión dentro de la cámara de combustión. Se puede observar que el tiempo de encendido que da la máxima presión es el más adelantado (20° B'IDC) y el que tiene el valor menor se encuentra a 0° . En la figura 3.18 se observa como los valores pico de la concentración de NO en el interior de la cámara son resultado del adelanto del tiempo de encendido, y también se ve como a pesar de la gran diferencia entre los picos de las tres curvas, sus valores finales al pasar el tiempo no se encuentran muy alejados, efecto que se comentó al principio del párrafo. Se concluye entonces que mientras más se adelante la

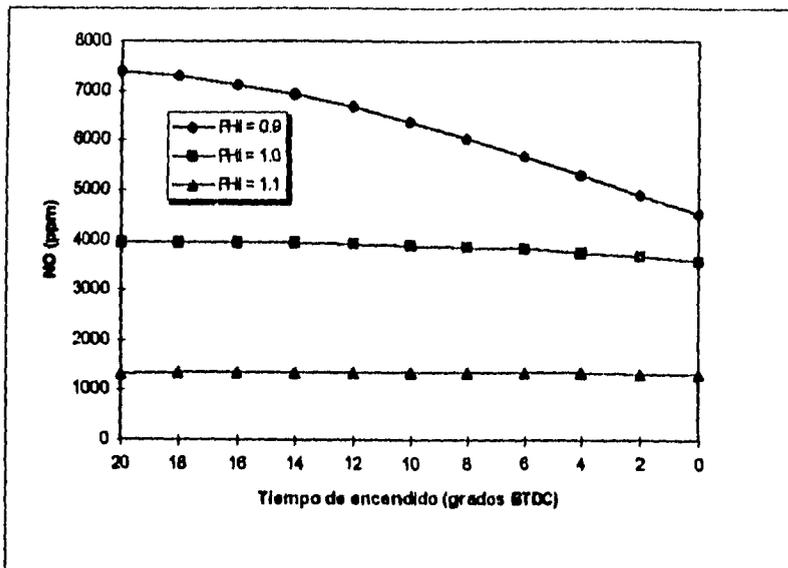


Figura 3.16. Comportamiento del NO respecto al tiempo de encendido para tres mezclas aire-combustible.

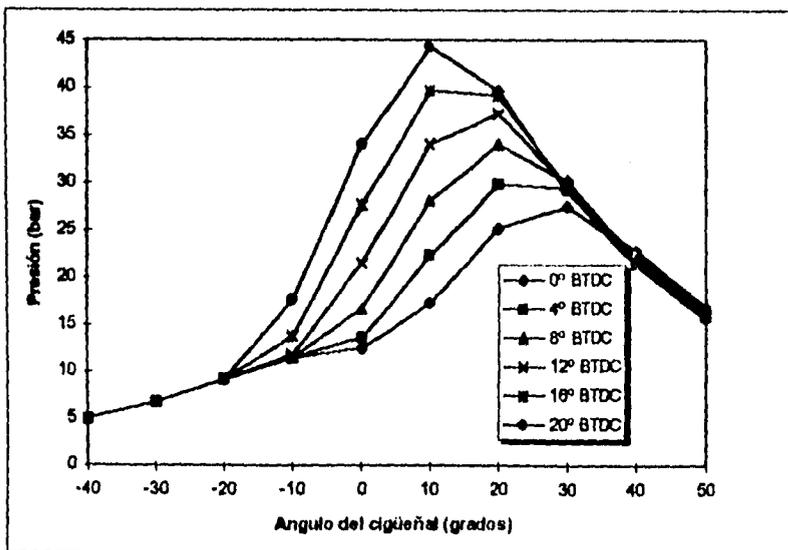


Figura 3.17. Comportamiento de la presión a lo largo del ángulo del cigüeñal para seis tiempos de encendido.

chispa, mayor presión y temperatura tendremos dentro de la cámara. Si se cuenta con la suficiente cantidad de aire y alta presión, la concentración de NO aumenta, tal como lo

muestra la figura 3.16, en la cual también se observa que a pesar de que se cuenta con la temperatura, la falta de aire (oxígeno y nitrógeno) limita definitivamente la concentración de NO. Mientras más rica se tenga la mezcla, la curva se irá acercando a cero, y su pendiente seguirá siendo de un valor aproximado a cero. En el caso contrario, si se atrasa el encendido (y se tiene suficiente aire) la concentración de NO tenderá a bajar.

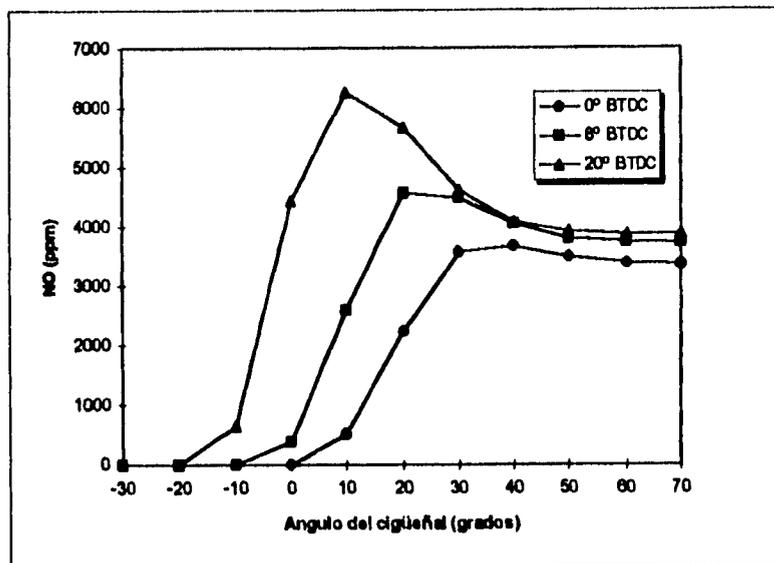


Figura 3.18. Comportamiento del NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para tres tiempos de encendido.

El comportamiento del NO respecto al ángulo dado por la simulación se puede observar y comparar con la referencia [1].

Las curvas obtenidas para la eficiencia en la figura 3.19 indican que esta será menor mientras más atrasemos el encendido, pero también puede disminuir si se adelanta demasiado. La curva muestra un máximo a aproximadamente 14° BTDC, pero aún siendo muy similares existe una gran diferencia entre los valores de las tres curvas. La de mayor eficiencia es la que tiene una razón de equivalencia de 0.9, siguiendo después la de $\phi = 1$, y muy por debajo de las otras dos está la de $\phi = 1.1$ por tratarse de una mezcla rica.

Las curvas de la figura 3.20 que se obtuvieron para la pme presentan el mismo comportamiento que la eficiencia, llegan a su máximo a aproximadamente 14° BTDC, y va

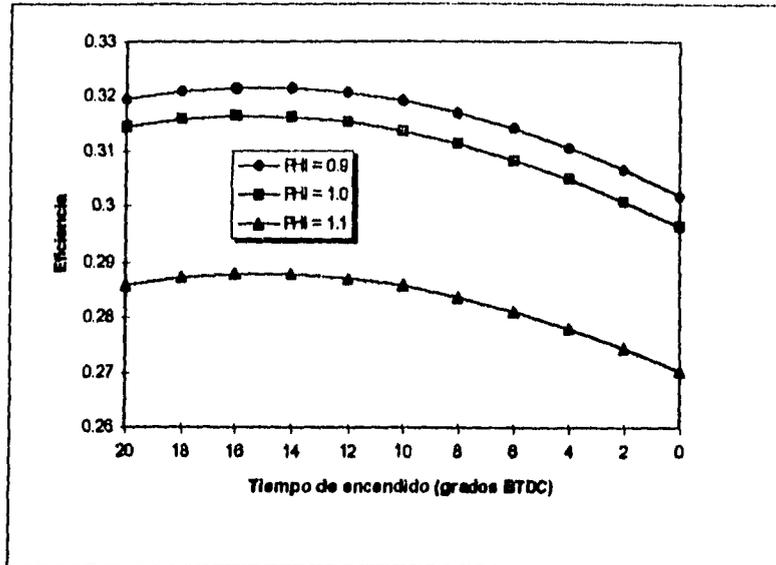


Figura 3.19. Comportamiento de la eficiencia respecto al tiempo de encendido para tres mezclas.

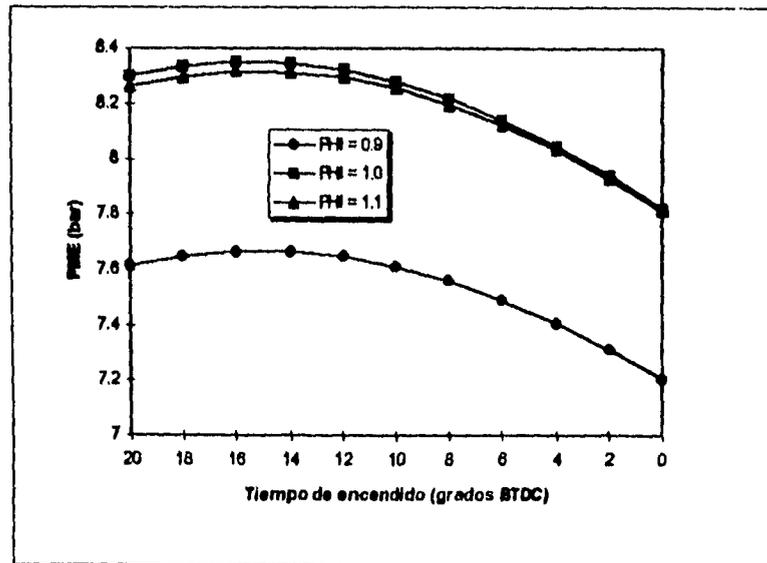


Figura 3.20. Comportamiento de la pme respecto al tiempo de encendido para tres tipos de mezclas.

disminuyendo conforme se atrasa el tiempo de encendido. Si este se atrasa, la presión dentro de la cámara no llega a su máximo, lo cual resulta en menor trabajo realizado debido a que se está defasando la coincidencia de las presiones generadas. Pero como en el caso de la eficiencia, hay una gran diferencia en los valores de las curvas. La curva de $\phi = 0.9$ se encuentra muy abajo de las de mezcla estequiométrica y mezcla rica. La estequiométrica es la que tiene el valor más alto, pero no se sitúa lejos de la de $\phi = 1.1$, la diferencia es mínima. Aquí debe encontrarse un punto óptimo que proporcione bajas emisiones de NO y valores máximos de eficiencia y pme.

3.5 Angulo de quemado.

La duración de la combustión de la mezcla es un parámetro que resulta complicado en su medición. En la figura 3.21 se observa la relación de este con la producción de NO, así como el ángulo de ignición (los ángulos para la ignición son 0° , 7° y 20° BTDC). Si la mezcla es quemada en un periodo corto, la concentración es muy alta, independientemente del ángulo de ignición. Mientras más tarde en ocurrir la combustión, tendremos niveles más bajos en NO.

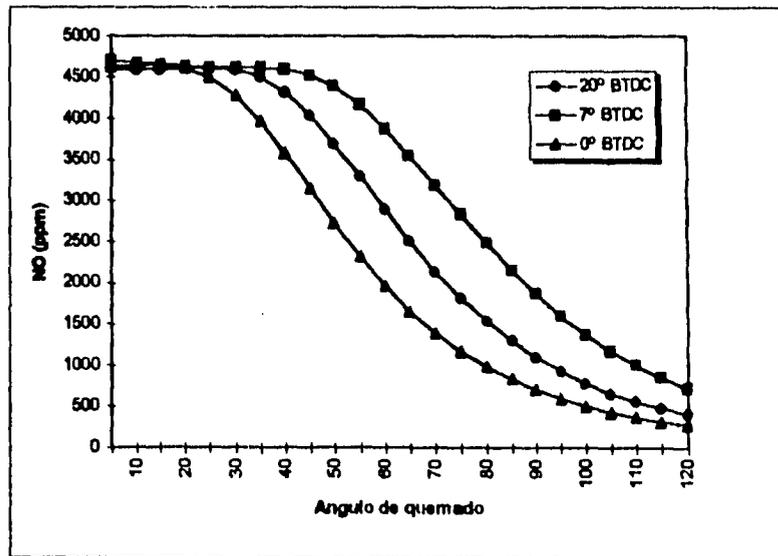


Figura 3.21. Efecto del ángulo de quemado sobre el NO para tres tiempos de encendido.

También debemos tomar en cuenta que cuando el tiempo de encendido se encuentra muy adelantado, la combustión comienza mucho antes de que el pistón llegue al punto muerto superior, y para cuando este llega, la presión es muy alta. Como se observó en la gráfica de ángulo de encendido contra NO, mientras más atrasado tengamos la chispa, menor será la concentración (en el caso de una mezcla pobre). De la figura que se está analizando se aprecia que mientras más tarde en quemarse la mezcla aire-combustible, menor concentración de NO tendremos. En la figura 3.22 se observa como se va desarrollando la presión en el interior de la cámara de combustión para distintos ángulos de quemado. El ángulo que produce la máxima presión es el menor en estas curvas (10°), así como este mismo es el que tiene la mayor concentración de NO, tal como se muestra en la figura 3.23.

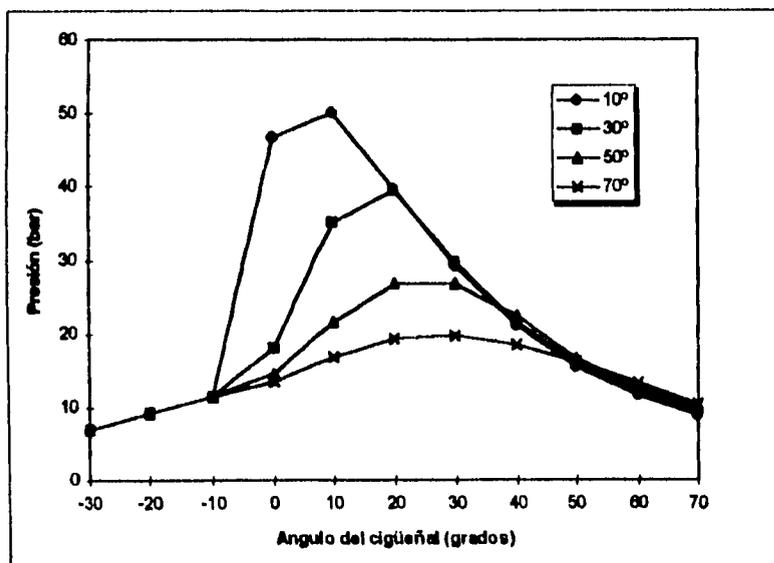


Figura 3.22. Desarrollo de la presión en el interior de la cámara de combustión para cuatro ángulos de quemado.

La razón por la cual la concentración de NO disminuye cuando aumenta el ángulo es el tiempo del quemado, este tiempo es inversamente proporcional a las revoluciones del motor. Si la mezcla es quemada rápidamente (pensemos por ejemplo en unos 15 grados del cigüeñal) y el tiempo de encendido se encuentra atrasado, la presión es muy alta debido a la expansión de los gases producto, además del aumento por la disminución del volumen. Lo anterior provoca que la temperatura sea muy alta, generando gran cantidad de NO. Es

conveniente aclarar que las curvas que aparecen en la figura 3.21 se encuentran a distintos ángulos del cigüeñal, por lo tanto ocurren en distintos periodos de tiempo, y a diferentes posiciones del pistón, lo cual da la variación en la concentración de NO antes comentada.

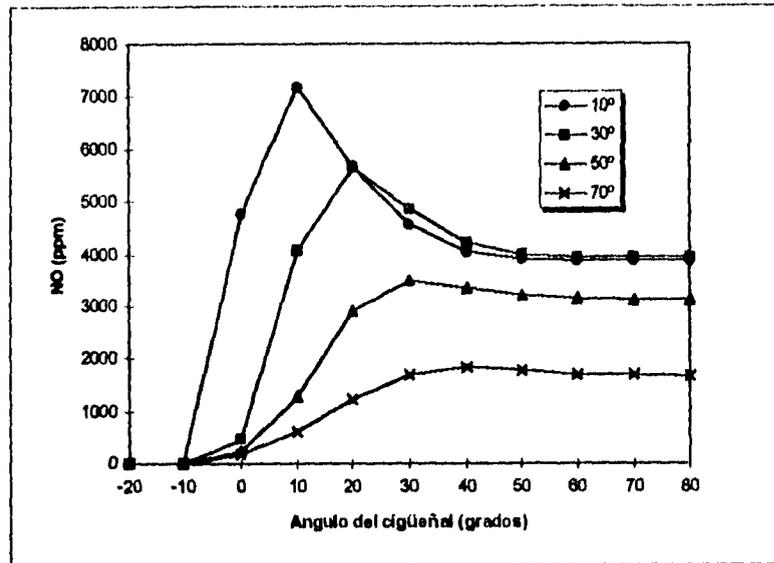


Figura 3.23. Producción de NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para cuatro ángulos de quemado.

La presión media efectiva es mayor cuando la mezcla se quema rápidamente, por la gran presión que se tiene en la cámara de combustión se desarrolla más trabajo.

3.6 Temperatura de pared.

De la figura 3.24 obtenida para temperatura de la mezcla contra el ángulo del cigüeñal se aprecia inmediatamente el efecto que tiene la temperatura de la pared sobre la mezcla dentro de la cámara de combustión. La gráfica muestra seis distintas temperaturas en la pared del motor, y se observa que la mezcla tiene una temperatura más alta si la pared también la tiene. De lo anterior se puede ya suponer que es lo que ocurre con la producción de NO. En la figura 3.25 se observa que el NO es considerablemente más alto cuando la temperatura en la pared es mayor. La diferencia entre la mayor y menor concentración de NO es de aproximadamente 500 ppm, y como se comentó en la química

conveniente aclarar que las curvas que aparecen en la figura 3.21 se encuentran a distintos ángulos del cigüeñal, por lo tanto ocurren en distintos periodos de tiempo, y a diferentes posiciones del pistón, lo cual da la variación en la concentración de NO antes comentada.

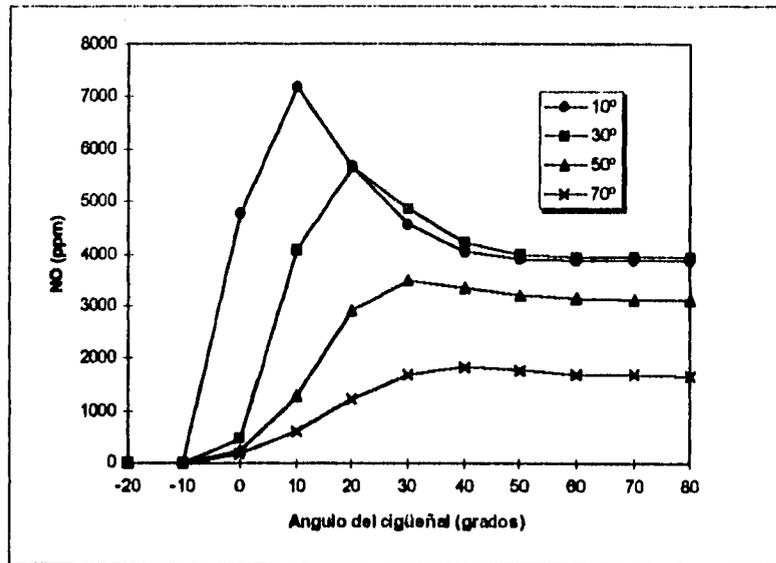


Figura 3.23. Producción de NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para cuatro ángulos de quemado.

La presión media efectiva es mayor cuando la mezcla se quema rápidamente, por la gran presión que se tiene en la cámara de combustión se desarrolla más trabajo.

3.6 Temperatura de pared.

De la figura 3.24 obtenida para temperatura de la mezcla contra el ángulo del cigüeñal se aprecia inmediatamente el efecto que tiene la temperatura de la pared sobre la mezcla dentro de la cámara de combustión. La gráfica muestra seis distintas temperaturas en la pared del motor, y se observa que la mezcla tiene una temperatura más alta si la pared también la tiene. De lo anterior se puede ya suponer que es lo que ocurre con la producción de NO. En la figura 3.25 se observa que el NO es considerablemente más alto cuando la temperatura en la pared es mayor. La diferencia entre la mayor y menor concentración de NO es de aproximadamente 500 ppm, y como se comentó en la química

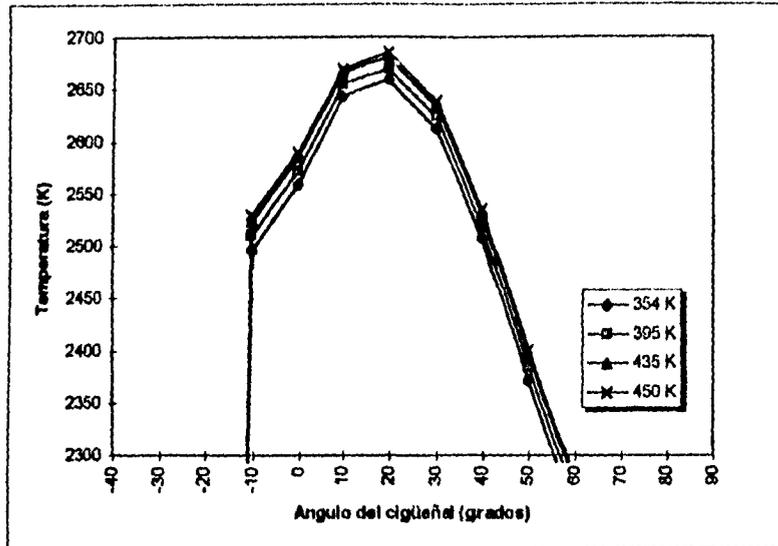


Figura 3.24. Temperatura de la mezcla a lo largo del ángulo del cigüeñal para cuatro temperaturas de pared.

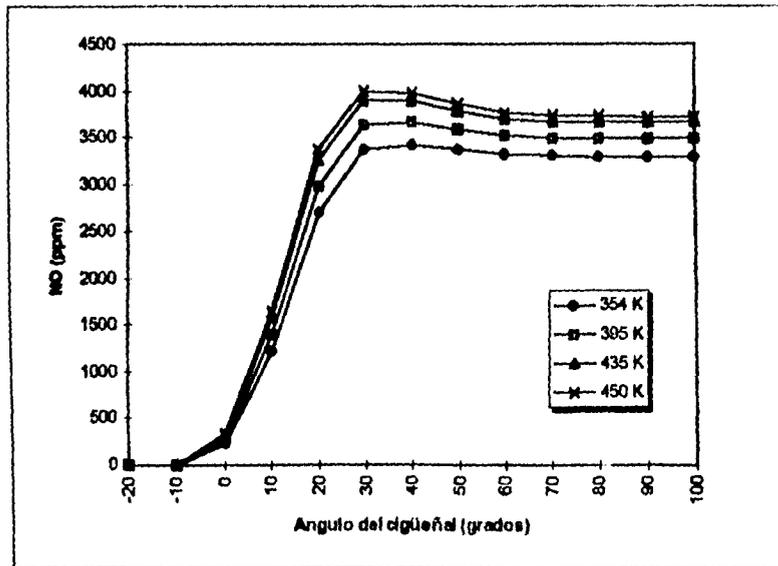


Figura 3.25. Producción de NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para cuatro temperaturas de pared.

de formación del NO, al reducir la temperatura estamos congelando la concentración, el calor que se genera es aprovechado en menos reacciones por la sensibilidad del mecanismo a la temperatura, así como en el caso de que la temperatura sea alta en la pared, esta misma ayuda a la formación del NO, mantiene la alta temperatura de la mezcla por más tiempo. Se puede pensar en que el enfriamiento del motor es una medida de control en las emisiones, pero habría que analizar esto más a fondo. Como se comentó en la parte de formación de emisiones contaminantes, al enfriar las paredes de la cámara, se están congelando ciertas reacciones debido a la mitigación de la flama al encontrar una superficie relativamente más fría (conocido como "flame quenching"), otras reacciones no se están llevando a cabo, lo que da como resultado hidrocarburos intermedios, especies que no terminaron de oxidarse, como menciona la referencia [6]. Quizás estemos bajando la concentración de NO, pero muy probablemente estemos aumentando las emisiones de hidrocarburos, lo que da una solución que es en sí misma otro problema en cuanto a emisiones.

3.7 Composición del combustible.

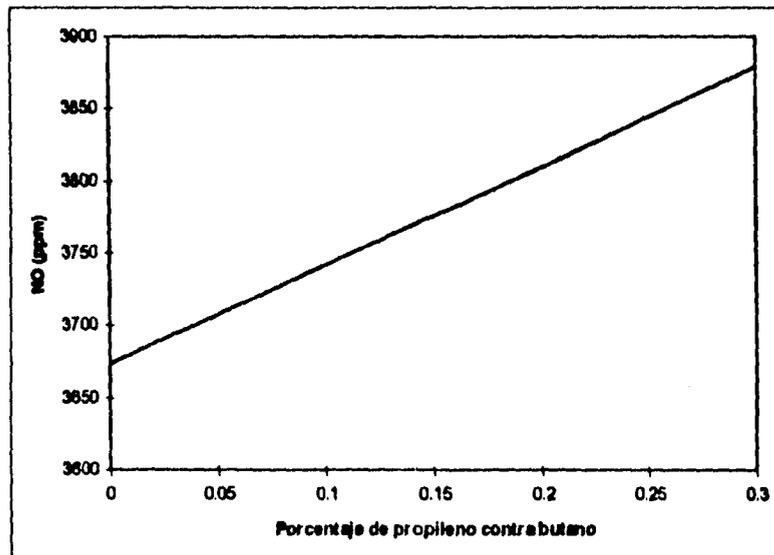


Figura 3.26. Comportamiento del NO al variar la composición del combustible entre propileno y butano.

Se puede apreciar en la figura 3.26 que la producción de óxido nítrico es menor mientras la proporción molar aumenta del butano hacia el propileno (el propano se

mantiene fijo en 70%), la mayor concentración de NO se alcanza cuando el propileno llega al 30%. El efecto en el NO se debe al calor específico del hidrocarburo en mezcla con el aire, tal como se comentó en el punto que habla de la recirculación, el tener mayor calor específico actúa como un sumidero de energía, limitando el incremento de la temperatura. El código hace el cálculo de las propiedades termodinámicas (calor específico, entalpía y entropía) mediante polinomios (ver apéndice), cuyos coeficientes se obtienen de la base de datos termodinámicos [7].

La figura 3.27a muestra 4 curvas de formación de NO para cuatro tipos de combustibles:

- 1.- 100% C_3H_8
- 2.- 70% C_3H_8 , 25% C_3H_6 , 5% C_4H_{10}
- 3.- 50% C_3H_8 , 25% C_4H_8 , 25% C_4H_{10}
- 4.- 100% CH_4

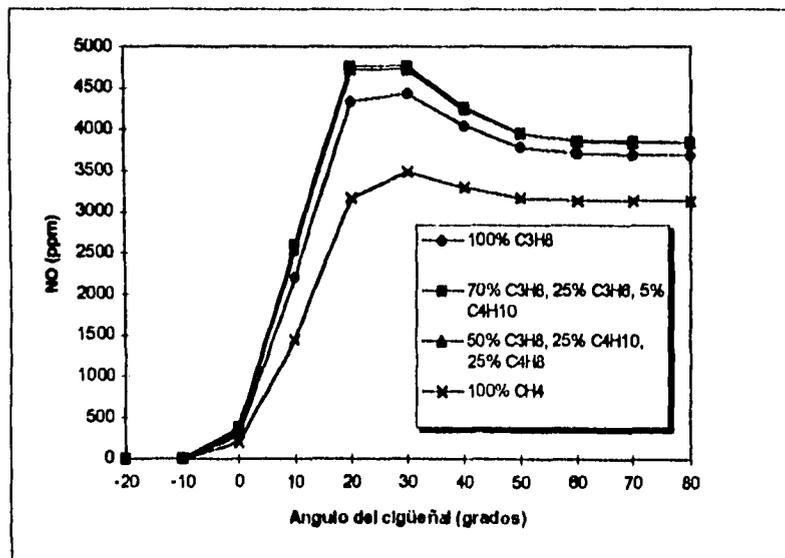


Figura 3.27a. Formación de NO a lo largo del ángulo del cigüeñal para cuatro mezclas distintas de hidrocarburos.

Las curvas que alcanzan concentraciones más altas son las que resultan de mezclas de hidrocarburos estables con hidrocarburos muy reactivos (son productos intermedios de la oxidación de un hidrocarburo más pesado). A pesar de que el metano sea el más ligero de estos combustibles, observamos que su peso no es un elemento que influya la

producción de NO. Entonces las variaciones debidas a los distintos tipos de combustibles ocurren por el calor específico de la mezcla aire-combustible. El metano en relación estequiométrica con el aire tiene el calor específico más alto, y las mezclas de hidrocarburos tiene valores más bajos. Como se comentó en la sección que describe la recirculación de gases producto, el aumentar el calor específico funciona como sumidero de energía, así que la temperatura se encuentra limitada, y por lo tanto, la concentración de NO es menor. La figura 3.27b muestra en detalle la diferencia en cuanto a la producción de NO para las mezclas 2 y 3.

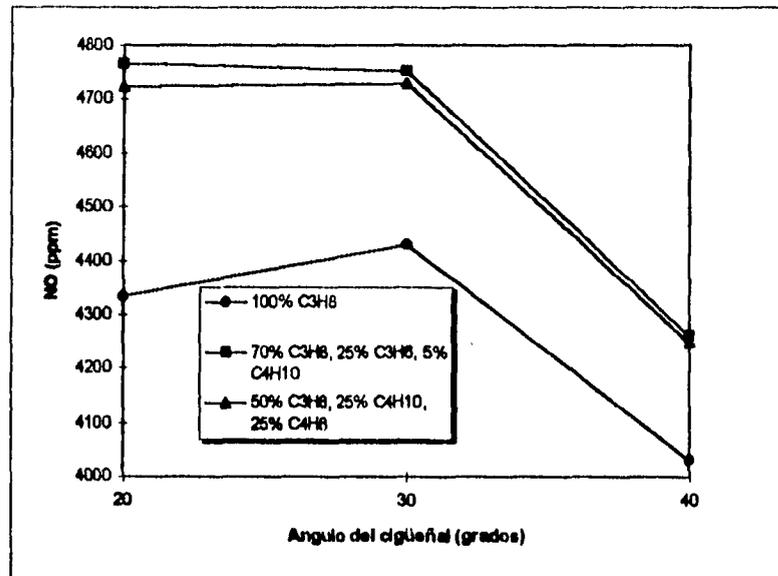


Figura 3.27b. Detalle de la figura 3.27a.

Los enlaces químicos y los mecanismos o esquemas de la cinética también se encuentran involucrados, estos trabajan de manera diferente dependiendo del tipo de hidrocarburo.

Las temperaturas máximas que se alcanzan con los distintos hidrocarburos son las siguientes: mezcla 1, 2674 K; mezcla 2, 2691 K; mezcla 3, 2689 K; mezcla 4, 2633 K, y se muestran en la figura 3.28.

Existe una limitante en cuanto al uso de algunos hidrocarburos en motores de combustión interna encendidos por chispa, y esta es la ignición debida a la compresión de la mezcla. El pistón al avanzar hacia el PMS comprime la mezcla, lo cual provoca un

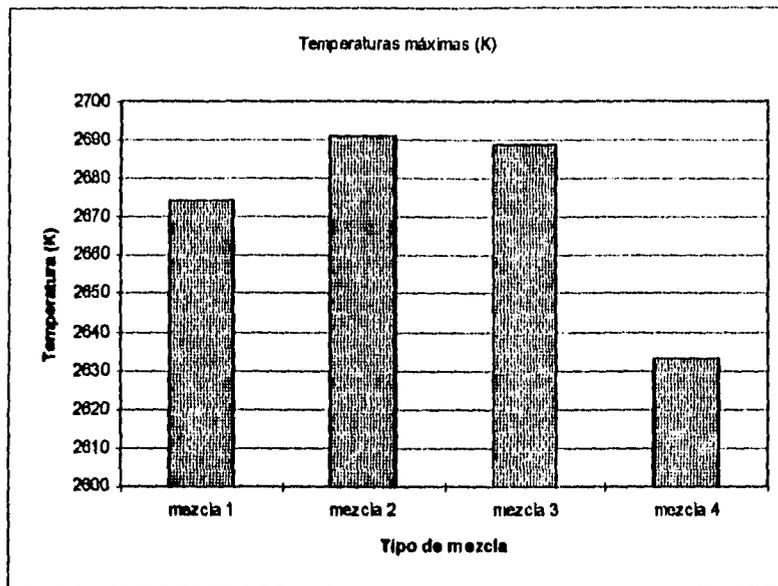


Figura 3.28. Temperaturas máximas alcanzadas dentro de la cámara de combustión para las distintas mezclas.

aumento en la temperatura, y esta puede promover que la combustión inicie antes de ocurra la chispa. En el caso de la gasolina se utilizaba comunmente el tetractilo de plomo para aumentar el número de octano del combustible, y así evitar que este se incendiara antes de tiempo. La referencia [1] muestra una tabla de relaciones de compresión críticas para algunos de los hidrocarburos con los que se realizó la simulación. Aquí se muestran:

Propano	C_3H_8	12.2
Butano	C_4H_{10}	5.5
Isobutano	C_4H_{10}	8.0
Propileno	C_3H_6	10.6

Los datos proporcionados indican que el butano o el isobutano no pueden ser sometidos a la relación de compresión que maneja el motor en estudio. La relación de compresión que se está utilizando es de 8.4, si se utilizase solo butano, antes de llegar al punto muerto superior, la mezcla se incendiaría, existiría la autoignición.

Las figuras 3.27a y 3.27b muestran el efecto que tiene la variación en las mezclas en cuanto a la producción del NO. En ellas se aprecian los efectos de la utilización

exclusivamente de propano, pero mientras más hidrocarburos reactivos se tengan, el nivel de NO tiende a aumentar. También se incluyó al metano para observar y comparar su comportamiento.

Referencias bibliográficas

- [1] Heywood, J., "Internal Combustion Engine Fundamentals", McGraw-Hill, 1988
- [2] Riveros, H., López, V., "Emisiones Contaminantes en Motores de Gasolina",
- [3] Olivares, J.M., "Tecnologías para el Mejoramiento de Combustibles", Instituto Mexicano del Petróleo, Enero-Febrero 1991
- [4] Ferguson, C., "Internal Combustion Engines Applied Thermosciences", John Wiley and Sons, 1986
- [5] Patterson, D., "Emissions from Combustion Engines and Their Control", Ann Arbor Publishers Inc., 1972
- [6] Kee, R.J., "The Chemkin Thermodynamic Data-Base", Sandia National Laboratories Report, SAND87 - 8215 1987
- [7] Westbrook, C., Adamczyk, A., "A Numerical Study Flame Wall Quenching", Combustion and Flame, 1980

CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos de la simulación, se hace una propuesta para disminuir la formación de óxido nítrico. A continuación se tienen dos puntos de operación del motor para este propósito:

- 1.- Manejar una razón de equivalencia (ϕ) de 1.1 o un poco mayor.
- 2.- Recircular un 10% de los gases producto de la combustión.

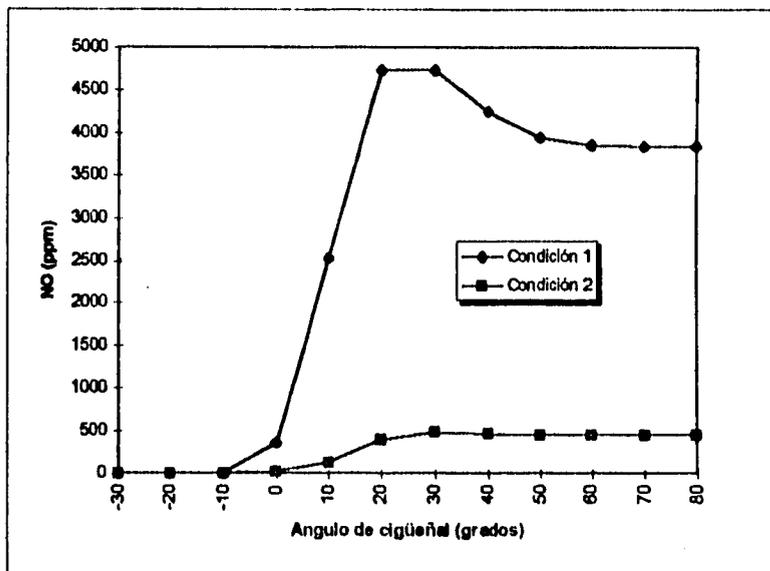


Figura 4.1. Diferencia de producción de NO para dos condiciones de operación.

Esto disminuye de gran manera la concentración de NO, si se hace una comparación con la operación del mismo motor, usando una razón de equivalencia de 0.9 y sin recirculación, como parece acostumbrarse para disminuir emisiones de CO e hidrocarburos. Esto se aprecia en la figura 4.1, donde la condición 1 es utilizando $\phi = 1$, sin recirculación; y la condición 2, $\phi = 1.1$, recirculando 11% de los gases provenientes de la combustión. La presión media efectiva no cae demasiado, como se vió en el capítulo

anterior, entonces el vehículo sigue contando con suficiente potencia para seguir trabajando.

Operar un motor con las condiciones propuestas incrementa las emisiones de CO e hidrocarburos por tener una combustión incompleta (en su mayoría se debe a la falta de oxígeno atmosférico). El siguiente paso es la utilización de un convertidor catalítico simple, que solamente trabaje en la oxidación de los hidrocarburos y el monóxido de carbono. Para que esta oxidación se lleve a cabo, debe existir aire suficiente, y este no puede provenir de la cámara de combustión por que se está operando con una mezcla rica en combustible. Entonces este aire se suministra desde el exterior mediante una bomba que lo introduce cerca del puerto de salida de gases residuales. También es posible mediante la utilización de un venturi colocado en el puerto de salida, que introduciría aire usando las pulsaciones de presión generadas por los gases producto de la combustión, evitando así la utilización de la bomba.

La ventaja de utilizar este tipo de equipo es que tiene un costo menor al del equipo de tres vías por ser más simple en su construcción, además de que no se requiere del uso de la computadora ni del sensor de oxígeno en el convertidor catalítico.

El tipo de combustible también es un factor importante en la formación del NO, como se observó en los resultados. Lo conveniente sería tener mezclas de gases que no contengan hidrocarburos intermedios, dada su gran reactividad y su bajo calor específico. Al trabajar con el gas L.P. se tiene una cierta concentración de NO a la salida del múltiple, pero esta se vería reducida si se utilizara metano, que de acuerdo a la simulación tiene una producción de NO menor comparada con las demás mezclas utilizadas. Entonces se propone también un cambio para que se utilice metano o gas natural (que es en su mayoría metano) para que se realice una combustión más limpia, pero por el momento parece ser que no se cuenta con una producción suficiente para poder sostener un gran número de vehículos.

Como recomendaciones se proponen realizar estudios acerca de los convertidores catalíticos, para llegar a obtener modelos matemáticos que puedan ser incorporados al código utilizado. Para el caso de seguir trabajando con gas L.P. u otro tipo de gas, se propone también utilizar los esquemas o mecanismos completos de la cinética química para llegar a resultados más precisos de todas las especies involucradas.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Referencias bibliográficas

- [1] Camacho López, G.M., "Estudio Comparativo del Uso de Gas L.P. Como Carburante en un Motor a Gasolina", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería, UNAM 1994
- [2] Olivares, J.M., "Tecnologías para el mejoramiento de combustibles", Instituto Mexicano del Petróleo, Enero-Febrero 1991

APENDICE

A. Nomenclatura

h ν - luz solar

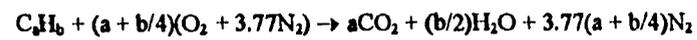
ϕ - razón de equivalencia

PHI - razón de equivalencia en las gráficas

BTDC - antes del punto muerto superior

ATDC - después del punto muerto superior

B. Ecuaciones para el cálculo de estequiometría:



$$(A/C)_{molar} = (a + b/4)(4.773)$$

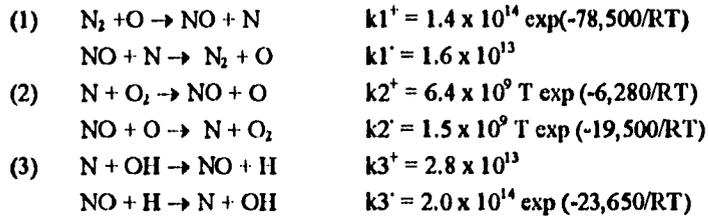
$$(A/C)_{masa} = (34.56(4 + a/b)) / (12.011 + 1.008(a/b))$$

Fuente: John B. Heywood

"Internal Combustion Engine Fundamentals"

McGraw-Hill 1988

C. Mecanismo termal o de Zeldovich para la formación de NO, con sus razones de formación:



Fuente: John B. Heywood

"Internal Combustion Engines Fundamentals"

McGraw-Hill 1988

D. Coeficientes para el cálculo de propiedades termodinámicas:

Especie	A0	A1	A2	A3	A4	A5	A6
C ₂ H ₆	4.83E+00	1.38E-02	-4.56E-06	6.72E-10	-3.60E-14	-1.27E+04	-5.24E+00
C ₃ H ₈	6.73E+00	1.49E-02	-4.95E-06	7.21E-10	-3.77E-14	-9.24E+02	-1.33E+01
C ₄ H ₁₀	7.53E+00	1.89E-02	-6.28E-06	9.18E-10	-4.81E-14	-1.65E+04	-1.78E+01
C ₄ H ₈	2.05E+00	3.44E-02	-1.59E-05	3.31E-09	-2.54E-13	-2.14E+03	1.55E+01
C ₄ H ₁₀	2.00E+01	1.04E-02	-9.61E-07	-4.62E-10	8.20E-14	-2.63E+04	-8.84E+01
CH ₄	1.68E+00	1.02E-02	-3.88E-06	6.79E-10	-4.50E-14	-1.01E+04	9.62E+00
CO	3.03E+00	1.44E-03	-5.63E-07	1.02E-10	-6.91E-15	-1.43E+04	6.11E+00
CO ₂	4.45E+00	3.14E-03	-1.28E-06	2.39E-10	-1.67E-14	-4.90E+04	-9.55E-01
H	2.50E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.55E+04	-4.60E-01
H ₂	2.99E+00	7.00E-04	-5.63E-08	-9.23E-12	1.58E-15	-8.35E+02	-1.36E+00
H ₂ O	2.67E+00	3.06E-03	-8.73E-07	1.20E-10	-6.39E-15	-2.99E+04	6.86E+00
NO	3.25E+00	1.27E-03	-5.02E-07	9.17E-11	-6.28E-15	9.80E+03	6.42E+00
NO ₂	4.68E+00	2.46E-03	-1.04E-06	1.98E-10	-1.39E-14	2.26E+03	9.89E-01
O	2.54E+00	-2.76E-05	-3.10E-09	4.55E-12	-4.37E-16	2.92E+04	4.92E+00
O ₂	3.70E+00	6.14E-04	-1.26E-07	1.78E-11	-1.14E-15	-1.23E+03	3.19E+00
OH	2.88E+00	1.01E-03	-2.28E-07	2.17E-11	-5.13E-16	3.89E+03	5.60E+00
N	2.45E+00	1.07E-04	-7.47E-08	1.88E-11	-1.03E-15	5.61E+04	4.45E+00
N ₂	2.93E+00	1.49E-03	-5.68E-07	1.01E-10	-6.75E-15	-9.23E+02	5.98E+00

Polinomios para el cálculo de propiedades termodinámicas:

$$C_p/R = A_0 + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2 + A_3 \cdot T^3 + A_4 \cdot T^4$$

$$h/RT = A_0 + A_1 \cdot T/2 + A_2 \cdot T^2/3 + A_3 \cdot T^3/4 + A_4 \cdot T^4/5 + A_5/T$$

$$s/R = A_0 \log T + A_1 \cdot T + A_2 \cdot T^2/2 + A_3 \cdot T^3/3 + A_4 \cdot T^4/4 + A_6$$

Fuente: Kee, R., Rupley, F., Miller, J.

"The Chemkin Thermodynamic Data Base"

Sandia National Laboratories Report

SAND87 - 8215 (1987)

E. Modelo matemático de la formación de NO dentro de un pistón

$$d[NO]/dt = 2R_1(1 - ([NO]/[NO]_e)^2)/(1 + ([NO]/[NO]_e)R_1/(R_2 + R_3))$$

donde:

$$R_1 = k_1^+ [O]_e [N_2]_e = k_1^- [NO]_e [N]_e$$

$$R_2 = k_2^+ [N]_e [O_2]_e = k_2^- [NO]_e [O]_e$$

$$R_3 = k_3^+ [N]_e [OH]_e = k_3^- [NO]_e [H]_e$$

[]_e expresa concentraciones en equilibrio.

Fuentes: John B. Heywood

"Internal Combustion Engines Fundamentals"

McGraw-Hill 1988

Juan I. Ramos
"Internal Combustion Engines Modeling"
Hemisphere Publishing Corporation 1989

F. Descripción del motor experimental.

Marca:	Ford
Número de cilindros:	8
Carrera:	3 pulgadas
Diámetro del cilindro:	4 pulgadas
Posición de los cilindros:	V
Cilindrada:	302 pulgadas cúbicas
Potencia:	130 hp @ 3600 rpm
Relación de compresión:	8.4

Fuente: Gil Miguel Camacho López
"Estudio Comparativo del Uso de Gas L.P. Como Carburante en un Motor a Gasolina"
Tesis de Licenciatura, Facultad de Ingeniería 1994

Bibliografía

Ferguson, Colin R.
"Internal Combustion Engines"
John Wiley & Sons 1986

Heywood, John B.
"Internal Combustion Engines Fundamentals"
McGraw-Hill 1988

Kanury, Murty
"Introduction to Combustion Phenomena"
Gordon and Breach Science Publishers 1975

Patterson, D.
"Emissions From Combustion Engines and Their Control"
Ann Arbor Science Publishers 1972

Ramos, Juan I.
"Internal Combustion Engines Modeling"
Hemisphere Publishing Corporation 1989

Spalding, Brian
"Combustion y Transferencia de Masa"
C.E.C.S.A. 1983

Taylor, Charles F.
"The Internal Combustion Engine in Theory and Practice"
The M.I.T. Press 1985

Wark, Kenneth
"Contaminación del Aire"
Limusa 1992

Wark, Kenneth
"Termodinámica"
McGraw-Hill 1984