

131
24.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

REDUCCION DE Hc Y CO_x EN LOS GASES DE
EMISION DE UN MOTOR A GASOLINA, MEDIANTE
UN CONVERTIDOR DE ZEOLITA.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
P R E S E N T A :
RICARDO ORTIZ QUINTERO

DIRECTOR DE TESIS: M.I. ESTEBAN BARRIOS BONILLA



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

CIUDAD UNIVERSITARIA

1997



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

**REDUCCIÓN DE HC Y CO_x EN LOS GASES DE EMISIÓN
DE UN MOTOR A GASOLINA, MEDIANTE UN
CONVERTIDOR DE ZEOLITA**

**ESTA TESIS SE LA DEDICO A MIS PADRES, HERMANOS, ABUELOS,
MUCHAS GRACIAS POR TODA LA AYUDA Y COMPRENSIÓN QUE ME
BRINDADORON Y EN ESPECIAL SE LA DEDICO AL AMOR DE MI VIDA
B R F I POR TODO LO QUE ENSEÑO**

Mexico D F. Enero de 1997

AGRADECIMIENTOS.

Al Dr. Francisco Solorio Ordáz; Jefe del Departamento de Termoenergía y Mejoramiento Ambiental, de la Facultad de Ingeniería, UNAM, por las facilidades y comprensión para este proyecto.

Al Jefe de personal del Laboratorio de Máquinas Térmicas de la Facultad de Ingeniería, por las facilidades prestadas.

y en especial :

Al M.I. Esteban Barrios Bonilla, por la dirección de esta Tesis.

ÍNDICE

	Página
CAPITULO 1. Introducción	1
1.1 Objetivos	2
1.2 Contaminación Atmosférica	3
1.3 Antecedentes del convertidor catalítico	12
CAPITULO 2. Conceptos teóricos del motor encendido por chispa	14
2.1 Ciclo ideal de Otto	14
2.2 Tipos de convertidores catalíticos	16
2.3 Catalizador	19
2.4 Catálisis y termodinámica	20
2.5 Catálisis y cinética	21
2.6 Estequiometría	22
CAPITULO 3. Formación de Contaminantes	27
3.1 Hidrocarburos	27
3.2 Monóxido de carbono	31
3.3 Óxidos de nitrógeno	32
CAPITULO 4. Materiales catalíticos	38
4.1 Tipos de materiales catalíticos	38
4.2 Zeolitas	41
4.3 Análisis elemental de una zeolita	41
4.4 Clasificación de algunas zeolitas	47
4.5 Usos de las zeolitas	54

CAPITULO.5 Experimentación	59
5.1 Introducción	59
5.2 Parámetros y variables a considerar en la experimentación	59
5.2.1 Carga del motor	60
5.2.2 Velocidad de giro del motor	60
5.2.3 Razon de equivalencia	60
5.2.4 Temperatura del agua de refrigeración	61
5.3 Variables auxiliares para la medición	61
5.4 Protocolo de la experimentación	61
5.4.1 Protocolo para el sistema de combustible	61
5.4.2 Protocolo del freno hidráulico	62
5.4.3 Protocolo del sistema de refrigeración	62
5.4.4 Protocolo de Bacharach 300 NSX	62
5.4.5 Protocolo de Kal	63
5.5 Definición de la prueba	63
5.5.1 Nomenclatura de las variables	63
5.5.2 Descripción de la experimentación	64
5.6 Resultados de la experimentación	65
CAPITULO.6 Análisis de Resultados	68
CAPITULO.7 Conclusiones y Recomendaciones	80

BIBLIOGRAFÍA	82
APÉNDICE A	
Nomenclatura.	84
APÉNDICE B	
Especificaciones del Bacharach 300 NSX.	85
APÉNDICE B.1	
Especificaciones del complemento para la medición de NO_x y SO_2 del Bacharach 300 NSX	87
APÉNDICE C	
Especificaciones del motor.	88
APÉNDICE D	
Especificaciones del equipo Kal.	89
APÉNDICE E	
Análisis adimensional.	90

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN :

En la actualidad la c.d de México presenta una gran variedad de problemas, entre los que destaca uno muy importante; la contaminación del aire que respiramos sus habitantes. Por ello se han implementado diversos programas para la disminución de ésta, como son el programa "Hoy no circula", el cambio a motores ecológicos por parte de Ruta 100, la utilización de convertidores catalíticos y la implementación del Sistema de Inyección de combustible electrónica en unidades automotoras nuevas, la refinación de combustibles con una mínima cantidad de azufre y plomo (Magna Sin y Diesel Sin) para poder ser utilizadas en unidades o sistemas con convertidor catalítico y finalmente el programa de Verificación de Emisiones Contaminantes para automoviles. Todos estos programas han ayudado en alguna medida a que el aire que respiramos esté más limpio, sin embargo, todavía se tiene una excesiva carga de contaminantes en el aire, por ello se han planteado nuevas opciones para poder atacar y finalizar con el problema, entre estas opciones están el cambio a gas L.P como combustible sustituto de la gasolina, y la utilización de convertidores catalíticos para la reducción de emisiones contaminantes, esto último es el tema a tratar en esta tesis, ver que tan viable como opción es que todos los automóviles porten un convertidor, ya que por el momento el costo que tiene un convertidor catalítico de tres vías es muy elevado, por ello se realiza un estudio para poder bajar el costo del convertidor buscando un material mas barato para el proceso de catalización, y con ello apreciar que todos los vehículos lo porten [1]

1.1 Objetivos:

El objetivo es reducir la contaminación emitida por un motor de combustión interna, buscando un material catalítico sustituto, que reduzcan de la misma forma a los contaminantes que los materiales utilizados comercialmente en un convertidor catalítico de tres vías (Platino, Iridio, Paladio, Rodio, Ruthenio), ya que los materiales existentes son muy caros y se envenenan con facilidad. Teniendo el nuevo material, se realizarán pruebas en el motor y se medirá la cantidad de contaminantes que ataca este nuevo material catalítico, finalmente, se evaluará la propuesta de que tan viable es que todos los automóviles tengan un convertidor catalítico dependiendo de los resultados anteriores.

1.2 Contaminación atmosférica :

El aire es indispensable para la vida sobre la tierra. La adición de material indeseable en el aire, como el humo, cambia la composición de la atmósfera de la tierra, perjudicando la vida y alterando materiales. Designamos a este fenómeno atmosférico como contaminación del aire, aunque la contaminación del aire podrá resultar acaso de acontecimientos en los que el hombre nada tenga que ver, como por ejemplo, en la dispersión del polen, las erupciones volcánicas o los incendios de bosques. En la mayoría de las veces el hombre es el principal causante de la contaminación del aire al realizar procesos que involucran una combustión, generando con ello gases como COx, HC, NOx y SO₂ (contaminantes primarios), que al llegar a la atmósfera reaccionan con los gases que contiene el aire y ayudados por la energía solar, producen lluvia ácida, ozono, etc(contaminantes secundarios), todos ellos ocasionan lo que hoy conocemos como contaminación del aire.

En la actualidad los motores de combustión interna y los de compresión son las mayores fuentes de contaminación urbana [3] Los gases que son expulsados por un motor de combustión interna contienen óxidos de nitrógeno(óxido nítrico NO, y pequeñas cantidades de NO₂, las cuales englobados se denominan NOx),monóxido de carbono (CO), y compuestos orgánicos, es decir hidrocarburos que están parcialmente o no quemados. Las cantidades relativas dependen del diseño del motor y de las condiciones de operación, pero se puede decir que están en un promedio de condiciones de NOx, 500 a 1000 ppm ó 20 g/Kg de combustible; CO del 1 al 2 % ó 200 g/Kg de combustible; y HC, 3000 ppm ó 25 g/Kg de combustible [3] El escape de gases por los anillos del pistón, la evaporación de combustible, lo que se escapa por el sistema de combustible y el sistema de ventilación del carburador al parar la máquina, son también fuentes de contaminación. Sin embargo, en la mayoría de los motores modernos estas fuentes de no-combustión están efectivamente controladas al recircular por medio de la válvula de ventilación positiva del cárter que devuelve esos gases al múltiple de admisión y al ventilar el sistema de carburación y el tanque de combustible por medio de un canister de carbón que absorbe dichos gases, el cual es purgado por una cantidad del aire de entrada durante la operación normal del motor.

Los procesos por los cuales se forman los contaminantes ya descritos dentro del cilindro en un motor de combustión interna son

El NOx se forma a través de las altas temperaturas de los gases quemados por medio de reacciones químicas en las cuales se involucran átomos y moléculas de nitrógeno y oxígeno, las cuales no consiguen un equilibrio químico mientras más alta sea la temperatura de los gases quemados, más alta será la relación de formación de NOx. Cuando los gases quemados se enfrían debido a la carrera de expansión del pistón, las reacciones que involucran la formación de NOx se congelan, y quedan concentraciones de NOx muy por encima de los niveles correspondientes a las condiciones de equilibrio de la expulsión.

El monóxido de carbono también se forma durante el proceso de combustión. Con mezclas ricas combustible-aire, no hay suficiente oxígeno para quemar totalmente todo el carbono del combustible y llevarlo a CO₂.

Además, en los productos de alta temperatura, aún en mezclas pobres de combustible, hay niveles significantes de CO en la disociación, que producen mas contaminación, también se observan altas emisiones cuando existen elevadas revoluciones por minuto del motor.

La producción de los hidrocarburos tiene diferentes fuentes. Durante la compresión y combustión, la presión ascendente del cilindro induce a un volumen del gas en hendiduras o pequeños paquetes dentro de la cámara de combustión. La mayoría de este gas es mezcla combustible-aire sin quemar, mucho de este gas escapa del proceso primario de combustión ya que la entrada de estas hendiduras es demasiado estrecha para que pueda entrar la flama. Este gas, el cual abandona estas hendiduras en los procesos de expansión y expulsión, es una de las fuentes de emisión de hidrocarburos sin quemar

Otras de las fuentes de contaminación son las paredes de la cámara de combustión, una capa refrigerante formada de mezcla de combustible sin quemar y parcialmente quemada se deposita en la pared, cuando la flama se acerca a esta se extingue, pero se ha observado que los HC sin quemar de esta delgada película ($\approx 0.1 \text{ mm}$) se queman rápido cuando las paredes de la cámara están limpias. También se ha observado que los depósitos porosos en las paredes de las maquinas actuales en operación incrementan las emisiones de HC

Se cree que una tercera fuente de hidrocarburos no quemados puede ser una delgada película del aceite del motor dejada en la pared del cilindro, pistón y posiblemente en la cabeza del mismo. Estas capas de aceite pueden absorber y disociar los componentes de hidrocarburos del combustible, antes y después de la combustión, respectivamente, permitiendo de esta forma que una fracción del combustible escape sin quemar a la fase primaria de combustión

La última fuente por mencionar de HC en los motores es la combustión incompleta debido al enfriamiento del volumen de gases de la flama a medida que los ciclos de los motores tienen una combustión lenta, además un mal ángulo de encendido y la preignición del motor

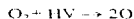
Tales condiciones suelen ocurrir durante la operación transitoria del motor cuando la relación aire/ combustible, el adelantamiento de la chispa, y la fracción de los gases de recirculación para control de emisiones no están ajustadas debidamente

Los hidrocarburos sin quemar salen del pistón al ser contenidos en el volumen del gas durante la purga al final de la carrera de expulsión cuando el pistón empuja el gas desprendiéndolo de la pared fuera de la cámara de combustión. Hay que mencionar que en las carreras de expansión y expulsión llega a haber una oxidación de estos hidrocarburos

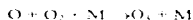
Ahora que sabemos como se producen los contaminantes en el motor de combustión interna, pasaremos a analizar como reaccionan estos contaminantes en la atmósfera para poder comprender mejor la contaminación del aire

El oxígeno monoatómico y la formación del Ozono

En la alta atmósfera (Troposfera) los fotones de alta energía ($\lambda = 0.2$ micrómetros) atacan al oxígeno molecular, según lo indica la reacción [3] :



Esto da por resultado que el oxígeno exista solamente como O monoatómico en esta región. A más bajas alturas, el oxígeno monoatómico experimenta algunas reacciones. Dos de ellas son recombinaciones para formar O_2 y, más importante, la combinación con el O_2 para formar Ozono, O_3 según la reacción



donde M es un tercer cuerpo capaz de aceptar energía. El propio Ozono experimenta cambios fotoquímicos ($\lambda \geq 0.2 - 0.29$ micrómetros) de modo que



El resultado final es que se crea una capa de ozono (que es uno de los contaminantes más importantes a atacar) por encima de la superficie terrestre, con la mayor concentración en la región entre 10 y 30 Km sobre la superficie terrestre.

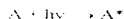
Ahora bien, debido a la turbulencia y la difusión en la atmósfera, en algunas de las sustancias liberadas por las fuentes originadas por el hombre se exponen a las condiciones de la estratosfera. Cualesquiera óxidos de nitrógeno atraídos hasta dicha región, o formados allí mismo regresarán probablemente a la tierra como ácido nítrico, como resultado del efecto de oxidación en la capa de Ozono.

Algunas reacciones que ocurren en la atmósfera no serían posibles a menos que se dispusiera de una cantidad relativamente grande de energía proveniente de alguna fuente. Por ejemplo, la disociación del oxígeno molecular requiere alrededor de 500 kJ / g-mol. La energía es una dosis tan concentrada que no puede provenir de los gases a baja temperatura que constituyen la atmósfera, sin embargo, la radiación solar sí puede proporcionar esta cantidad de energía. Los fotones que emite el sol poseen una energía $h\nu$, donde ν es la frecuencia asociada con un fotón en particular y h es la constante de Planck con un valor de 6.62×10^{-34} J-s. Interviene un espectro continuo de frecuencias, de manera que se dispone de un amplio espectro de energías. Como la longitud de onda de la luz es inversamente proporcional a su frecuencia ($\lambda = c/\nu$ donde $c =$ vel. de la luz), un fotón con una energía relativamente grande tendrá corta longitud de onda. La región de radiación infrarroja se extiende aproximadamente de 1 a 100 μm . Se observa que el valor de $h\nu$ (hc/λ) es aproximadamente igual a 125 kJ/g-mol para una λ igual a 1 μm .

Los fotones dentro de este intervalo de energía podrían calentar un gas o excitar sus modos de energía rotatorios o vibratorios, sin embargo, no excitarán sus movimientos electrónicos.

Así para romper un enlace C-C o un enlace C-H, se requieren alrededor de 350 y 420 kJ/g·mol, respectivamente. Estos enlaces, así como el enlace O-O, requieren fotones con una longitud de onda mucho más corta que los de la región infrarroja.

Apesar de que la absorción de un fotón de energía puede ocasionar algunos cambios posibles en la molécula, la principal preocupación en los estudios fotoquímicos atmosféricos la constituye el fenómeno de la disociación química (la que nos interesa). Fundamentalmente, la disociación fotoquímica se puede considerar como un proceso de dos etapas. La absorción de un foton de energía por la especie A conduce a un estado excitado, A*



Esto va seguido de la disociación de A* en los productos, tales como:



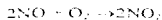
Usualmente un estado excitado es muy inestable, de modo que la segunda reacción ocurre rápidamente después de la formación de A*.

Tanto B como C, o ambos, pueden ser altamente reactivos. Por tanto producen una cadena de reacciones que culminan en el inconveniente producto final de la contaminación del aire.

Óxidos de nitrógeno en la fotooxidación en la atmósfera

La atmósfera recibe grandes cantidades de SO₂ y NO, que por lo general no tienen fuerza oxidante en ausencia de la luz solar, el SO₂ y el NO se convierten lentamente en sulfatos y nitratos. No obstante, se tiene el problema de un aumento de la contaminación del aire, debido al hecho de que, además del SO₂ y el NO, los hidrocarburos y la luz solar, están presentes en la atmósfera urbana otros factores(temperatura, humedad etc) que aceleran la contaminación del aire.

Según el monóxido de nitrógeno(NO), como se pudo observar con anterioridad, es liberado por fuentes móviles y estacionarias, tiende a oxidarse a NO₂ por medio de la reacción:



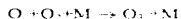
Si por ejemplo la concentración de NO fuera de 1000 ppm, tendría lugar en pocos segundos la conversión casi estequiométrica del NO al NO₂, sin embargo, durante la mezcla de los gases, se baja significativamente la concentración de NO. Si existiera en la atmósfera 1 ppm de NO, la vida media (50 % de conversión) de monóxido de nitrógeno sería como de 100 horas. La vida media sería menor para menores concentraciones [3].

No obstante, si está presente el ozono, la conversión es extremadamente rápida aun a concentraciones bajas. Para las concentraciones respectivas de NO y O₃ de 0.1 ppm, se requieren alrededor de 20 segundos para la oxidación total.

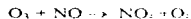
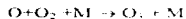
El dióxido de nitrógeno es altamente reactivo fotoquímicamente. Para las radiaciones por debajo de $0.38 \mu\text{m}$, el gas se disocia según la reacción :



Esta es una de las reacciones fotoquímicas más importantes en la atmósfera inferior, puesto que produce el oxígeno monoatómico O , altamente reactivo, el O se combina con el O₂ (en la presencia de un tercer cuerpo) para formar Ozono mediante la reacción :



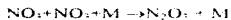
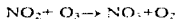
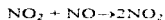
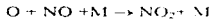
Luego, el Ozono oxida el monóxido de nitrógeno a dióxido de nitrógeno. En resumen, el ciclo fotolítico del dióxido de nitrógeno se puede representar por



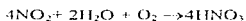
El NO₂ inicial para la reacción $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ se forma por la reacción $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$, esto es la oxidación directa, pero lenta del NO al NO₂ indica que aproximadamente 5 % del NO que sale de una fuente estacionaria de combustión ya ha sido convertida a NO₂ antes de salir de la chimenea

Las tres reacciones ya indicadas son muy rápidas, y la combinación tendería a mantener en un estado de nivel bajo y constante de Ozono

Son posibles otras numerosas reacciones que incluyen especies que contengan nitrógeno y oxígeno. Entre las reacciones sugeridas están las siguientes:



Algunas de estas especies se podrían eliminar finalmente de la serie de reacciones. Por ejemplo, en la presencia de gotas de vapor de agua en la atmósfera, se encontrará que:



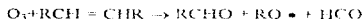
El dióxido de nitrógeno se hidroliza también en la fase gaseosa para formar:



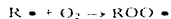
La reacción anterior es una reacción en equilibrio. El ácido nítrico formado de cualesquiera de estas reacciones podrá reaccionar aún más y formar sales de nitrato.

Los hidrocarburos en la fotoquímica atmosférica

La complejidad creciente de las reacciones atmosféricas se debe también a la presencia de hidrocarburos. Todavía no se ha podido delinear en su totalidad la fotoquímica en la atmósfera inferior. Primero, una pequeña parte del oxígeno atómico formado en la reacción $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}$, reacciona con diversos compuestos orgánicos para formar radicales, orgánicos e inorgánicos. Lo mismo pasa para el Ozono formado en la reacción $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$, en términos de los compuestos olefínicos estas reacciones podrían ser



donde $\text{R} \cdot$, $\text{RO} \cdot$, y $\text{HCO} \cdot$ son radicales libres. El aldehído formado en la reacción anterior constituye, en sí un contaminante. La siguiente etapa importante es la reacción de un radical libre con el oxígeno molecular para formar radicales peróxido, ($\text{ROO} \cdot$), como por ejemplo



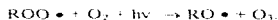
Estos radicales peróxido son capaces de oxidar el NO a NO_2 por medio de la reacción



Como podemos observar, las reacciones de este tipo con hidrocarburos aumentan la producción de NO_2 ; esto dará por resultado que la concentración de Ozono se incremente de una forma significativa hacia arriba.

La reacción $\text{ROO} \cdot + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{RO} \cdot$ eclipsa a la reacción $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, en la oxidación del NO al NO_2 , y, por tanto la reacción anterior no representa un papel dominante en la producción de la concentración de Ozono.

Por ello, la reacción $O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$, produce Ozono, pero es poco lo que se produce en horas de la mañana, en una atmósfera urbana. Se podrá tener una fuente adicional de O_3 por medio de la reacción con el O_2 de los radicales peróxido, de manera que:



Este tipo de reacción sí contribuye en alguna medida al aumento rápido de la concentración de Ozono a media mañana

Los átomos de oxígeno atacan a los diversos hidrocarburos (especialmente las olefinas y los hidrocarburos sustituidos)

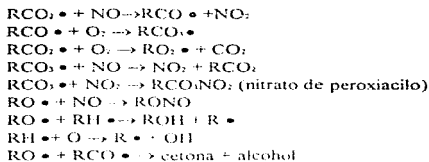
Además el ozono puede oxidar los hidrocarburos, pero las tasas de reacción son considerablemente más lentas que las de la oxidación de los hidrocarburos por medio del oxígeno atómico. Los compuestos oxidados y los radicales libres reaccionan entonces en el NO para formar más NO_2 . Como una parte significativa reacciona ahora con las especies de hidrocarburos, habrá menos cantidad disponible para la reacción con O_3 . Esto trastorna el consumo de O_3 por el NO , de manera que aumenta el nivel de O_3 . En las mismas circunstancias, también aumenta el nivel de NO_2 en vez de permanecer relativamente constante, ya que se dispone de una fuente adicional por la formación de NO_2 [3]

Como un segundo mecanismo para la formación de radicales libres, muchos compuestos orgánicos presentes en el aire son en sí fotoquímicamente reactivos. Entre ellos se incluyen los aldehídos, cetonas, peróxidos y los nitratos de acilo. La absorción de la radiación solar por estos compuestos contribuirá a la producción de radicales libres, los que a su vez serán causantes de muchos compuestos nuevos. Por ejemplo, los aldehídos experimentan disociaciones, tales como



Cualquiera que sea el mecanismo inicial, la presencia de radicales libres conduce a la química compleja de la formación de la contaminación del aire. Los aldehídos presentes en cantidades extremadamente diluidas, (por ejemplo, menos de 10 ppm), su dilución conduce a una vida larga en la atmósfera. Estos es, podrán permanecer durante minutos u horas. Por tanto, tienen tiempo suficiente para iniciar algunas reacciones.

Uno de los más grandes problemas que se presentan en el estudio de la contaminación, es la identificación de aquellas especies químicas más importantes. A continuación se presenta una lista de las reacciones adicionales frecuentemente citadas. No se pretende en modo alguno que la lista sea completa, ni se ha de inferir que todas las ecuaciones de la lista tendrán finalmente un papel dominante en la contaminación [3]



Varias de las reacciones anteriores constituyen etapas finales de una cadena. Estas reacciones representan sólo algunas de las que se pudieran incluir en un mecanismo cinético generalizado

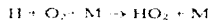
El punto más importante que se ha de tener en cuenta en las reacciones anteriores, es que frecuentemente el mismo radical aparece como producto en una reacción y como reactivo en otra. Por tanto, una cantidad relativamente pequeña de diversos radicales libres podrá ser responsable de una cantidad considerable de contaminante

La cadena de reacciones se inicia con la fotooxidación de los hidrocarburos por el oxígeno atómico. Esta última especie se forma, como ya se indicó por la fotodescomposición del dióxido de nitrógeno. Los productos más importantes de estas reacciones fotoquímicas son aldehídos, cetonas, CO , CO_2 , nitratos orgánicos y oxidantes. Entre estos últimos se incluyen el ozono, NO_2 , y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Hay otro mecanismo que se cita con frecuencia como una fuente de grandes concentraciones de radicales en la atmósfera urbana. En este caso el oxígeno atómico reacciona con el agua para formar radicales hidroxilo, OH . El radical hidroxilo inicia entonces una corta reacción en cadena, según reacciona tanto con el ozono como con el monóxido de carbono, de manera que

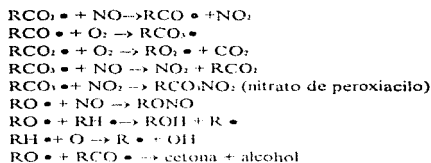


El átomo de hidrógeno actúa inmediatamente para volver a formar el radical de hidroperoxilo, HO_2 , por medio de la reacción



Esta reacción en cadena se completa por la oxidación del monóxido de nitrógeno por medio del radical hidroperoxilo para llegar al dióxido de nitrógeno mediante la reacción



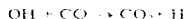


Varias de las reacciones anteriores constituyen etapas finales de una cadena. Estas reacciones representan sólo algunas de las que se pudieran incluir en un mecanismo cinético generalizado.

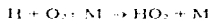
El punto más importante que se ha de tener en cuenta en las reacciones anteriores, es que frecuentemente el mismo radical aparece como producto en una reacción y como reactivo en otra. Por tanto, una cantidad relativamente pequeña de diversos radicales libres podrá ser responsable en una cantidad considerable de contaminante.

La cadena de reacciones se inicia con la fotooxidación de los hidrocarburos por el oxígeno atómico. Esta última especie se forma, como ya se indicó por la fotodescomposición del dióxido de nitrógeno. Los productos más importantes de estas reacciones fotoquímicas son aldehídos, cetonas, CO , CO_2 , nitratos orgánicos y oxidantes. Entre estos últimos se incluyen el ozono, NO_3 , y el peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

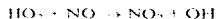
Hay otro mecanismo que se cita con frecuencia como una fuente de grandes concentraciones de radicales en la atmósfera urbana. En este caso el oxígeno atómico reacciona con el agua para formar radicales hidroxilo, OH . El radical hidroxilo inicia entonces una corta reacción en cadena, según reacciona tanto con el ozono como con el monóxido de carbono, de manera que:



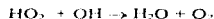
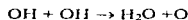
El átomo de hidrógeno actúa inmediatamente para volver a formar el radical de hidroperoxilo, HO_2 , por medio de la reacción



Esta reacción en cadena se completa por la oxidación del monóxido de nitrógeno por medio del radical hidroperoxilo para llegar al dióxido de nitrógeno mediante la reacción



Entre las reacciones terminales de cadena se incluyen :



Esta serie de reacciones incluye las de inicio, propagación y terminación de la cadena. Obsérvese que el mecanismo no sólo proporciona un mecanismo de oxidación para pasar del NO al NO₂, sino que elimina de la atmósfera el monóxido de carbono. También se podría formar formaldehído por una reacción similar en cadena, que se inicia con la reacción del radical hidróxilo con el metano. Como característica interesante de este mecanismo, se tiene que el monóxido de carbono representa un papel dominante en la etapa inicial de la cadena.

Hasta principios de la década de los 70 s, se consideraba al monóxido de carbono como relativamente poco reactivo con respecto a la formación del neblumo fotoquímico, sin embargo, los datos tomados de una cámara irradiada de neblumo indican, que el monóxido de carbono acelera la oxidación del monóxido de nitrógeno y la formación del ozono. La composición inicial dentro de la cámara durante una prueba específica incluía 3 ppm de isobuteno, 1.5 ppm de monóxido de nitrógeno, menos de 0.04 ppm de NO₂ y una humedad relativa de 70 por ciento. Se tomaron datos comparativos para las concentraciones iniciales de 0 y 100 ppm. La presencia del CO aceleró notablemente la desaparición de las olefinas, la aparición del ozono y la conversión del NO a NO₂.

Se llegó a una concentración de ozono 0.5 ppm en aproximadamente 2 horas, estando inicialmente presente el CO, mientras que se requirieron 3 horas cuando el CO estaba inicialmente ausente. Una reducción similar en el tiempo para la concentración pico del NO₂ tuvo lugar dentro de la cámara, si estos resultados en la cámara de neblumo constituyen una aproximación válida de las reacciones atmosféricas, será necesario entonces suponer que la presencia del monóxido de carbono en la atmósfera por la mañana no sólo acelera la oxidación del NO₂, sino apresura además la aparición de oxidantes en la atmósfera [3].

El efecto de la concentración sobre los procesos de fotooxidación, como se acaba de describir, se obtuvo para un nivel de CO de 100 ppm. Sin embargo, dichos niveles no se observan usualmente en las atmósferas urbanas. Por ejemplo, se informa que el nivel geométrico medio del CO para la ciudad de Los Angeles era alrededor de 10 ppm para diferentes horarios, y el mayor promedio diario por hora reportado para el CO era de 37 ppm. Sería difícil interpolar los resultados al nivel de 100 ppm para niveles intermedios menores de 50 ppm. Además se efectuaron las mediciones en la presencia de un solo hidrocarburo. Las mediciones posteriores a niveles de CO de 25 y 50 ppm, han mostrado diferentes resultados. Esta última investigación utilizó una mezcla de hidrocarburos que se consideraba representativa de la zona de Los Angeles (concentración total de HC de 1.96 ppm), 0.97 de monóxido de nitrógeno y 0.05 ppm de dióxido de nitrógeno. La producción de ozono se midió después de 500 minutos de irradiación. Se encontró que, para niveles de CO menores de 35 ppm, el nivel de ozono se veía poco afectado y que la tasa de formación de NO₂ aumentaría ligeramente en comparación con las atmósferas que tuvieran un valor cero de concentración de monóxido de carbono.

La conclusión final fue que el CO tendría un efecto despreciable sobre la formación de contaminación a las concentraciones de CO, NOx e hidrocarburos que se encuentran comúnmente en los ambientes urbanos.

1.2 Antecedentes del catalizador :

Los convertidores catalíticos se empezaron a fabricar aproximadamente hace 25 años en los E.E.U.U. pues estos empezaron a experimentar problemas de contaminación excesiva del aire en sus ciudades. Los convertidores catalíticos de tres vías como ya se dijo son fabricados con materiales como el Platino, Iridio, Paladio, Rodio, Ruthenio, etc. todos estos materiales son muy difíciles de obtener y encontrar dentro del planeta, por ello su costo por gramo es muy alto, por esta causa el valor del convertidor catalítico es excesivo y aunado a que su tiempo de vida varía entre 80,000 y 100,000 Km. hace que su valor tienda a aumentar con facilidad.

Por esta causa es que los convertidores catalíticos no se colocaron en todos los automóviles fabricados en E.U. y en consecuencia tampoco fueron colocados en los automóviles que se fabricaban y llegaban a la ciudad de México, todo ello ocasionó que en la ciudad de México se tuvieran cada vez más automóviles que contaminaban de una manera excesiva el aire que ahora respiramos, pero el problema de los convertidores catalíticos como se mencionó no solo es su costo, sino también su tiempo de vida ya que se envenenan con facilidad los materiales con los que fueron creados, puesto que las gasolinas utilizadas en el proceso de combustión contienen elementos (Plomo, Azufre) que al estar en contacto con dichos materiales catalíticos, se envenenan y al ocurrir esto el convertidor ya no realiza sus funciones correctamente.

Otro de los problemas que tiene el convertidor catalítico de tres vías es que para realizar el proceso de catalización se debe tener con exactitud la cantidad de aire necesario para poder realizar la oxidación de HC, COx, y control de temperatura para no producir NOx, por ello también se tiene que contar con un elemento llamado Sonda-Lambda desarrollada por Volvo y Robert Bosch que es sistema de inyección de combustibles controlado por bucle cerrado. Para mantener constantemente el dosado estequiométrico, el sistema de inyección está controlado por un sensor dispuesto en el colector de escape que es capaz de darse cuenta de la variación de concentración de O₂ en los gases de escape. El elemento principal del sensor es un electrolito sólido formado por bixóxido de circonio que está interpuesto entre los electrodos de platino poroso, el electrodo exterior está expuesto a los gases de escape, mientras que el interior está conectado con el exterior. La diferencia entre las presiones parciales debido al oxígeno en ambos electrodos genera un flujo de iones en el electrolito y una diferencia de potencial en el sensor con ello se deja pasar más o menos cantidad de oxígeno para la oxidación catalítica, como se puede observar el resolver el problema de los catalizadores es un tanto difícil, por ello la realización de este estudio se buscaba como facilitar en la medida de lo posible el uso de catalizadores en los automóviles, para poder como ya se dijo combatir con mayor eficacia la contaminación [2]

REFERENCIAS.

- [1] Eduardo López martin del campo," Evaluación de las emisiones de un motor de gasolina con conversión a gas L.P. y eficiencia del convertidor catalítico. " Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, U.N.A.M 1995.
- [2] Jauregui,E ,Resendiz, R., " Tendencias de la contaminación del aire en la ciudad de México " Memoria del I congreso Iberoamericano de meteorología, Madrid 1992.
- [3] Wark, Kenneth " Contaminación del aire " Limusa 1992

CAPITULO 2.

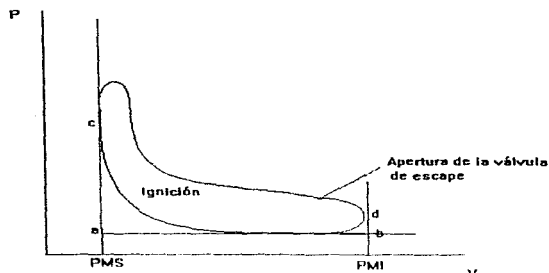
Conceptos teóricos.

El objetivo de este capítulo es describir el funcionamiento de un convertidor catalítico, revisar los tipos de convertidores existentes y algunos conceptos generales.

2.1 Ciclo ideal de Otto

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

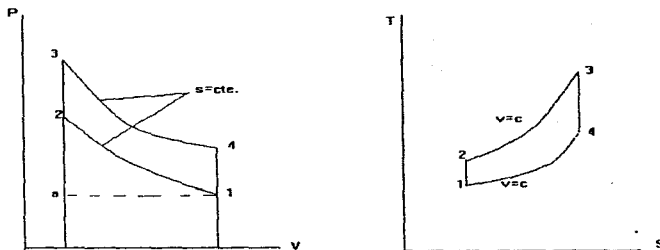


Las líneas de los procesos a-b y d-a no coinciden, pero por el tamaño de la escala esto es difícil de apreciar, no se alcanza a distinguir la separación de las líneas a menos que se amplíe la gráfica cerca de la posición del punto muerto inferior (PMI). La ignición de la mezcla se realiza en la carrera de compresión, antes de que llegue al punto muerto superior (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 llegue al PMI para que la compresión de los gases, producto de la combustión, alcancen prácticamente la presión atmosférica antes de que comience el tiempo de escape [1].

El ciclo ideal de Otto es un ciclo de cuatro tiempos (también existe de dos 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 isocórico y termina en el estado dos. 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 regresa al estado original [1].

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 a llegado al PMS, la válvula de escape se cierra y abre la de admisión, y así permanece hasta que el pistón regrese al PMI. El movimiento del piston produce una succión, la cual llena el cilindro con mezcla fresca para que se realice el siguiente ciclo. Debe notarse que el trabajo para desalzojar la carga del cilindro es de la misma magnitud que el trabajo requerido para llenarlo, solo que con signo contrario. Para el análisis termodinámico este 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-a y el de admisión a-1 pueden ser considerados, aunque no son indispensables.

2.2 Tipos de convertidores catalíticos .

La aparición de los convertidores catalíticos utilizados actualmente en los motores de automóviles se debió en general al aumento tan grande que se tuvo en la contaminación del aire, pero antes del surgimiento de este convertidor se pudieron haber dado algunos cambios en el diseño del motor, pero como veremos a continuación estas modificaciones no son muy sencillas de realizar.

El motor convencional de encendido por chispa, anterior a 1968, se diseñó principalmente para proveer características de manejo tales como aceleración rápida, uniformidad al manejo, alto rendimiento, y por ello las emisiones de contaminación eran muy elevadas[2]

Sin embargo, se pueden obtener emisiones reducidas con el motor convencional, operando con mezclas pobres de combustible y ajustes retrasados de la chispa, pero esto hace que se deteriore el par y la potencia del motor disminuyendo también el consumo de combustible.

Otra forma de reducir las emisiones es mejorando los combustibles, por ejemplo reduciéndoles el contenido de azufre o eliminando el tetraetilo de plomo como antidetonante.

De igual manera cambiando el combustible para el proceso de combustión, como por ejemplo usar gas L.P., gas natural, metano, metanol, etanol, ya que producen menos emisiones contaminantes.

Algunos otros parámetros de diseño del motor que pueden modificarse para reducir las emisiones son:

Relación área-volumen (a/v) de la cámara de combustión. Lo ideal es que la cámara de combustión sea compacta con una relación a/v pequeña para reducir los HC sin quemar, la concentración de CO es independiente de la relación a/v, pero los NOx aumentan cuando la relación a/v disminuye, dado que el motor es adiabático y las temperaturas en la cámara de combustión son muy elevadas

Relación carrera-diámetro (s/d) Las relaciones s/d elevadas hacen que la relación a/v (área-volumen) sea reducida, con lo que también lo será la emisión de contaminantes. La reducción de los parámetros s/d ha sido una tendencia manifiesta en los campos de los motores de automoción, para conseguir elevados regímenes de rotación, disminución de la fricción y aumento de la potencia, sin embargo se tienen problemas de altas emisiones de HC.

Relación de compresión Un aumento en la relación de compresión en el motor implica una disminución de los HC y del consumo específico de combustible, pero un aumento en la emisión de NOx [2] .

Existen otros parámetros que se pueden modificar como son el número de cilindros, el diagrama de distribución, etc

Todas las modificaciones anteriores presentan limitaciones prácticas serias cuando se llevan a los extremos, causando la reducción de la potencia específica del motor y un aumento en el consumo de combustibles, desigualdad de operación del motor y complejidad en el mecanismo de las válvulas

El realizar alguna modificación al motor para combatir la contaminación como se puede ver conlleva a que se tenga una nueva complicación en el motor, por ello en la década de los 70's se comenzó a experimentar un nuevo aditamento para el motor que ayudara a resolver los problemas de contaminación sin afectar las funciones del motor, y así gracias a esta necesidad surgió lo que hoy conocemos como el convertidor catalítico

El convertidor catalítico de tres vías es un aditamento que se coloca, en la salida del múltiple de escape del motor, y lo que realiza es la oxidación de los HC, CO, y la descomposición de los NOx.

Por tanto, un convertidor catalítico es aquel que ayudado por un material catalizador, se encarga de oxidar y descomponer gases producto de la combustión, la principal ventaja de este convertidor catalítico es que los materiales catalíticos no se encuentran presentes en la composición final de los gases [3]

Los materiales catalizadores son sustancias heterogéneas que normalmente son materiales tales como Platino, Iridio, Paladio, etc (de estos hablaremos más tarde), y se colocan en el tubo de e-cape del motor. Un parámetro que influye notablemente sobre el rendimiento del catalizador es la superficie expuesta al contacto de los gases de escape. Para elevar esta superficie se prefieren los reactores catalíticos con el catalizador formando gránulos de pequeño tamaño frente a los catalizadores monolíticos ya que estos últimos reducen notablemente el área de contacto con los gases [3]

Existe una gran variedad de equipos reductores de emisión de contaminantes, a continuación mencionaremos los mas conocidos:

Reactores térmicos Oxidan el CO y HC que salen de la cámara de combustión en el sistema de escape, la temperatura del reactor debe ser suficientemente elevada para que se verifique la reacción, se debe introducir una cantidad adecuada de Oxígeno y se debe tener un tiempo específico de permanencia de los gases en el reactor

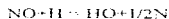
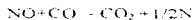
Sus ventajas son la elevada reducción de CO y HC, mientras que sus inconvenientes son su elevado costo y volumen así como el aumento de las emisiones de NOx debido al exceso de Oxígeno en el reactor y las altas temperaturas, generalmente son fabricados de Platino, Paladio, etc.

Reactores catalíticos de oxidación En este tipo de reactores se puede realizar la oxidación del CO y HC a bajas temperaturas y más rápido que con los reactores térmicos.

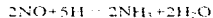
Su inconveniente es el aumento en las emisiones de NOx, se puede operar con o sin inyección de aire dependiendo del dosado que maneje el motor. No se recomienda su uso en motores que usan gasolinas con plomo ya que produce un envenenamiento progresivo de los metales del catalizador

-**Reactores catalíticos de reducción** Se encargan de eliminar el NOx de la cámara de combustión, reduciendo a Nitrogeno y oxígeno moleculares, para que trabaje con buenos rendimientos es necesario que en su interior no exista practicamente Oxígeno [4]

En la actualidad se utilizan catalizadores que en su interior contienen Rodio o Rutenio, los cuales favorecen únicamente las reacciones de componentes reductores como HC y CO produciéndose las siguientes reacciones



Con menos importancia, la reacción no deseada que conduce a la formación de amoniaco



Si se requiere eliminar los tres contaminantes (CO, HC y NOx), se puede utilizar un sistema doble de catalizadores. Para ello se hace funcionar al motor con una mezcla rica de combustible, colocando primero el reactor catalítico de reducción, despues se suministra aire del exterior, reaccionando con el reactor catalítico y oxidando el CO y el HC todavía existentes en los gases de escape

El amoniaco formado en el reactor anterior reacciona con el Oxígeno, generando NO y H₂O

Reactores catalíticos mixtos o de tres vías. Cuando se trabaja con mezclas estequiométricas (relación aire combustible alrededor de 14.5-14.6), pueden utilizarse reactores catalíticos que actúen simultáneamente sobre los tres contaminantes HC, CO y NOx, de tal forma que el NOx se reduce y cede su oxígeno para oxidar el HC y CO [6].

El rendimiento de este tipo de reactores está muy condicionado a la exactitud del dosado, exactitud que hoy por hoy no puede dar ningún carburador a no ser que dicho carburador tenga, por medio de una señal eléctrica, información instantánea del proceso de combustión en función de los productos resultantes de este.

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 un mensaje para ajustar el sistema de inyección para la mezcla de aire-combustible deseada.

El sistema completo del convertidor catalítico debe reunir las siguientes condiciones:

- Alta resistencia mecánica a temperaturas elevadas
- Resistencia al choque térmico
- Bajo coeficiente de expansión térmica
- Estabilidad química a altas temperaturas
- Alta relación de área superficial / volumen
- Ser inertes respecto a los gases que se transforman o a sus subproductos
- Bajo costo
- Bajo peso
- La caída de presión en el convertidor debe ser mínima para que el ciclo tenga la máxima eficiencia posible. La caída de presión en los convertidores que se utilizan en la actualidad son de 0.2 mm Hg o menos (0.00387 psi)
- 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)
- El tamaño del equipo debe ser pequeño para cumplir con las restricciones de espacio de los vehículos comerciales convencionales.

Por último los convertidores catalíticos tienen una vida útil de aproximadamente 4 años, ya que estos aunque no haya plomo en la gasolina, esta llega a contener entre otros azufre que es otro de los venenos del convertidor, reduciendo su vida en algunos casos hasta en un año.

2.3 Catalizador.

Un catalizador es una entidad que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser un producto.

Es interesante destacar que la presencia de un catalizador en un sistema reaccionante, puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que en su ausencia serían difíciles o prácticamente imposibles de realizarse.

En efecto, de acuerdo con la teoría del compuesto intermedio, puede interpretarse que el catalizador forma con alguno de los reactivos un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación, y facilita caminos de reacción que en su ausencia serían de escasa significación. La ruptura del complejo debe liberar el catalizador en un estado tal que pueda seguir funcionando. Este estado generalmente no corresponde al que tenía el catalizador inicialmente.

En términos de la teoría del estado de transición, la acción principal del catalizador está en la reducción de la barrera de energía potencial que los reactivos deben sobrepasar para formar los productos[3]

2.4 Catálisis y Termodinámica

El estudio termodinámico de una reacción química, no solamente suministra información sobre la viabilidad de la misma, sino que aporta datos de gran interés para el conocimiento general del sistema. La determinación del calor de reacción y de la conversión de equilibrio son etapas previas fundamentales en cualquier estudio de una reacción química.

Conviene señalar que la presencia de un catalizador en el medio de reacción, se limita a aumentar la velocidad de la transformación, pero de ningún modo, modifica las variables termodinámicas [3] De este hecho se pueden derivar las consecuencias siguientes.

- a)Un catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles.
- b)El valor de la constante de equilibrio de una reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico.
- c)El calor de reacción de un sistema catalítico, es el mismo que el correspondiente a la reacción no catalizada. Es decir, la cantidad de energía que desprende o absorbe una reacción química, depende exclusivamente de la naturaleza de los reactivos y productos de la combustión, de la temperatura y presión a la que se encuentra el sistema. Cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante, el calor de reacción es igual al cambio de entalpia del sistema ΔH_r .

Generalmente esta función de estado se considera estandar a 18°C (o 25°C) y una atmósfera de presión(condiciones a nivel del mar)

De ésta forma el calor de reacción estandar se define como la variación de la entalpia que tiene lugar durante la reacción, cuando reactivos y productos se encuentran en las citadas condiciones de presión y temperatura.

En general, el calor de una reacción realizada a presión y temperatura constante puede expresarse de la forma siguiente:

$$\Delta H_r = \Delta H_r(\text{productos}) - \Delta H_r(\text{reactantes})$$

En esta ecuación, el segundo miembro se calcula a partir de los calores de formación de productos y reactivos. Si la variación global de la entalpía es negativa, la reacción será endotérmica (absorbe energía), por el contrario, cuando el valor obtenido resulta positivo el sistema es exotérmico (libera energía)

Para determinar el calor de reacción, en lugar de los calores de formación pueden utilizarse los calores de combustión de reactivos y productos.

2.5 Catálisis y cinética.

El estudio de la velocidad de reacción catalítica, así como de los factores que influyen de ella, es un tema de gran amplitud y trascendencia, desde el punto de vista nuestra aplicación (combustión catalítica)

En general el estudio de la velocidad de una reacción o el planteamiento de un modelo cinético, se verifica atendiendo fundamentalmente a los siguientes objetivos:

- Conocer la influencia de diferentes variables de operación sobre la dinámica de la reacción
- Profundizar en el conocimiento o esclarecer el mecanismo de la reacción
- Determinar una expresión matemática que describa la cinética de la reacción, con objeto de posibilitar el desarrollo de una ecuación de diseño del reactor, donde el proceso químico podría llevarse a la práctica [3] .

Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en fase líquida, mientras que las heterogéneas (las que nos interesa estudiar), reactivos y productos, se encuentran generalmente en la fase gaseosa, dando lugar a un sistema de contacto gas-sólido. Por este motivo las expresiones más utilizadas para la velocidad de reacción son las siguientes.

Para la reacción heterogénea, la velocidad suele expresarse en moles de una sustancia producida o consumida por unidad de tiempo y unidad de peso o volumen del catalizador:

$$V = (1/w) (dn/dt)$$

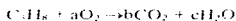
Donde w es el peso o volumen del catalizador

La velocidad de una reacción catalítica depende de las concentraciones de los compuestos que existen en el sistema reaccionante, de la temperatura y presión de operación y de las características funcionales del catalizador. Con el objeto de evaluar el efecto de estas variables es conveniente hacer experimentos donde se analice la variación de la velocidad con respecto a una de ellas (presión , temperatura), dejando constante las demás.

2.6 Estequiometría

La estequiometría es la relación que existe entre los compuestos de una mezcla de reactantes (por ejemplo gasolina y aire, la que nos interesa), 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 :

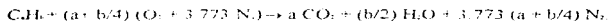


Se observa que solo los componentes elementales de la reacción se están tomando en cuenta, no indica el proceso que está siguiendo la combustión, el cual es mucho más complejo. La ecuación balanceada para el propano es la siguiente:



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 nitrógeno molecular para formar óxidos de nitrógeno, los cuales son precursores del ozono, principal problema de la contaminación de 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 [2] es la siguiente:



De esta ecuación se obtienen solo las proporciones relativas en base molar por lo tanto la composición de combustible se puede escribir como $CH_{y/x}$, donde $y/x = a/b$. 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 los moles de aire ($1 + 3.773$)

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

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 resulta de obtener una relación entre el aire y el combustible, y multiplicado 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 [2]

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 mayor cantidad de nitrógeno que el estequiométrico, entonces analizando la ecuación se observa que el aire en exceso aparece intacto en los productos. 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 pobre 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 [5]

Esta relación se define de la siguiente manera

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

Mediante esta relación conocemos qué tipo de mezcla se trata

-mezcla pobre de 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:

$$\phi = 1/\lambda = (C/A)_{\text{real}} / (C/A)_s$$

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 de disociar el CO_2 , el H_2O y N_2 debido a las altas temperaturas(se hablara de esto con mayor profundidad en el capítulo 3) alcanzadas dentro de la cámara de combustión.

La máxima temperatura que puede lograrse en una reacción donde aparece la combustión es 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 las emisiones contaminantes producto de la combustión. Mientras menos pérdidas se tenga mayor será la temperatura que alcancen los gases. Si se tratase de un proceso adiabático(aunado a que no hayan reacciones de disociación), 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

$$\sum H_r \approx \sum H_p$$

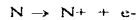
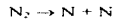
donde H_r (entalpia de los reactantes) es

$$H_r = H^0 + (H(T) - H(298))$$

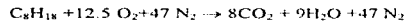
Generalmente se conocen las condiciones iniciales de la mezcla de reacción y la composición de los productos. La ecuación tiene entonces como incógnitas las propiedades de los productos, en este caso las entalpias.

En la última ecuación tenemos a la entalpia de formación (H^0), la entalpia a 298 k ($H(298)$) y la entalpia a temperatura T ($H(T)$) es la incógnita de la ecuación, donde esta temperatura es la de flama adiabática. Utilizando tablas de entalpias a diferentes temperaturas y mediante iteraciones, se puede llegar a conocer la temperatura de flama adiabática.

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, podíamos aproximarla a la ecuación de la gasolina (en realidad esta formada por varios hidrocarburos). También se muestra las relaciones aire-combustible en base molar y masa estequiométrica.



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

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

Es importante conocer la temperatura de flama adiabática, ya que ésta nos permite obtener una mejor combustión dentro de la cámara (ya que quema todos los hidrocarburos y permite conocer la temperatura que se tiene en la cámara para así poder controlar los NO^{Ux}), y esto ayuda a que se produzcan menos contaminantes en el proceso de combustión.

* La forma de escribir estos *Ux, se muestra en el capítulo tres.

REFERENCIAS .

- [1] Wark, Kenneth " Contaminación del aire " Limusa 1992.
- [2] Heywood, J. , " Internal combustion engine Fundamentals " Mc-Graw-Hill, 1988.
- [3] Blanco Jesús; " Catálisis fundamentos y aplicaciones Industriales " De. Trillas 1990.
- [4] Cho, P., Law, C;" Catalytic Ignition, of Fuel/Oxygen/nitrogen Mixures over Platinum " Combustion and Flame 66,1986.
- [5] Patterson, D. , " Emissions From Combustion Engines and Their Control ", Ann Arbor Science Publishers, E E U U. 1972
- [6] Gerardo luyano López "Simulación numérica de la formación de oxido nitrico en la cámara de combustión de un motor encendido por chispa utilizando gas L.P." Facultad de ingeniería, Departamento de Termoenergía y Mejoramiento Ambiental, U.N.A.M. 1995.

CAPITULO 3

CONTAMINANTES

En este capítulo se hablará con profundidad de los contaminantes a eliminar en el proceso de combustión, para después con estas bases poder buscar el material adecuado para nuestro convertidor.

3.1 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 [9]

Como se comentó, 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 la estructura sin ramificaciones, e "iso" se le da a las estructuras con cadena ramificada. 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-
etc	

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 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 del benceno.)

Los compuestos aromáticos tienen una estructura de benceno de seis 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 carbono. Los aromáticos son muy susceptibles para una ignición superficial, dando lugar a problemas de autoignición y de ruido en el motor. Este tipo de compuestos 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 hidroxilo. 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 espesas. Desde el punto de vista físico-químico no actúan como detergentes, porque carecen de fase oleosa e hidrúica, 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 éste, 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 el segundo 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 polisisobutileno.

-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 fue 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 utilizando compuestos oxigenados, o por ambos caminos.

-Antiéstáticos Evitan la formación de zonas de alta densidad eléctrica producida por el flujo de líquidos de baja conductividad eléctrica. Para esto se utilizan los naftalenos metálicos o las sales de políamidas de fosfato.

-Bicidas 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.

Como se menciona, 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 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 hidrocarburo 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 el 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 desarrollado en Ford Motor Company [2], 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 de 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 instantáneas.

Los factores fundamentales que controlan las emisiones aun no se encuentran perfectamente comprendidos.

Pero existen análisis numéricos [3] cuyos resultados indican que el contenido total de hidrocarburos no quemados es considerablemente menor de lo que se cree comúnmente y que la mitigación térmica 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 estequiométrica.

El monóxido de carbono, así como los hidrocarburos no quemados es, en parte, el resultado de la combustión incompleta, por tanto aquellas condiciones que aumentan la total combustión tienden a reducir la cantidad de monóxido de carbono presentes en el gas de escape del motor. La reacción entre el aire y el combustible es un factor importante.

Los resultados que son presentados 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, de combustible.

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.

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 [4].

Los óxidos de nitrógeno se forman básicamente por reacciones entre el oxígeno y el nitrógeno atmosférico 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.

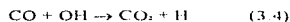
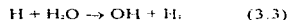
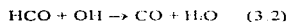
Mientras más se aumente la relación entre el aire y el combustible hasta un 11 a 1, disminuyen las concentraciones de los hidrocarburos no quemados y de monóxido de carbono. Un aumento adicional en la relación aire-combustible da por resultado una reducción de NO pero aumentan los hidrocarburos. Se puede 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.

3.2 MONÓXIDO DE CARBONO.

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



Con una relación así aire-combustible en masa de 15.1, observaríamos que el CO no debería aparecer ya que se está teniendo una combustión completa. Sin embargo 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 en la realidad son mucho mayores 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 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 indica la reacción (3.1), 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 (3.2) mediante el radical OH , es la ruta más rápida.

La oxidación directa mediante oxígeno molecular es lenta. Se cree que la reacción (3.3) 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, es decir 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.

3.3 FORMACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO

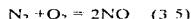
Los óxidos de nitrógeno juegan un papel importante en la formación del smog fotoquímico, como se comentó anteriormente. De estos óxidos, los más importantes son NO y NO_2 . Pero se ha debatido cuánto NO se produce en una flama directamente y cuánto NO_2 es realmente medido como resultado de las reacciones 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 [8]

Oxido nítrico

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

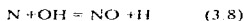
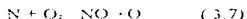
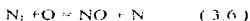
Mecanismo de Zeldovich

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



Este equilibrio no se obtiene siempre porque 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 O_2 ($\text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O}$), o por un átomo de hidrógeno que reacciona con O_2 ($\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$). A continuación se muestran las tres reacciones del mecanismo :



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

$$K_1 = 1.4 \times 10^{14} \exp(-78,500/RT)$$

$$K_2 = 6.4 \times 10^9 \exp(-6280/RT)$$

$$K_3 = 2.8 \times 10^{11}$$

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

$$K_1 = 1.6 \times 10^{11}$$

$$K_2 = 1.5 \times 10^{12} T \exp(-19,500/T)$$

$$K_3 = 2.0 \times 10^{14} \exp(-23,650/T)$$

Las unidades de las constantes son $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$

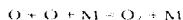
Para la primera reacción se observa rápidamente que su energía de activación es muy grande (de acuerdo al arreglo de Arrhenius) y es sensible a la temperatura, por lo que requiere de una muy alta, por lo que esta resulta ser la reacción más lenta. Existe una gran cantidad de N_2 disponible en la atmósfera, 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 porque 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 de átomo de O. Se ha encontrado que los átomos de O no se encuentran en equilibrio en las flamas.

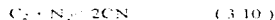
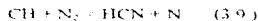
Su concentración está en super-equilibrio como resultado de la reacción lenta con un tercer cuerpo que los hace desaparecer del sistema, como las siguientes reacciones:



Debido a que la reacción (3.6) 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 reacciones de NO no llegaban a ser cero, sino a un valor finito significativo. Fenimore, fue 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 las 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 (3.7) y (3.8) 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 NH_2 , HCN , CN , NH_3 , etc. En la experimentación se ha medido la rapidez con la cual ocurren 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 [5].

Las especies que tienen fijación de nitrógeno ($\text{NO} + \text{HCN} + \text{NH}_3$,) 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 de 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.

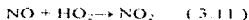
En los motores de combustión interna se considera que el mecanismo " Prompt " no actúa debido a que prácticamente no existe una región de post-flama significativa, además de que el combustible de este estudio no contiene nitrógeno, así que consideramos que todo el NO es formado por el mecanismo termal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

Se sabe que las reacciones químicas aumentan la concentración de NO y 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 [6].

Estos resultados indican que un incremento en la temperatura de entrada del aire viene acompañado de un incremento en las emisiones de NO, pero también indica 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 las 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 serán ricas para quemarse.

Dióxido de nitrógeno(NO_2).

El dióxido de nitrógeno es formado también durante la combustión. El equilibrio químico indica que para los gases producto de la combustión a una temperatura típica de flama la relación NO_2 / 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 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 NO_2 mediante la siguiente reacción:



Después la conversión de este NO_2 a NO ocurre así



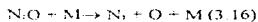
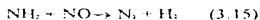
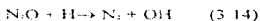
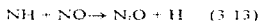
siempre y cuando el NO_2 formado en la flama no sea mitigado por la mezcla con un fluido frío.

Esta explicación es consistente cuando se tienen las relaciones NO_2/NO más altas en cargas ligeras para los motores diesel, cuando las regiones más frías que pueden evitar la reconversión en NO son extendidas [7]

Algunas veces se acostumbra a hacer mediciones de óxidos de nitrógeno totales, NO más NO_2 con un analizador de quimiluminiscencia y se reporta esta combinación como NO_x .

DIÓXIDO NITROSO (N_2O)

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



Donde se puede ver que N_2O es muy reaccionante con los demás compuestos en los gases producto de la combustión

Ahora que conocemos un poco más sobre los contaminantes a controlar en nuestros catalizadores, pasaremos a buscar un material que cumpla con la eliminación de estos contaminantes y que pueda sustituir a los materiales comerciales existentes del catalizador (Platino, Rodio, Ruthenio, Paladio, Iridio), para poder realizar posteriormente la experimentación

REFERENCIAS .

- [1] Patterson, D. , " Emissions from combustion Engines and Their control ", Ann Arbor Science Publishers, E.E.U.U. 1972.
- [2] Lavoie G. , " Engine HC Emissions Modeling - Partial Burn Effect ", Combustion Science and Technology vol. 49, 1986.
- [3] Adamezy K.A, Westbrook C. " A Numerical Study of Laminar Flame wall Quenching ", Combustion and Flame vol. 40, 1981.
- [4] Wark, Kenneth "Contaminacion del aire " Ed. Limusa 1992.
- [5] Foster, D., Keck, J, "Factors Affecting NOx Formation From Nitrogen-Containing Fuels ", Combustion and Flame vol. 38, 1980.
- [6] Rink, K., " The influences of Fuel Composition and spray characteristics on nitric Oxide Formation ", Combustion Science and Technology vol. 68, 1989.
- [7] Roby, R., " Formation of N₂O in Laminar, Premixed, Fuel-Rich Flames ", Combustion and Flame vol. 70, 1987.
- [8] John B. Heywood " Internal Combustion Engines Fundamentals " Mc Graw Hill.
- [9] Gerardo Irujo López "Simulación numerica de la formación de oxido nítrico en la cámara de combustión de un motor encendido por chispa utilizando gas L.P." Facultad de ingeniería, Departamento de Termoenergía y Mejoramiento Ambiental, U.N.A.M. 1995.

CAPÍTULO 4.

MATERIALES CATALÍTICOS.

Como se dijo anteriormente, un material catalítico es un agente que cambia la velocidad de una reacción química. De éste modo cualquier reacción que sea termodinámicamente posible ocurre con una razón dependiente de las temperaturas de los reactivos. Las altas temperaturas generalmente proveen de unas razones de reacción más elevadas. En el escape del motor, las reacciones de los gases proceden normalmente a razones muy bajas.

En el catalizador sin embargo, la razón es lo suficientemente rápida para que se realice un control de emisiones de manera práctica.

Como se ha mencionado anteriormente, el seleccionar un material catalítico para nuestro convertidor es un tanto difícil (por costos, obtención, procesos que el motor impide), pero ahora conociendo con profundidad las características que debe de tener nuestro material y de los contaminantes a eliminar, realizaremos un estudio mas profundo sobre los posibles candidatos para dicha selección así como al mas adecuado.

4.1 Tipos de materiales catalíticos.

En general, puede afirmarse que la selección adecuada de la especie activa de un catalizador es un fundamento de un diseño correcto del mismo. Tanto la actividad, como la selectividad y en parte la vida del catalizador, dependerán en forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada.

Por este motivo, los materiales catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos: el primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres.

Esta clasificación identifica a los componentes del primer grupo con metales y semiconductores que, en general, dan lugar durante el proceso catalítico a la formación de especies del tipo radical. Los aislantes, integrados en el segundo grupo, originan especies del tipo iónico.

En principio puede considerarse que todos los catalizadores actúan según un esquema de reversibilidad, es decir, que aquellos que sean activos en reacciones de hidrogenación, también lo serán en procesos de deshidrogenación.

Este es el caso de los catalizadores metálicos que encuentran su mayor aplicación en reacciones de adición o eliminación de hidrógeno. Los catalizadores metálicos pertenecen al grupo de los elementos de transición, pues solamente estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica.

Las sales metálicas más interesantes desde el punto de vista catalítico son los sulfuros y los cloruros.

Los sulfuros se utilizan en procesos de eliminación de azufre, mientras que los cloruros son los catalizadores de los procesos de odoloración.

Los sulfuros metálicos que interesan desde el punto de vista aplicado, son los que permanecen estables en atmósferas reductoras donde el azufre puede estar presente en pequeñas cantidades.

Los sulfuros más interesantes son los de cobalto, níquel, molibdeno y wolframio, puesto que los de manganeso y hierro también estables, tienen una actividad muy baja, posiblemente debido a la configuración del metal.

La oxidación parcial de los hidrocarburos constituye una importante vía de producción de intermediarios oxigenados en la industria química. La combinación de oxígeno con otros compuestos presenta el singular atractivo de utilizar materias primas relativamente baratas. Sin embargo, las reacciones que tienen lugar en estos procesos suelen ser de naturaleza compleja [2]

Por otro lado, conviene tener en cuenta que en general, un hidrocarburo parcialmente oxidado prosigue la reacción de oxidación con similar o mayor facilidad que el propio hidrocarburo de partida. Solamente aquellos productos de oxidación que presenten una estabilidad similar al correspondiente hidrocarburo podrán obtenerse con rendimientos satisfactorios. En cuanto a los sólidos empleados como catalizadores de estas reacciones cabe destacar los metales y óxidos de los elementos de transición.

Actúan como metales únicamente los nobles, pues el resto, en las condiciones de operación pasan al óxido correspondiente.

Estos óxidos metálicos son semiconductores extrínsecos y existen correlaciones satisfactorias entre su actividad catalítica y su conductividad.

Así como ya se a dicho, los óxidos semiconductores del tipo n, pierden oxígeno con facilidad, pues presentan un exceso de metal en la superficie, son poco activos pero muy selectivos (ZnO, VO, FeO) mientras que los óxidos semiconductores del tipo p, que ganan oxígeno y tienen un exceso de este elemento en la superficie, son muy activos pero poco selectivos (NiO, CoO, CuO).

Los sistemas catalíticos de purificación de aire que se desarrollaron operan generalmente a presión atmosférica, temperaturas entre $350^{\circ}C$ y $450^{\circ}C$. Los materiales catalizadores utilizados para atacar los contaminantes, dependen principalmente de la constitución de los contaminantes, la concentración de estos depende principalmente de la corriente y del volumen de gases contaminados a tratar. Para esta cuestión se ha generalizado el uso de los metales nobles (pt, pd, etc) soportados, y el de los óxidos de metales de transición (Mn, Cu, Fe, Cr, etc). En definitiva se trata de que el material catalizador actúe sobre los hidrocarburos presentes a bajas concentraciones en el medio purificado, facilitando la oxidación total en los mismos [2]

Entre los catalizadores preparados con metales nobles, posiblemente los de mayor significado son los que se emplean para reducir la contaminación originada por vehículos. Los catalizadores que se utilizan están formados por estructuras monolíticas (cerámica en forma de panal de abeja o similar) o por gránulos de alumina que sirven de soporte a una mezcla de metales nobles constituida probablemente por .5% de Platino y .2% de Paladio. Para la eliminación de trazas de hidrocarburos por combustión total en otros sistemas catalizadores, se han comercializado catalizadores de Platino soportados sobre estructuras cerámicas de aleación de Níquel y Aluminio.

En cuanto a los óxidos metálicos soportados, el catalizador más utilizado es una mezcla de óxidos de Manganeso y Cobre, que eventualmente pueden llevar un pequeño porcentaje de Ag₂O para aumentar su resistencia al vapor de agua.

Una de las reacciones más estudiadas en la combustión es la eliminación del monóxido de Carbono de los productos de esta combustión. Los materiales catalizadores más utilizados para llevar a cabo esta reacción, suelen estar formados por mezclas de óxidos de Hierro y Cromo, estas reacciones suelen realizarse a temperaturas aproximadamente entre 300° a 500° C. [1]

Los materiales catalizadores como el Níquel, Cobalto, Molibdeno y Wolframio o metales nobles, presentan actividad en el proceso de eliminación de monóxido de carbono, sin embargo, los catalizadores comerciales son fabricados exclusivamente de Níquel soportados sobre Kieselguhr, Sílice o Alumina. El mayor problema de estos materiales catalizadores, reside en la facilidad con que se envenenan en presencia de compuestos de azufre.

Si bien los óxidos de nitrógeno forman parte de la contaminación originada por los automóviles, se ha preferido tratar este tema centrandolo en el tratamiento de los gases producto de la combustión. Los catalizadores utilizados en este proceso están preparados a base de metales nobles o mezclas de Platino y Níquel soportados en una base de alumina [1]

Otros catalizadores de menor uso son las cromitas de Cobre y el óxido de Cobre soportados también en alumina.

En si, como se puede observar, para eliminar los contaminantes del aire producto de la combustión (HC, CO_x, NO_x), se tienen una gran selección de materiales catalíticos (Pero como se ha mencionado, estos materiales catalíticos son caros y difíciles de obtener), y no se tiene un solo material que pueda combatir los tres contaminantes simultáneamente por ello se ha investigado posibles sustitutos y se encontró, las llamadas Zeolitas. Este tipo de materiales se ha estado estudiando por ser de una buena abundancia sobre el planeta, además de ser baratos. Por sus características que mencionaremos en el capítulo siguiente es un buen candidato para sustituir los materiales del catalizador.

4.2 Zeolitas.

Las Zeolitas son aluminosilicatos hidratados altamente cristalinos que al deshidratarse desarrollan, en el cristal ideal, una estructura porosa con diámetros de poros mínimos de entre 3 a 10 angstroms [4]

También se dice que una Zeolita es un aluminosilicato cuya estructura forma cavidades ocupadas por iones grandes y moléculas de agua con gran libertad de movimiento que permiten el intercambio iónico y la deshidratación reversible.

Lo que aquí nos interesa es identificar los elementos y compuestos que constituyen a la Zeolita, para ello, necesitamos, por lo tanto

- Realizar un análisis elemental para determinar que átomos componen una Zeolita
- Un estudio radiocristalográfico para saber como se distribuyen los átomos en el espacio
- Un estudio por microscopia electrónica para conocer la homogeneidad de la Zeolita [4].

4.3 Análisis elemental de una Zeolita.

En este estudio se nos muestra que la Zeolita está constituida por átomos de Aluminio, Silicio, Sodio, Hidrogeno y Oxígeno. La proporción de la cantidad de átomos de aluminio (x) respecto a la cantidad de átomos de Silicio (y) es:

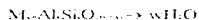
$$x/y = 0.408$$

lo cual nos permite proponer la siguiente fórmula química determinada experimentalmente:



en donde wH₂O solo significa un número variable de moléculas de agua. Esta fórmula quiere decir que, en promedio, a 56 átomos de Sodio y 56 átomos de Aluminio le corresponde 136 átomos de Silicio y 384 átomos de Oxígeno.

Cuando J.V. Smith, en su artículo "Definición de una Zeolita" intenta precisar una fórmula química también para las Zeolitas y propone la siguiente fórmula



Antes de explicar el significado de esta fórmula química, recordemos que la valencia es el número de enlaces moleculares que un ion o un átomo entabla con otros átomos o iones, y que los iones positivos se denominan cationes y los negativos, aniones. Como son de carga opuesta los cationes y aniones se atraen mutuamente con gran fuerza

Regresando a la fórmula propuesta por Smith, M es un catión de valencia n (en nuestro caso se trataría del Sodio cuya valencia es uno, así que M., sería el Na), "x" es el número de átomos de Aluminio "y" es el número de átomos de Silicio (según el resultado experimental, en nuestro caso serían 56 y 136 átomos respectivamente) y $2(x + y)$ es el número de átomos de oxígeno que en nuestro caso tendría que ser:

$$2(56 + 136) = 384$$

y que es exactamente el número de oxígenos determinados en el análisis de las zeolitas

Discusión cristalográfica.

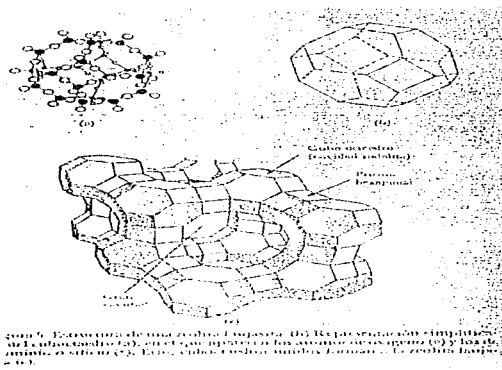
La Zeolita es una muestra de una estructura cubica, los átomos o grupos de átomos ocupan posiciones tales que forman cubos de lado igual a 24.8 Å ($1\text{Å} = 10 \times 10^{-10}\text{ m}$).

Esta estructura pertenece a la de una Zeolita faujasita como lo muestra la figura 5.1. En esta figura los átomos de Silicio y de Aluminio ocupan los vértices. Cada uno de ellos está rodeado por oxígenos y dichos oxígenos se encuentran en medio de los segmentos. No hace mucha falta de imaginación para darse cuenta de que este motivo, repetido al infinito genera un sistema de cavidades comunicadas que resultan una serie de canales, la simetría cúbica es evidente. La estructura se basa en un conjunto de cuboctaedros (constituidos cada uno por 24 tetraedros).

La gran cavidad mencionada tiene un diámetro de 12.5 Å y se tiene acceso a la cavidad soladita de 6.6 Å de diámetro por las caras hexagonales, a través de aberturas de 2.2 Å.

Son esas mismas caras hexagonales las que sirven para unir a los cuboctaedros, la pequeña cavidad de comunicación es el prisma hexagonal. Esta estructura microscópica origina grandes cristales cúbicos, fácilmente visibles al microscopio [4].

FIGURA 5.1



Las Zeolitas son minerales.

La existencia de una abrumadora cantidad de silicatos (ó sea, compuestos del Silicio) en la corteza terrestre coloca al Silicio como el segundo elemento en abundancia sobre la Tierra. Casi todas las arcillas, rocas y suelos de la Tierra están compuestos por silicatos de aluminio, hierro o magnesio. Básicamente están formados por una unidad estructural tetraédrica integrada por un átomo de silicio en el centro y cuatro de oxígeno que constituyen el ion ortosilicato. Es ion porque le faltan cuatro cargas eléctricas para estar en equilibrio. Tiende por lo tanto a asociarse para compensar esa carga

La complejidad de las estructuras de los silicatos se debe a las muy variadas formas en que se alcanzan los grupos tetraedrales compartiendo iones oxígeno. De acuerdo con los resultados experimentales estos tetraedros se unen entre si compartiendo oxígenos y forman, dependiendo de su disposición, la gran variedad de especies minerales conocidas

Los tetraedros pueden agruparse y disponerse en la red cristalina de modo muy diverso para quedar saturados en cada caso por los cationes apropiados (iones cargados positivamente) y mantenerse unidos unos a otros. Dependiendo de los tipos de estructura (o grupos) de silicatos, se distinguen:

- 1) Los ortosilicatos tetraedros (SiO_4)⁴⁻ independientes entre si y unidos por cationes
- 2) Los nesosilicatos dos, tres o cuatro o seis tetraedros unidos entre si
- 3) Las redes en cadena los tetraedros se disponen en serie, uno tras otro, o bien enlazados cada uno al siguiente, formando una cadena abierta (infinita). En la red del cristal estas cadenas se unen entre si, en forma paralela, mediante cationes. Así se forman cadenas (SiO_3) presentes en minerales como la jadeita o la tremolita
- 4) Las redes en cinta (inosilicatos) se forman cintas por union simétrica de dos cadenas (que se disponen como un objeto y su imagen reflejada)
- 5) Las redes estratificadas están estructuradas en hojas (filosilicatos) se caracterizan por anillos séxtuples de tetraedros unidos en el plano, unos a continuación de otros. Un ejemplo típico es la caolinita, en la cual hay Al^{3+} en sitios octaédricos
- 6) Las redes en andamiaje en este tipo de estructuras de silicatos (tectosilicatos), todos los átomos de oxígeno permanecen simultáneamente a dos tetraedros, los tetraedros SiO_4 , que es el esqueleto de la estructura cristalina. Esta estructura es menos compacta que la de los feldespatos (Silicato doble de aluminio y de un metal alcalino o alcalino-terroso, de estructura laminar y de coloración débil), por ejemplo en los huecos abiertos de la estructura se introducen las moléculas de agua sin participar en la cohesión de la red, se trata del agua zeolítica, y por eso las zeolitas forman espuma al calentarse

En 1896 M G Friedel en un artículo menciona que esta agua no tiene ningún papel en la estabilidad de la red cristalina y se puede eliminar sin que la red se destruya. Su papel químico en la molécula es nulo, parece impregnar a la red como a una esponja [4]

Sabemos que las Zeolitas son porosas, verdaderas esponjas como dice Friedel, y por lo tanto se impregnan de agua. En esta porosidad, usualmente ocupada por moléculas de agua, la que les confiere a las Zeolitas las propiedades notables que iremos descubriendo. Por ahora digamos que las Zeolitas son cristales porosos en los cuales la relación entre el número de átomos de oxígeno (z), los átomos de aluminio (x) y de silicio (y) es dos, ósea:

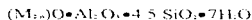
$$z/(x + y) = 2$$

En un inicio, las Zeolitas se clasificaron en función de su apariencia externa, hoy se hace en función de las características estructurales y de las propiedades fisicoquímicas, aunque la clasificación y nomenclatura todavía están en proceso de cambio y refinamiento.

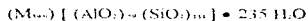
En algunos casos es confusa debido a una caracterización inadecuada de Zeolita previamente bautizadas. Por lo general, los materiales sintéticos equivalentes se describen con su nombre mineral, por ejemplo, mordenita. Los tipos sintéticos nuevos se suelen designar con una letra o un grupo de letras, por ejemplo, A, X, Y, L, ZSM. Así los tipos X y Y están estructuralitopológicamente relacionados con una Zeolita mineral y se les menciona a menudo como Zeolitas del tipo faujasita.

La estructura de la X y de la Y son similares: estructura cúbica constituida por celdas elementales de cerca de 192 tetraedros (Si, Al) O. Al escribir (Si, Al) O, queremos decir que son tetraedros de un silicio o de un aluminio combinados con cuatro oxígenos. La estructura es sorprendentemente estable y rígida. De hecho son las Zeolitas más huecas de todas pues cerca del 50% del volumen de los cristales deshidratados de las Zeolitas faujasitas es espacio vacío. Este espacio es el que se llena de agua cuando la Zeolita se encuentra al aire.

La composición química de la faujasita está dada por:



en donde M es un catión de valencia n, o lo que es lo mismo



En esta última fórmula se ponen de relieve los tetraedros AlO_4^- y SiO_4^0 . Aquí hay 59 átomos de Al para 133 de Si. El número x de tetraedros con un aluminio en su centro, en las Zeolitas X, varía de 96 a 77. En la Zeolita Y, X es de alrededor de 76 a 48. Mas convencionalmente se utiliza el parámetro R que es la razón entre el número de átomos de silicio (y) y el número de átomos de Al (x):

$$R = y/x$$

El valor de R varía de 1 a 1.5 si se trata de una zeolita X, pero oscila entre 1.5 y 3 en la Zeolita Y. Recordemos además, que los resultados del análisis elemental indican que estas Zeolitas solo contienen Sodio, Aluminio, Silicio y Oxígeno. Por ahora, entendemos como a partir de tetraedros de Silicio o de Aluminio se forma la red de Zeolita. La presencia de los aluminios origina una deficiencia de carga eléctrica local que se traduce en centros ácidos.

Luego, la capacidad de intercambio iónica será alta. En la faujasita como ya se mencionó dichos iones pueden ser Na, K, Ca, etc. y se sitúan en la red de la Zeolita [4].

FIGURA 5 2

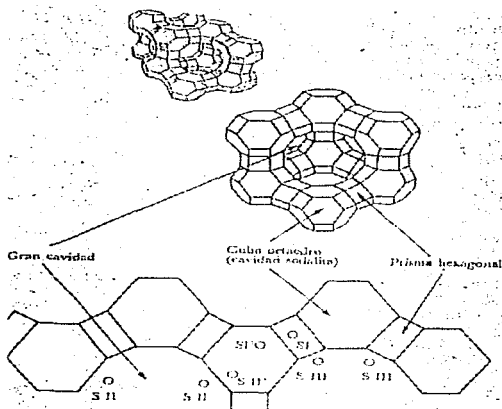


Figura 10. Localización de los sitios I, II y III en la red de una zeolita faujasita.

Fueron los cristalógrafos los que demostraron que los sodios se suelen colocar en los sitios I, II y III (figura 5-2). Los cationes, con la deshidratación, se ven obligados a abandonar posiciones en las que estaban vinculados (coordinados) con moléculas de agua cercanas a los óxidos de la red. En promedio, por celda unitaria, 7,5 iones de Na^+ se suelen encontrar en el sitio I, 30 Na^+ en el II y al rededor de 20 Na^+ en sitios I. Además, hay que imaginarse una cierta cantidad de cationes que, con el agua, se comportan como una solución fuerte y flotan libremente en la red [4].

En monocristales de faujasitas tratadas con sales acuosas de calcio Ca^{++} (nótese que las cargas positivas de los iones metálicos corresponden a las valencias metálicas) y luego deshidratados, se ha demostrado que los iones calcio prefieren los sitios I a los sitios II. En esos sitios las cargas positivas de los iones metálicos quedan balanceados por un número igual de cargas negativas.

En Zeolitas Y intercambiadas con lantano, iones La^{3+} se encuentran en el sitio I a temperatura ambiente pero se mueven al sitio II a 700°C . Este efecto además es reversible, sin embargo, al contrario de lo que acontece con el agua, los cationes no tienen la libertad de abandonar los cristales a menos que se le sustituya por su equivalente electroquímico o por otros cationes, ya que hay que neutralizar la carga aniónica de la red del aluminosilicato [2]

Vislumbramos que, debido a la movilidad de los iones y la posibilidad de intercambiarlos, las Zeolitas presentan propiedades fisicoquímicas prácticas. Por ejemplo, se pueden usar como intercambiadores de iones en el tratamiento de aguas duras.

4.4 CUADRO 1. CLASIFICACIÓN DE ALGUNAS ZEOLITAS.

Grupo de las analcimas		
Analcimas		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Wairakita		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Leucita		$\text{K}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})$
Grupo de las natrolitas.		
Natrolita		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Edingtonita		$\text{Ba}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})6\text{H}_2\text{O}$
Thomsonita		$\text{Na}_8\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})24\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las filipsitas		
Filipsita		$(\text{K},\text{Na})_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})10\text{H}_2\text{O}$
Garronita		$\text{Na}_8\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})14\text{H}_2\text{O}$
Gismondina		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las heulanditas		
Heulandita		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})24\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolita		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})24\text{H}_2\text{O}$
Estilbita		$\text{Na}_8\text{Ca}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})32\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las mordenitas		
Mordenita		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})24\text{H}_2\text{O}$
Ferririta		$\text{Na}_8\text{Mg}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})18\text{H}_2\text{O}$
Epistilbita		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las chabasitas		
Chabasita.		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})13\text{H}_2\text{O}$
Erionita		$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita L		$\text{K}_8\text{Na}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})21\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las faujasitas		
Faujasita (X,Y)		$\text{Na}_8\text{Ca}_8\text{Mg}_8(\text{Al}_{16}\text{Si}_8\text{O}_{96})26\text{H}_2\text{O}$
Zeolita A		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})27\text{H}_2\text{O}$
Zeolita ZK-5		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})98\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las laumontitas		
Laumontita		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Yugawaralita		$\text{Ca}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Grupo de las pentasil		
Zeolita ZSM-5		$\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{48})16\text{H}_2\text{O}$
Zeolita ZSM-11		
Intercambio de iones		

El intercambio catiónico se puede efectuar de varios modos

1) Intercambio en contacto con una solución salina acuosa (intercambio hidrotérmico) o con un solvente no acuoso;

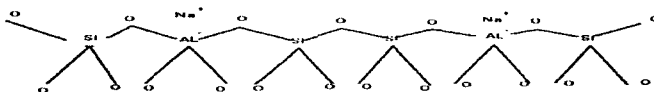
2) Intercambio en contacto con una sal fundida. Por ejemplo, una Zeolita A, originalmente con calcio, se pone en contacto con nitratos de litio, potasio o rubidio fundidos hacia 300°C.

3) Intercambio en contacto con un compuesto gaseoso. Por ejemplo, una Zeolita faujasita Y, originalmente en su forma Na, se pone en contacto con HCl anhidro o NH₃ hacia 250°C.

En general es el intercambio hidrotérmico, el procedimiento más utilizado en el caso de las Zeolitas. Intercambiaremos entonces, según dicho procedimiento, el Na⁺ de nuestra faujasita por iones (Ca²⁺). Hay que poner en contacto una cierta cantidad de Zeolita faujasita (Na) con una solución acuosa de una sal de calcio (como el nitrato de calcio)

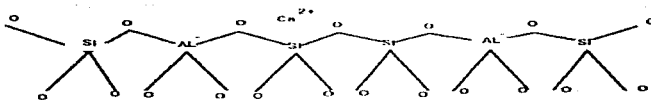
En la figura 5.3 representamos de modo esquemático la superficie de una Zeolita en forma sódica que se intercambia con iones de calcio. Explícitamente se muestran los átomos de Silicio (Si), Aluminio (Al), Oxígeno (O), Sodio (Na) y Calcio (Ca). Las paredes de los canales que forman la superficie interna están tapizadas de iones de oxígeno. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes cuya carga depende de qué tan mala sea la coordinación local o del efecto de pantalla debido a los iones oxígeno de la red. Estos canales contienen un arreglo regular de cationes [3]

FIGURA 5.3



Al sustituir el Na⁺ por Ca²⁺ la estructura se transforma en:

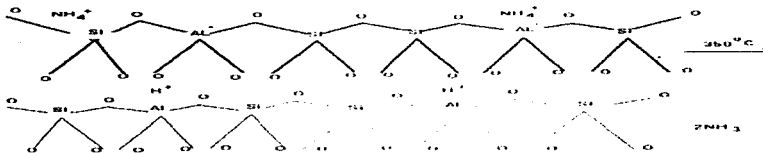
FIGURA 5 4



Un solo calcio es suficiente para equilibrar las cargas de los dos grupos AlO_2^- . En la estructura real la carga negativa no se localiza en un solo tetraedro sino que queda distribuida sobre varios oxígenos, de tal modo que, seis y doce de ellos están vinculados con el catión.

Un caso interesante por sus propiedades ácidas es la obtención de la Zeolita Y en su forma hidrógeno. Este material se obtiene reemplazando los sodios por moléculas NH_4^+ que por calentamiento se descomponen en NH_3 y H^+ .

FIGURA 5 5



Se ha obtenido una Zeolita sin cationes metálicos; se le conoce como **decaionizada**. La localización exacta de los iones H^+ en la estructura no está clara. El intercambio de iones en las Zeolitas depende.

1. La naturaleza de las especies catiónicas, ó sea, del catión, de su carga, etc
 2. La temperatura
 3. La concentración de las especies catiónicas en solución
 4. Las especies aniónicas asociadas al catión en solución
 5. El solvente (la mayor parte de los intercambios se efectúan en solución acuosa, aunque también algo se hace con solventes orgánicos)
 6. Las características estructurales de la Zeolita en particular
- Es bien sabido que los sitios I son los más difíciles de intercambiar en los prismas hexagonales

Además el intercambio de cationes en las zeolitas implica alteraciones drásticas de la estabilidad y el comportamiento fisicoquímico de la zeolita. Por si fuera poco, el tipo de sitio varía según se trate de faujasita, mordenita o Zeolita L, por ejemplo, el número total de estos sitios puede exceder, y a menudo excede, el número de cationes necesarios para neutralizar la carga aniónica.

Como consecuencia, los cationes y las vacancias de cationes se distribuyen en la red. Una aplicación particularmente interesante del intercambio de iones se da en la Zeolita A, que se parece mucho a la faujasita, en la que, en vez de unirse las cavidades por canales hexagonales lo hacen por canales cuadrados. La sustitución de cuatro iones de sodio en los sitios tipo II de la estructura de las zeolitas A, por dos iones de calcio altera la estructura cristalina de tal forma que permite la difusión rápida de ciertas moléculas de hidrocarburo e impide el paso de otros (esto es muy importante para nuestra investigación)

Claramente, las características de los poros de la zeolita van a ser de primordial importancia. Es más, dada la regularidad de su estructura, es posible aprovecharlas para tamizar moléculas, atrapar compuestos o absorber gases (que es la función que queremos que realice la zeolita)

Con el intercambio iónico es posible alterar el tamaño de los canales por los que circulan las moléculas, también gracias al intercambio iónico se pueden anclar metales con propiedades químicas peculiares en algunas de esas posiciones, pero nos estamos adelantando ya que este tema se trata en extenso más adelante

Como ahora ya sabemos que es una zeolita, desde un punto de vista químico y estructural lo que haremos ahora es averiguar como producir estas zeolitas y ver en la naturaleza donde las podremos encontrar

Un ejemplo clásico de zeolitas formadas naturalmente, son las zeolitas presentes en las rocas volcánicas, que incluyen la analcema, la chabazita y su variante, hershelita, epistilbita, gmelinita, gonnardita, mesolita, y thomsonita. Los cristales de zeolitas suelen crecer bien lo cual es típico de las reacciones hidrotermicas en soluciones de rocas ricas en álcalis, como por ejemplo, los basaltos [4]

Las zeolitas debidas a alteraciones hidrotermicas de corrientes de lava basáltica en regiones geotérmicas existen en muchas partes del mundo, por ejemplo, en Francia, Estados Unidos de Norteamérica y México, por tanto podemos decir entonces que son zeolitas de origen volcánico

Por otro lado, como lo discutimos anteriormente, las zeolitas tambien pueden provenir de sedimentos. En este caso se caracterizan por ser aglomerados de cristales de muy pequeñas dimensiones y a menudo con caras cristalinas mal desarrolladas. De todas las zeolitas de origen sedimentario, por ahora es la clinoptilona la que parece ser la más abundante.

Siendo México un país donde hay numerosas zonas volcánicas, es de esperarse que haya zeolitas naturales

Sin embargo, no es sino hasta 1973 cuando F. E. Mumpton descubre las primeras fuentes de zeolitas en nuestro país ubicadas en el valle del río Atoyac, alrededor de 15km al noroeste de Oaxaca, también el de Ixtlan de los Herbores y dos yacimientos más en el estado de Sonora, de clinoptilona en el municipio de Rayón y el otro yacimiento conteniendo erionita en el municipio de Agua Prieta. Para este estudio se emplearon zeolitas de un yacimiento en Chihuahua, del que no se tenía noticia [4]

Los antecedentes geológicos, sugieren que las zeolitas se generan a partir de un magma basáltico rico en SiO₂ cuando disminuye la temperatura. También se forman si este magma se pone en contacto con soluciones salinas y alcalinas

Iniciemos la síntesis de estas soluciones a partir de tres soluciones acuosas: sosa (NaOH), NaAl(OH)₂ y Na₂SiO₃. Son soluciones típicas, transparentes y fluidas, las partículas de soluto están distribuidas homogéneamente en el disolvente. Mezclamos sin problemas el NaOH con aluminato de sodio

Sin embargo, a medida que se va añadiendo la solución de silicato a la mezcla de aluminato y sosa, muy lentamente, a goteo, se nota que la solución resultante se vuelve turbia, ahora el líquido es gelatinoso y viscoso, se ha formado un gel

La estructura del gel se debe a una reacción en la cual se forman moléculas grandes a partir de muchas moléculas pequeñas (en química se habla de una polimerización). La composición y la estructura del gel polimerizado hidratado esta controlado por el tamaño y la estructura de las especies que lo polimerizan. Diferencias en la composición química y el peso molecular de las especies iniciales en las soluciones silicato conducen a diferencias en las estructuras del gel y por lo tanto a diferencias, mayores en las fases zeolíticas producidas

Los gels típicos se preparan a partir de aluminato de sodio, silicato de sodio e hidróxido de sodio porque todos son solubles. Durante la cristalización del gel, los iones de sodio y los componentes aluminato y silicato se acomodan paulatinamente y tienden a la estructura ordenada de un cristal, lo cual se debe a la depolimerización del gel debido a los iones hidróxidos (OH⁻) presentes en la mezcla reactiva

La naturaleza de la zeolita obtenida queda determinada por las condiciones de la síntesis ó sea, las concentraciones de los reactivos, el pH, el tiempo, la temperatura y la naturaleza, y la concentración de los promotores (sustancia que incorpora en pequeña cantidad un catalizador) que se introduzcan. Muchas de las fases formadas no son fases en equilibrio son metaestables, que con el tiempo se convierten en otras fases más estables, así se trate de zeolitas o minerales.

La zeolita resultante se debe separar en el momento apropiado y lavar cuidadosamente hasta eliminar de la estructura porosa los productos que no hayan reaccionado.

Más aun se pueden sintetizar zeolitas a partir de minerales por ejemplo los caolines en particular, cuya composición, en lo que toca al contenido de Si y Al, es muy próxima al de alguna tipo de zeolita. Esta alternativa de obtención resulta interesante para nuestro país ya que las sales de aluminio se tienen que importar. Para que la síntesis sea eficaz hay que destruir por completo la red de caolín antes de preparar el gel, de ahí que todas las patentes o artículos que tratan el tema propongan un tratamiento térmico extremo, preliminar a la disolución del caolín. Por ejemplo, si se desea obtener zeolita A o faujasita a partir de caolín proveniente de la región de Huavacocotla, Veracruz, hay que calcinarlo entre 750 y 1000°C. En el cuadro 2 presentamos los resultados obtenidos; se comprueba que dependiendo de la temperatura de calcinación se obtiene una u otra zeolita.

CUADRO 2

Dependencia entre el tipo de zeolita obtenida y la temperatura de calcinación.

Calcificación

Temperatura	Tiempo	Zeolita
750 ° C	1 hora	A
900 ° C	1 hora	A
950 ° C	1 hora	X
1000 ° C	1 hora	Y
1100 ° C	1 hora	no se forma

Debemos mencionar que fue R. M. Barrer, en Inglaterra, el primero en sintetizar, por el procedimiento que hemos descrito, las contrapartes sintéticas de zeolitas, tales como la mordenita, analcima, etc. En 1953, R. M. Milton y colaboradores en E.U.A prepararon zeolitas cristalinas sintéticas mediante procesos de baja temperatura que fueron altamente exitosos y que no solo reprodujeron zeolitas naturales (faujasita, chabasita), sino que generaron muchas especies nuevas de zeolitas, como el caso de la zeolita A [4]

Hemos hablado de tetraedros que se juntan esquina con esquina hasta formar esa red porosa llamada Zeolita, red en la cual se encuentran cavidades, ventanas y túneles y en donde se pueden alojar iones como el sodio (Na), el potasio (K) o el calcio (Ca) en donde cabe un número variable de moléculas de agua. Esos tetraedros son las unidades fundamentales de la estructura, los hay con un átomo de silicio en el centro o bien con un aluminio

Sin embargo, no parece ser de mayor trascendencia que los tetraedros sean de silicio o de aluminio siempre y cuando se respete el equilibrio de cargas, o sea, que las cargas libres debidas a la presencia del Al se neutralicen con otros iones

Para esto hay que proponer átomos equivalentes al Si o al Al, o sea que ocupen el lugar del Si o del Al sin alterar demasiado la estructura

Un caso claro es el galio (Ga) que por su estructura electrónica puede equipararse con el aluminio. Es mas se tiene el antecedente de que existen galias, así como aluminas. La preparación es análoga a la de las zeolitas con aluminio, la diferencia estriba en que las sales iniciales son de silicio y galio. La zeolita resultante difiere de la que contiene aluminio porque el parámetro de la red ya no es el mismo, y no parece haber límite y día a día se reportan síntesis originales de sólidos con estructura zeolítica a partir de Be, Cr, Fe, B , Zn,Ge,V ,Ti , P, etc. Cuando el gel cristaliza, existen grandes cadenas flexibles de tetraedros que se organizan alrededor de cationes y moléculas de agua. Estos conglomerados, de sodio por ejemplo rodeados de moléculas de agua, son los que sirven de molde para las cavidades de las faujasitas. Una vez formados los pequeños núcleos de zeolitas, el crecimiento de los cristales es rápido [3]

En los procesos en que el tiempo es una variable importante conviene proporcionar la cristalización mezclándole al gel un poco de zeolita cristalina.

Así no hay que esperar a que se formen los núcleos de zeolita sino que de inmediato se pasa a la fase de crecimiento de los cristales. Esto se conoce con el nombre de sembrado y es común en la síntesis de cristales diferentes de las zeolitas. Además de facilitar la síntesis de zeolita A o X de alta pureza, la cantidad y el tipo de semilla determina el tamaño del cristal y el estado de agregación.

Naturalmente, como también ocurre en otros procesos de cristalización, estos factores se controlan mediante distintas variables tales como la agitación, temperatura y composición de los reactivos. Se ha probado que el control de la síntesis mediante el sembrado es una de las técnicas de mas valor, en algunos casos este sembrado provoca la disminución del tamaño del cristal por un factor de tres.

Desde luego, es de esperarse que si el molde varía, también lo haga el sólido obtenido. Eso es precisamente lo que hace unos años llevo Barrer, la síntesis se efectuo usando macromoléculas orgánicas como el TPA o el TBA (tetrapropilamonio y tetrabutilamonio), esto consiste en utilizar esas enormes moléculas para que alrededor de ellas se ordenen los tetraedros de silicio y aluminio.

Una vez conseguida la cristalización se eliminan las moléculas orgánicas y solo queda la zeolita, o sea un esqueleto compuesto de tetraedros de silicio y aluminio cuya porosidad se debe a la estructura del TPA o TBA.

La forma de sintetizar este tipo de zeolitas no difiere mucho de la síntesis convencional de zeolitas, salvo que el componente alcalino que promueve el proceso de polimerización del gel es una base aminada orgánica (hidróxido de tetrapropilamonio)

Las condiciones típicas de cristalización requieren temperaturas entre 150 y 200°C y tiempos de 1 a 7 días

De hecho, este descubrimiento dio origen a toda una nueva familia de zeolitas designadas con las siglas ZSM, también se les suele llamar pentasil. Tienen un sistema de canales formados por anillos de diez átomos.

El tamaño de los poros está entre el de las zeolitas con anillos de ocho átomos (como la zeolita A o la erionita) y los anillos de doce miembros como el de las zeolitas faujasitas (X, Y).

Entre las zeolitas ZSM-5 y la ZSM-11 que son las dos estructuras extremas, existe un número infinito de variantes. Los dos conjuntos de canales (horizontales y verticales) de la zeolita ZSM-11 son rectos, mientras que la zeolita ZSM-5 son un conjunto de canales rectos y el otro sinoidal. Invariablemente, los canales paralelos a las capas son rectos. Como es lógico, el análisis e identificación de semejantes estructuras son muy difíciles y en general, ambiguos [4]

4.5 Uso de las Zeolitas

La primera aplicación de las zeolitas salta a la vista, es obvio que si un gas o un líquido está compuesto por dos tipos de moléculas, una más grande que la otra, y si disponemos de una zeolita cuyos poros o ventanas tengan un tamaño intermedio entre las moléculas pequeñas y las grandes, solo las primeras entrarán en la zeolita, mientras que las segundas seguirán su camino. Así se habrá separado un componente de otro: la zeolita actúa entonces como un tamiz de moléculas. Por ejemplo la molécula de argón es ligeramente mayor que el oxígeno y no consigue entrar en la zeolita tipo 4A a baja temperatura. Otra de las primeras separaciones fue la utilización de zeolitas 4A para separar trazas de agua en la sustancia congelante de los refrigeradores caseros, aplicación que aún se mantiene.

La temperatura debe tomarse en cuenta, pues el tamaño del poro aumenta notablemente con dicha temperatura. A temperatura normal las pequeñas moléculas polares como las del amoníaco (NH_3) no entran en las cavidades sodalitas (α β) de las zeolitas A, X, Y. Sin embargo, el agua ocupa esos huecos a temperatura ambiente. Se ha comprobado que al elevarse la temperatura, el NH_3 se difunde muy lentamente en las cavidades de las zeolitas X y Y. Así, una zeolita en la que los sodios son intercambiados por potasios disminuye su ventana a un valor de 3A, en efecto, el ion K es mayor que el ion Na y por lo tanto estorba la entrada del poro. Análogamente, es posible sustituir los sodios por calcio. El radio iónico del Ca^{++} y del Na^+ es aproximadamente el mismo, pero como solo se necesita un calcio por cada dos sodios para balancear las cargas de la estructura zeolítica, entonces la abertura del poro está más libre y aumenta de 4.2A para la forma Na-A, a 5A para la forma Ca-A. Así puede uno calibrar mediante un intercambio controlado el tamaño de la ventana del poro de la zeolita [4]

Otro de los usos de las zeolitas es el secado de gases, la eliminación de agua de los hidrocarburos, para esto se necesita información sobre el diámetro cinético del compuesto a separar, así por ejemplo si queremos separar agua de un hidrocarburo (etileno) se necesita el diámetro de sus moléculas (2.65Å y 3.9Å, respectivamente). por lo tanto, la zeolita que se debe tener tendrá una abertura de poro de alrededor de 2.65Å, lo que ahora preguntáramos es por qué la mayoría de los gases se deshidratan y como se regeneran las zeolitas llenas de agua en sus cavidades. La respuesta es simple el agua a baja temperatura forma hidratos que ocasionan taponamientos en las tuberías, y es corrosiva en procesos petroquímicos catalíticos, suele ser veneno para los mismos o promueve reacciones laterales indeseables. Por otra parte, un método usual de regeneración consiste en calentar directamente el reactor que contiene la zeolita impregnada de agua entre 200 y 300°C [3]

Una de las propiedades más importantes de las zeolitas, que las hace indispensables en muchos procesos de deshidratación, es su gran estabilidad térmica y el aumento en su capacidad de absorción con la temperatura, para el caso de la zeolita A se observa que su capacidad de absorción de agua aumenta substancialmente al calentarse a 300°C, permanece casi constante hasta los 600°C y decae bruscamente a temperaturas más elevadas [3]

Separación de hidrocarburos

Si es posible separar moléculas en función de su tamaño usando una zeolita de diámetro apropiado, porque no intentar separaciones más difíciles, por ejemplo, el butano tiene como fórmula C_4H_{10} , ó sea que esta compuesto por cuatro carbonos y diez hidrógenos que pueden no obstante disponerse en el espacio en dos formas diferentes

El compuesto lineal es llamado butano normal o $n-C_4H_{10}$ y el ramificado es el isobutano, $i-C_4H_{10}$. Se dice que isobutano y el n -butano son isómeros si el diámetro de poro de la zeolita es exactamente del ancho del n -butano, solo este compuesto podrá entrar, como si fuera una enorme oruga, mientras que el isobutano, un auto con su antena no podrá hacerlo. El n -butano tiene un diámetro cinético de 4.3Å, mientras que el $i-C_4H_{10}$ lo tienen de 5Å. La zeolita indicada entonces en este caso es la Ca-A

Existen en la actualidad una gran cantidad de procesos que emplean zeolitas para la separación y secado de hidrocarburos, estimándose que solo en EUA este rubro representa un consumo anual de 18 000 toneladas. En nuestro país, hasta la fecha se tiene una estimación de un consumo anual de 300 toneladas [4]

Catalisis de las Zeolitas

Hasta ahora hemos referido la aplicación de las zeolitas, como la zeolita A cuyas aberturas son circulares, pero en otros casos pueden ser elípticas como el caso de la chabasita o erionita, lo que produce sutiles diferencias en la selección de las moléculas, diferencias debidas a un factor de forma

La distorsión de la red aluminosilicato es también un factor importante. Al deshidratarse la chabasita intercambiada con calcio, se distorsiona, y aberturas que eran esencialmente circulares de 3.9Å de diámetro se transforman en elipsoidales de 3.7 x 4.2Å

Tratemos de demostrar que la selectividad debido a la forma de las moléculas desempeña un papel de suprema importancia en varias reacciones de hidrocarburos con zeolitas. La ZSM-5 es una zeolita que por su estructura particular tiene una selectividad de forma capaz de discernir diferencias muy pequeñas entre un grupo de moléculas, distinción que para otras zeolitas sería imposible. Presenta canales interconectados más o menos elípticos y con aberturas de 5.3 a 6Å, ó sea que difiere de las zeolitas de poros grandes como las faujasitas o la mordenita así como las de poro pequeño como la erionita o la zeolita A. Podemos decir a manera de resumen, que la selectividad de forma de la ZSM-5 combina dos tipos de efectos: a) el primero relacionado con restricciones esféricas en los sitios activos y b) el segundo debido a la presencia de caminos difusionales preferenciales (que son los canales elípticos y lineales para hidrocarburos aromáticos e isoparafinas) o los canales en zigzag, casi circulares (para las moléculas de reactivos más ligeros)

Existen esencialmente como ya se dijo cuatro tipos de hidrocarburos: parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos. Las parafinas están compuestas de átomos de carbono conectados por enlaces sencillos, como ya lo vimos cuando hablamos del butano y del isobutano, las parafinas pueden ser lineales o ramificadas. Las olefinas son hidrocarburos cuya cadena abierta contiene un enlace doble (C=C). Los naftenos son simplemente parafinas cíclicas mientras que los aromáticos están constituidos por una unidad básica que es el anillo de benceno que contiene tres enlaces dobles.

Como las propiedades expuestas de la zeolita ZSM-5 son una manifestación de la porosidad intracrystalina de las zeolitas. El área externa de los cristales es alrededor del 1% del área superficial equivalente.

Entonces un sólido cuya relación área/volumen es enorme, constituido por túneles tapizados de oxígeno en los cuales los sitios iónicos de aluminio retienen agua.

Por lo tanto, en toda el área de la química que se necesite la intervención de una superficie que favorezca la reacción, las zeolitas serán de gran interés.

Analicemos ahora la estructura de la zeolita en función de la reacción que nos interesa (captura de los gases contaminantes producto de la combustión). El primer requisito va a ser que los reactivos puedan invadir los cristales de zeolita (típicamente de un micrón de tamaño) y que los productos puedan salir. He aquí un punto importante: la zeolita actuará como tamiz molecular tanto de los reactivos como de los productos, es más, efectuará una selectividad de forma. El acceso al interior de los cristales de la zeolita está controlado por ventanas enmarcadas de oxígeno cuyas dimensiones dependen de la estructura de la zeolita. La mayoría de los sitios activos (o sea las configuraciones de átomos susceptibles de favorecer la reacción deseada) están presentes en los poros o cavidades que, a su vez, son de tamaño molecular.

Lo anterior podemos explicarlo fácilmente si analizamos más a fondo la distribución de productos aromáticos obtenidos con tres tipos de zeolitas diferentes: erionita, de abertura de poro pequeño, ZSM-5 y ZSM-11 de poros intermedios y por último mordenita de grandes poros [4]

El movimiento de los reactivos, ó sea la difusión, depende una vez más de la composición y estructura de la zeolita.

La regularidad de los poros de la zeolita implica que una molécula que se difunde a través de un cristal de zeolita se encuentre permanentemente bajo la influencia de la superficie de la zeolita. De ahí que a veces sean necesarios cristales pequeños para limitar esta influencia al mínimo, o viceversa.

De lo visto anteriormente se puede pensar que se puede alterar la estructura de la zeolita para calibrarla, regular sus propiedades de tal modo que se obtenga el producto o los productos deseados en tan alto porcentaje como sea posible.

Como ya observamos en el desarrollo de este capítulo, la zeolita es un buen material para experimentar el proceso de catalización de los gases producto de la combustión, por ello fue elegida para realizar las pruebas, y aunado al factor costo (el precio comercial del material es de 1 \$ por cada 100 gr) a que son atóxicas, biodegradables y comerciales generaron que estas fueran la mejor alternativa para el desarrollo de esta experimentación.

REFERENCIAS.

- [1] D.W.Breck, " Zeolite molecular sieves ", Jhon Wiley Sons, Nueva York 1974.
- [2] R.M. Barrer, Hydrothermal, " Chemistry of Zeolites " , Academic press, Londres 1982.
- [3] P. del Ángel, J.M.Dominguez " Nuevos métodos de microscopía aplicados al estudio de las Zeolitas : los catalizadores del futuro ". Ciencia y desarrollo, 77,65, 1987.
- [4] P. Bosh, L.Ortiz, Y. Schifter " Zeolita una piedra que hierve " Fondo de cultura económica, 1988.

CAPITULO 5. EXPERIMENTACIÓN.

5.1 Introducción

La experimentación es parte fundamental del desarrollo de la ingeniería ya que muchos fenómenos en la cual se basa, especialmente la del área mecánica, tienen gran variedad de ecuaciones complejas que rigen su comportamiento, y que por lo tanto no han sido resueltas o no han sido determinadas. Entonces la experimentación nos ayuda, ya que al estudiar un fenómeno en particular, como por ejemplo las caídas de presión en tuberías, con esto se recaban resultados estadísticos, los cuales se pueden trazar en diagramas como es el caso del de Moody, o darse en tablas como es el caso de las propiedades termodinámicas de diferentes líquidos.

El objetivo de esta experimentación es obtener los valores de la producción de los contaminantes de un motor encendido por chispa bajo diferentes condiciones de operación a la entrada y salida del escape, para observar cómo los gases del convertidor (fabricado de Zeolitas) . Cabe aclarar que de los datos obtenidos tendremos una caracterización de los niveles de emisión de contaminantes, que adimensionaremos para dar una idea cualitativa del comportamiento de los motores de combustión interna en general.

El material que se eligió para la experimentación como ya se dijo fue Zeolita Clinoptilolita ($\text{Na}_2(\text{Al}, \text{Sr})_3 \text{O}_{72} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) por existir en una buena medida en México, por ser de bajo costo, fácil de conseguir, atóxicas y biodegradables.

5.2 Parámetros y variables a considerar en la experimentación

Se estudiaron las más características para definirlos y combinarlos, para así obtener pruebas que sean las más reales en cuanto al comportamiento del motor se refiere¹⁴

El criterio tomado para la definición de las pruebas, es simular el trabajo que realiza un vehículo particular las pruebas se realizaron con carga y sin carga , se tomaron también mediciones a diferentes velocidades del motor, además de cuando está en ralentí(en este estado el vehículo suele presentar un aumento en las emisiones contaminantes por ello es importante estudiarla)

Hay que señalar de manera importante que la mayoría de las pruebas se realizaron sin carga(la carga mínima que tiene el motor es de 3 Kg), estos fueron las principales variables de operación que se consideraron del motor encendido por chispa

¹⁴ la experimentación se hizo en las instalaciones de laboratorio de la Facultad de Ingeniería, UNAM.

Por otro lado tenemos otras variables que son de suma importancia que son útiles para más adelante encontrar algunos parámetros adimensionales para establecer criterios de semejanza y obtener correlaciones para poder graficar de una mejor manera los resultados, estas son las siguientes: ajustes del motor, la temperatura del refrigerante, la relación aire / combustible, caída de presión debida al catalizador, gasto de combustible, área de contacto con los gases del catalizador, potencia del motor, carrera del pistón, diámetro del pistón, tamaño de poro del material catalizador y diámetros de la partícula del material catalizador todas estas afectan la producción y descomposición de las emisiones de contaminantes.

5.2.1 Carga del motor

La carga del motor no es más que el par que hay a la salida del mismo, éste es la otra variable para el cálculo de la potencia. Ahora bien al variar este parámetro variamos la potencia pero a la vez simulamos el trabajo que haría el vehículo al ir de subida llevando o no carga.

5.2.2 Velocidad de giro del motor

Esta variable nos indica en que régimen se encuentra el motor, siendo de mucha importancia ya que nos define la potencia en un instante determinado, al ser esta directamente proporcional al producto de la velocidad por el par del motor. Al variar estas simulamos las aceleraciones (tanto positivas como negativas) que tendría el vehículo.

5.2.3 Razón de equivalencia

Quizás sea el parámetro más importante de la afinación de un motor ya que este nos proporciona la relación de aire por combustible se sabe que al arrancar en frío y en aceleraciones rápidas tenemos una mezcla rica para garantizar que se quemó todo el aire que está en cilindro, aunque tengamos los más altos niveles de contaminación. En las demás condiciones de operación se trata de tener la muestra estequiométrica en el lado de la mezcla pobre preferentemente. Al variar este parámetro podemos determinar la importancia de la calidad de la mezcla en las emisiones.

5.2.4 Temperatura del agua de refrigeración.

La temperatura del agua de refrigeración del motor influye en la eficiencia de la combustión y en la cantidad de emisiones producidas. Del lado de la eficiencia mientras más fría esté el agua habrá una mayor transferencia de calor del interior del cilindro hacia el agua y de ésta hacia la atmósfera, ya que al ser menor la temperatura es mayor el gradiente y el flujo de calor y por lo tanto las pérdidas de energía son altas. Por el lado de las emisiones hay dos efectos, mientras mayor sea la transferencia de calor de las paredes al agua menor será la temperatura de la pared y por lo tanto habrá mayor capacidad de extinguir la flama y producir más hidrocarburos sin quemar, el otro efecto es que al aumentar la temperatura del agua, aumenta la temperatura en el interior del cilindro y por lo tanto hay mayor generación de óxidos de nitrógeno en la combustión. En el caso experimental la temperatura nominal es de 70°C aunque en los motores más recientes con radiadores de alta presión oscila entre los 90 x 110°C.

5.3 Variables auxiliares para la medición

Estas variables nos complementan los datos de la experimentación.

Tiempo: para saber cuanto se tarda en consumir determinado volumen de gasolina además de utilizarlo como parámetro de estabilización [segundos].

Presión: ver la caída de presión en el motor por el catalizador es muy importante ya que cuando ésta es muy elevada puede ocasionar que el motor se apague o pierda potencia.

5.4 Protocolo de la experimentación.

No son más que las indicaciones a seguir para cada instrumento del sistema para obtener siempre los datos de manera constante y evitar averías en los mismos.

A continuación se presenta una tabla en donde se diferencian los sistemas de los instrumentos. Para así poder entender la importancia de llevar un protocolo en su utilización.

SISTEMAS

Gasolina
Refrigeración
Freno hidráulico
Catalizador.

INSTRUMENTOS

Medidor Bacharach 300
Medidor Kal
Termopar Fluke
Cronometro
Manómetro diferencial
Bascula del freno
Tacómetro del freno

5.4.1 Protocolo para el sistema de combustible

Al empezar

- Abrir la válvula de gasolina
- Poner los interruptores en off
- Revisar fugas

Al terminar

- Cerrar la valvula de paso de gasolina
- Poner los interruptores en on

5.4.2 Protocolo del freno hidráulico

Al empezar:

- Antes de encender el motor abrir la válvula de entrada y la de salida del agua del freno
- Verificar que las válvulas en la báscula coincidan (solamente cuando tiene carga el motor), de lo contrario nivelar
- Para dar carga, mover el volante horizontal en sentido de las manecillas del reloj, cuidando que las marcas coincidan
- También se puede regular la carga manipulando las válvulas de entrada y de salida.

Al terminar

- Antes de apagar el motor, reducir la carga al mínimo sin cerrar las válvulas
- Cerrar las válvulas de agua

5.4.3 Protocolo del sistema de refrigeración

Al empezar

- Una vez encendido el motor, cuando el termómetro de entrada del sistema de refrigeración marque 70°C, abrir la válvula de entrada al tanque 1/8 de vuelta aproximadamente y esperar unos minutos antes de que empiece a salir el agua caliente.
- Cuándo descienda la temperatura por debajo de los 70°C cerrar la válvula de entrada al recipiente. Después de cerrada seguirá saliendo agua por este método se mantendrá el agua de refrigeración cerca de la temperatura nominal
- Repetir el ciclo tantas veces como sea necesario

Al terminar

- Una vez que se apagó el motor, si la temperatura está por arriba de los 70°C dejar correr el agua por unos minutos, si está por debajo cerrarla de inmediato

5.4.4 Protocolo del Bacharach 300 NSX.

Al empezar

- Verificar que este cargada la batería
- Desenrollar la manguera de la sonda
- Prenderlo y esperar la alarma CAL.
- Al aparecer la alarma "CAL." presionar el botón " CALIBRATION ", para que se autocalibre la sonda de oxígeno, cuidando que la sonda este fuera de cualquier emisión
- Al aparecer la alarma " FUEL " en el monitor, escoger " FUEL 6 " como combustible.
- Cuando vayamos a medir emisiones NOx, apretar el botón " RUN " para que funcione la bomba de vacío del Bacharach
- Al acabar de medir apretar " RUN " para que quede en modo de espera (standby), para las siguientes mediciones. Si es necesario purgar dejando en modo " RUN " la sonda a la atmósfera

Al terminar

- Antes de apagarlo, si la sonda está muy caliente dejarlo corriendo a la atmósfera para que se enfríe y halla un purgado de la misma
- Una vez listo, enrollar la manguera de la sonda y guardarlo
- Si es necesario dejar cargando la batería toda la noche

5.4.5 Protocolo del Kal

Al empezar:

-Antes de encender el motor se debe conectar el Kal a los bordes de la batería y se debe mantener prendido todo el día, ya que si se apaga y prende constantemente se deteriora el instrumento.

-Antes de cualquier medición se debió haber dejado calentar por lo menos durante 20 minutos con la sonda fuera de cualquier emisión, durante este proceso puede llegar a haber varias autocalibraciones.

-Al hacer las mediciones se debe de meter la sonda solamente en el instante de medición en el puerto no es necesario que esté más de tres minutos en el puerto para que se estabilice, ya que esta es rápida, y por el contrario si se deja mucho tiempo se pueden acumular condensados en el sistema.

-Para ser mediciones se aprieta el botón "STANDBY RUN" para que pase al modo de operación.

-Cuando se retira la sonda del puerto se presiona "STANDBY/RUN" para que pase al modo de espera.

Al terminar:

-Apagar el Kal y desconectarlo de los bordes de la batería cuando esté seguro de ya no utilizarlo.

-Aunque durante su operación se va drenando su trampa de partes, es necesario drenarla y secarla totalmente antes de guardarla.

5.5 Definición de la prueba.

5.5.1 Nomenclatura de las variables.

Variables de entrada

N: velocidad del motor [rps]

W: carga en el freno hidráulico[Kgf]

P: presión[Kpa]

Te: temperatura de los gases antes del catalizador[°C]

t: tiempo [segundos]

Variables de salida

ppm: partes por millón en forma volumétrica

NOx: óxidos de nitrógeno (NO + NO₂) [ppm]

HC: Compuestos orgánicos o hidrocarburos [ppm]

O₂: Oxígeno molecular [% volumétrico]

CO: Monóxido de carbono [% volumétrico]

CO₂: Dióxido de carbono [% volumétrico]

Ts: Temperatura de los gases después del catalizador [°C]

5.5.2 Descripción de la experimentación.

La intención de esta prueba fue de mantener constante la carga en el freno hidráulico aproximadamente tres kg (aunque la potencia no sea constante), la temperatura del agua de enfriamiento 70°C lo que se realizó es ir variando la velocidad del motor manteniendo la carga constante para obtener NO_x y HC en partes por millón, CO, CO₂ y O₂ en porcentaje, también se midió la caída de presión en el catalizador, la temperatura antes y después del catalizador y el gasto volumétrico de combustible

Todas estas mediciones se realizaron para tres diferentes tamaños de catalizador, y para después de varios km de usado este catalizador obteniéndose en principio seis mediciones.

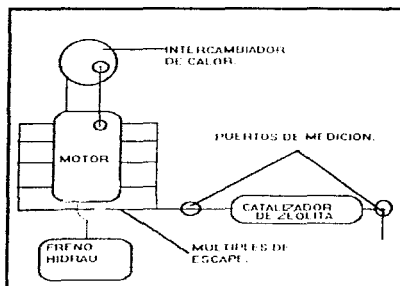
Se realizaron dos mediciones más con las mismas condiciones solamente alterando la variable de la carga, la primera medición se hizo con carga variable velocidad constante y la segunda carga constante y velocidad variable.

También se llevó a cabo una medición con el motor carburado (aumento de HC y CO y disminución de NO_x) con una sola medida de catalizador a las condiciones descritas con anterioridad en las primeras seis mediciones.

Finalmente se realizó una medición sin catalizador a condiciones normales (como se realizaron las primeras seis mediciones) para poder obtener la línea Willans para compararla con la línea Willans obtenida con catalizador.

ESQUEMA

FIGURA 5.1 localización de los puertos de medición de emisiones de motor Ford V8, para el Bacharach 300 NSX (NO_x) y el Kal equipé (ppm, HC, % CO₂, CO y O₂).



5.6 Resultados de la experimentación.

En la tabla de los resultados aparecen algunos parámetros que definiremos a continuación:

E.- Medición de los gases antes del catalizador

S.- Medición de los gases después del catalizador

Altura.- Parámetro que nos permitirá calcular el gasto del combustible.

Presión.- Parámetro que nos permitirá calcular la caída de presión que sufren los gases en el catalizador

Catalizador de 0.038 X 15 metros

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m H ₂ O	Temperatura °K.	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %
E	750	7X10 ⁻³	60	158	1053.15	260	61	7.2	10.5
S	750	7X10 ⁻³	60	158	493.15	170	60	5.1	7.40
E	1000	7.5X10 ⁻³	60	31	1023.15	118	91	4.4	14.2
S	1000	7.5X10 ⁻³	60	31	523.15	60	90	2.25	7.40
E	1250	9X10 ⁻³	60	54	1123.15	166	136	2.32	15.9
S	1250	9X10 ⁻³	60	54	573.15	70	130	0.77	13.0
E	1500	11.5X10 ⁻³	60	63	1173.15	170	175	0.58	17.0
S	1500	11.5X10 ⁻³	60	63	593.15	55	170	0.55	13.7

Catalizador de 0.038 X 15 metros (Después de 200 Km)

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m H ₂ O	Temperatura °K.	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
E	750	6X10 ⁻³	60	15	973.15	270	60	4.7	13.4	1.2
S	750	6X10 ⁻³	60	15	423.15	170	70	3.9	11.2	3.6
E	1000	7.5X10 ⁻³	60	18	983.15	235	65	2.5	13.1	2.8
S	1000	7.5X10 ⁻³	60	18	413.15	190	90	2.5	12.7	3.3
E	1250	8X10 ⁻³	60	42	993.15	85	144	95	13.7	3.5
S	1250	8X10 ⁻³	60	42	383.15	73	144	81	14.9	2.3
E	1500	9.5X10 ⁻³	60	49	1023.15	80	164	86	14.5	2.3
S	1500	9.5X10 ⁻³	60	49	398.15	70	156	79	13.5	3.7

Catalizador de 0.038 X 20 metros

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K.	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
E	750	6.5X10 ⁻³	60	21	993.15	290	55	6.5	11.5	7.0
S	750	6.5X10 ⁻³	60	21	418.15	200	55	5.5	10	2.9
E	1000	7.5X10 ⁻³	60	36	973.15	180	104	2.75	13	1.5
S	1000	7.5X10 ⁻³	60	36	394.15	90	102	0.95	11.5	20.6
E	1250	8.5X10 ⁻³	60	66	1023.15	110	167	1.11	15.4	1.6
S	1250	8.5X10 ⁻³	60	66	416.15	85	160	1.0	14	2.6
E	1500	10X10 ⁻³	60	76	1053.15	100	182	1.0	16.7	0.2
S	1500	10X10 ⁻³	60	76	424.15	75	180	0.85	14	2.6
E	2000	11X10 ⁻³	60	120	1053.15	70	400	0.20	16.4	1.2
S	2000	11X10 ⁻³	60	120	443.15	60	400	0.10	14	3.6

Catalizador de 0 038 X .20 metros (Después de 250 km).

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m H ₂ O	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
E	750	7X10 ⁻³	60	21	993.15	271	50	6.7	8.1	5.1
S	750	7X10 ⁻³	60	21	413.15	20	50	0.1	0.1	20.7
E	1000	8X10 ⁻³	60	36	973.15	160	81	4.0	11.0	3.0
S	1000	8X10 ⁻³	60	36	394.15	23	81	0.1	0.1	20.7
E	1250	9X10 ⁻³	60	66	1023.15	93	120	2.4	14.6	0.20
S	1250	9X10 ⁻³	60	66	416.15	10	115	0.01	0.10	20.7
E	1500	10.5X10 ⁻³	60	76	1053.15	97	216	1.85	15.1	2.0
S	1500	10.5X10 ⁻³	60	76	424.15	15	214	0.10	0.10	20.5
E	2000	12.5X10 ⁻³	60	134	1053.15	96	361	0.58	15.8	0.60
S	2000	12.5X10 ⁻³	60	134	443.15	10	331	0.06	2.30	17.6

Catalizador de 0 038 X .25 metros.

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
E	750	6.5X10 ⁻³	60	41	1026.15	151	53	4.37	6.3	7.6
S	750	6.5X10 ⁻³	60	41	633.15	0.0	51	0.0	0.0	20.7
E	1000	7.5X10 ⁻³	60	66	1069.15	106	81	3.78	10.8	2.9
S	1000	7.5X10 ⁻³	60	66	683.15	3.0	78	0.01	0.1	20.6
E	1250	8.5X10 ⁻³	60	86	1056.15	91	112	2.95	13.6	0.30
S	1250	8.5X10 ⁻³	60	86	648.15	1.0	110	0.04	0.30	20.2
E	1500	9.5X10 ⁻³	60	106	1054.15	64	151	1.58	14.7	0.20
S	1500	9.5X10 ⁻³	60	106	708.15	2.0	147	0.01	0.10	20.8
E	2000	11.5X10 ⁻³	60	134	1070.15	33	377	0.21	11.9	4.9
S	2000	11.5X10 ⁻³	60	134	853.15	9.0	354	0.02	1.8	18.0

Catalizador de 0 038 X .28 metros (Después de 400 Km)

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO ₂ %	O ₂ %
E	750	6.0X10 ⁻³	60	47	1163.15	163	53	4.35	5.2	8.4
S	750	6.0X10 ⁻³	60	47	648.15	3	51	0.02	0.1	20.6
E	1000	7.0X10 ⁻³	60	74	1198.15	118	86	3.10	9.7	3.8
S	1000	7.0X10 ⁻³	60	74	739.15	10	85	0.01	0.1	20.7
E	1250	8.0X10 ⁻³	60	96	1173.15	91	107	2.22	13.3	0.3
S	1250	8.0X10 ⁻³	60	96	773.15	9.0	104	0.09	0.7	19.4
E	1500	9.0X10 ⁻³	60	111	1253.15	70	144	1.21	14.0	0.30
S	1500	9.0X10 ⁻³	60	111	793.15	8.0	144	0.01	0.10	20.7
E	2000	11.0X10 ⁻³	60	174	1388.15	51	286	0.34	14.4	0.6
S	2000	11.0X10 ⁻³	60	174	878.15	10	286	0.03	1.7	18

Catalizador de 0.038 X .25 metros. (Carga variable, velocidad etc.)

Velocidad 1500 rpm.

Evento	Carga Kg	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO2 %	O2 %
E	6	11X10 ⁻³	60	.51	1204.15	55	315	.42	14.8	0.7
S	6	11X10 ⁻³	60	.51	723.15	0.0	295	0.0	0.1	20.4
E	8	11X10 ⁻³	60	.86	1112.15	42	470	.33	15.1	0.6
S	8	11X10 ⁻³	60	.86	828.15	0.0	456	0.01	0.8	19.3
E	10	11.5X10 ⁻³	60	.96	1216.15	48	618	.24	13.2	2.80
S	10	11.5X10 ⁻³	60	.96	848.15	0.0	611	0.03	1.40	18.8
E	12	12.5X10 ⁻³	60	1.66	1204.15	21	826	0.18	14.6	1.10
S	12	12.5X10 ⁻³	60	1.66	858.15	0.0	775	0.03	2.40	18.0

Catalizador de 0.038 X .25 metros. (Carga constante, velocidad variable)

Carga de 10 Kg.

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO2 %	O2 %
E	2500	18.5X10 ⁻³	60	.51	1388.15	120	1111	0.08	14.3	1.5
S	2500	18.5X10 ⁻³	60	.51	923.15	12	1100	0.02	4.1	14.8
E	2200	17.0X10 ⁻³	60	.86	1554.15	21	862	0.11	14.1	1.7
S	2200	17.0X10 ⁻³	60	.86	983.15	10	829	0.02	1.6	18.0
E	2000	15.5X10 ⁻³	60	.96	1473.15	24	833	0.10	13.5	1.9
S	2000	15.5X10 ⁻³	60	.96	1024.15	1.0	829	0.01	2.0	17.6
E	1700	11.5X10 ⁻³	60	1.66	1214.15	51	888	0.12	14.0	1.4
S	1700	11.5X10 ⁻³	60	1.66	939.15	5.0	871	0.01	1.7	18.1
E	1500	11.0X10 ⁻³	60	1.89	1208.15	60	694	0.25	14.1	1.2
S	1500	11.0X10 ⁻³	60	1.89	875.15	9.0	681	0.01	1.2	19.0

Catalizador de 0.038 X .25 metros. (Después de 300 Km y Carburado)

Evento	RPM rpm	Altura m	Tiempo seg.	Presión m	Temperatura °K	HC ppm	NOx ppm	CO %	CO2 %	O2 %
E	750	5.5X10 ⁻³	60	.47	1163.15	755	78	0.11	9.4	8.5
S	750	5.5X10 ⁻³	60	.47	648.15	11	78	0.01	0.1	20.7
E	1000	7.5X10 ⁻³	60	.74	1198.15	145	120	0.13	13.3	3.2
S	1000	7.5X10 ⁻³	60	.74	739.15	0.0	120	0.00	0.0	20.6
E	1250	8.5X10 ⁻³	60	.96	1173.15	40	120	0.51	14.6	1.2
S	1250	8.5X10 ⁻³	60	.96	773.15	0.0	120	0.01	0.1	20.2
E	1500	9.0X10 ⁻³	60	1.11	1253.15	19	154	0.58	14.8	0.90
S	1500	9.0X10 ⁻³	60	1.11	793.15	0.0	154	0.01	0.10	20.4
E	2000	12.0X10 ⁻³	60	1.74	1388.15	48	260	0.30	14.6	1.1
S	2000	12.0X10 ⁻³	60	1.74	878.15	7.0	260	0.00	0.1	20.0

CAPITULO 6

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan las gráficas de emisiones contra la variable o parámetros de interés. Para fines prácticos las emisiones se han dividido en grupos, NO_x, HC, CO₂, CO, O₂.

Las gráficas que se muestran son del comportamiento de los gases antes y después de pasar por el convertidor, se tomaron como variables para la graficación el porcentaje del contaminante contra número adimensional Π.

6.1 Análisis dimensional Π.

El número adimensional Π nos permite adimensionar los resultados obtenidos en una experimentación para determinar criterios de semejanza para poder extender estos resultados a cualquier fenómeno semejante a los presentados aquí⁴.

Para nuestra experimentación se utilizaron varias variables que a continuación mencionaremos

Em = Emisión de contaminantes [Adimensional]

W = potencia [Watts]

D = Diámetro del pistón [Metros]

L = Carrera del pistón [Metros]

Mc = Gasto de combustible [Kg / seg.]

Rps = Revoluciones del motor por segundo.

l = Longitud del catalizador en metros [Metros]

d = Diámetro de partícula del material catalizador [Metros]

ξ = Diámetro de poro del material catalizador [Metros]

ΔP = Diferencia de presión debida al catalizador [Kilopascales]

Todas estas variables se adimensionaron en longitud, fuerza y tiempo (L,F,T), obteniéndose lo siguiente

$$[W] = F L T^{-1}$$

$$[D] = L$$

$$[L] = L$$

$$[Mc] = F L^{-1} T^{-1}$$

$$[Rps] = T^{-1}$$

$$[l] = L$$

$$[d] = L$$

$$[\xi] = L$$

$$[\Delta P] = F L^{-2}$$

⁴ ver apendice E

La ecuación que se planteó para encontrar nuestros números adimensionales es

$$Em = f(W, D, L, Mc, Rps, l, d, \xi, \Delta P).$$

En esta ecuación se tienen 9 variables a resolver pero si le restamos las variables de longitud ,fuerza ,tiempo(L F T) ,tendremos solamente 6 variables y por tanto 6 sistemas de ecuaciones a resolver y por ende seis numeros adimensionales.

Cabe mencionar que se cambiaron las rpm por rps para poder tener una congruencia en el analisis de unidades en los resultados.

Las seis ecuaciones son

$$\Pi_1 = W^a (Rps)^b l^c D = [F L T^{-1}]^a [T^{-1}]^b [L]^c L = L^0 F^0 T^0$$

$$\Pi_2 = W^d (Rps)^e l^f L = [F L T^{-1}]^d [T^{-1}]^e [L]^f L = L^0 F^0 T^0$$

$$\Pi_3 = W^g (Rps)^h l^i Mc = [F L T^{-1}]^g [T^{-1}]^h [L]^i F L^{-1} T^{-1} = L^0 F^0 T^0$$

$$\Pi_4 = W^j (Rps)^k l^l d = [F L T^{-1}]^j [T^{-1}]^k [L]^l L = L^0 F^0 T^0$$

$$\Pi_5 = W^m (Rps)^n l^o \xi = [F L T^{-1}]^m [T^{-1}]^n [L]^o L = L^0 F^0 T^0$$

$$\Pi_6 = W^p (Rps)^q l^r \Delta P = [F L T^{-1}]^p [T^{-1}]^q [L]^r F L^{-2} = L^0 F^0 T^0$$

Resolviendo estas ecuaciones tenemos lo siguiente :

$$L : a + c + 1 = 0$$

$$F : a = 0$$

$$T : -a -b = 0$$

$$a = b = 0$$

$$c = -1$$

$$\Pi_1 = D / l$$

$$L : d + f + 1 = 0$$

$$F : d = 0$$

$$T : -d -e = 0$$

$$d = e = 0$$

$$f = -1$$

$$\Pi_2 = L / l$$

$$L : g + i - 1 = 0$$

$$F : g + 1 = 0$$

$$T : -g -h - 1 = 0$$

$$h = 0 \quad i = 2$$

$$g = -1$$

$$\Pi_3 = l^2 Mc / W$$

$$\begin{aligned} L &: j + 1 + 1 = 0 \\ F &: j = 0 \\ T &: -j - k = 0 \\ j &= k = 0 \\ l &= -1 \\ \Pi_4 &= d / l. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L &: m + o + 1 = 0 \\ F &: m = 0 \\ T &: -m - n = 0 \\ m &= n = 0 \\ o &= -1 \\ \Pi_5 &= \xi / l. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} L &: p + r - 2 = 0 \\ F &: p + l = 0 \\ T &: -p - q = 0 \\ p &= -1 \quad r = 3 \\ q &= 1 \\ \Pi_6 &= (rps)(l)^3 \Delta P / W. \end{aligned}$$

Con estos números adimensionales obtenidos lo que se realizó ahora, es agruparlos entre sí para poder obtener un número adimensional que sea representativo, para poder graficar los resultados de la experimentación.

Los números quedaron de la siguiente manera

$$\Pi_1 = (rps)(\Delta P)(l)^3 / W$$

$$\Pi_2 = (rps)(\Delta P)(l)^3 (Mc) / W^2$$

$$\Pi_3 = (D * L * d * \xi) / l^3$$

El número Π que se utilizó para graficar los resultados será $\Pi_1 = rps(l)^3 \Delta P / W$ por tener involucradas variables muy importantes que están en función de las emisiones contaminantes, además de agrupar los resultados en gráficas con buena correlación.

Los otros números Π no se utilizaron por no contener una buena correlación de la experimentación.

En la presentación de los resultados en las gráficas se utilizó un parámetro para poder hacer más claros los resultados estos son

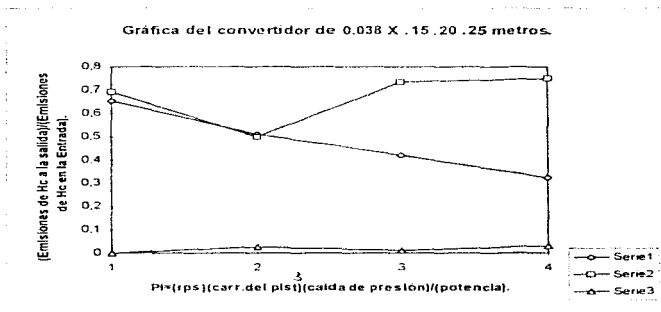
$$(\text{Emisiones a la Salida}) / (\text{Emisiones a la Entrada})$$

- $X_{\text{sal}} / X_{\text{ent}} > 1$ Aumento de la emisión medida del contaminante
- $X_{\text{sal}} / X_{\text{ent}} = 1$ No varió la concentración del contaminante.
- $X_{\text{sal}} / X_{\text{ent}} < 1$ Reducción de la emisión medida del contaminante.

6.1 Gráficas de los resultados obtenidos del catalizador de 0.038 de diámetro X .15 .20 .25 metros de longitud.

El trazado de los resultados de esta prueba se muestran en las gráficas, en donde podemos apreciar que los hidrocarburos disminuyen en una buena medida en los tres catalizadores, cabe mencionar que el material catalizador (zeolita clinoptilolita) estaba nueva y así se colocó en el catalizador

GRAFICA 1



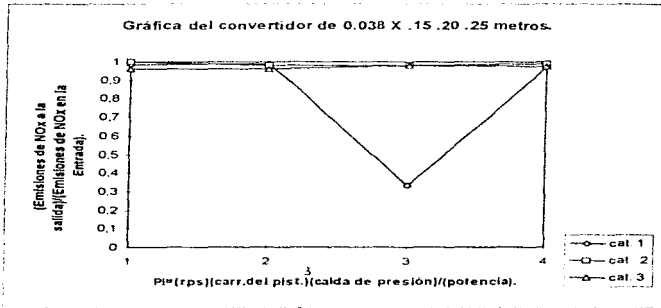
El comportamiento que observamos de los hidrocarburos en la grafica anterior muestra que el catalizador de 0.038 X .15 metros es el que menos disminucion tuvo de este contaminante debido a que tiene una reduccion importante de area, esto ocasiona que los gases estén un menor tiempo en contacto el material catalizador y por ende no los ataque hay que señalar tambien que todas estas mediciones se realizaron con el catalizador y material nuevo

Como podemos ver nuestro número adimensional decrece en función de la potencia del motor y se puede observar también que a bajas velocidades y bajas caídas de presión se tiene un aumento grande de hidrocarburos ya que el motor esta trabajando con mezcla rica en combustible, conforme se aumenta la velocidad del motor se empobrece la mezcla ya que el trabajo de bombeo del motor necesita menos energía de la generada (hasta un 20 % menos) y disminuyen los Hidrocarburos pero aumentan los NO_x , lo cual es normal, ya que al haber más oxígeno disuelto las moléculas de N_2 tienen mayor probabilidad de oxidarse.

También hay que indicar que el motor está trabajando con una carga constante de tres Kg.

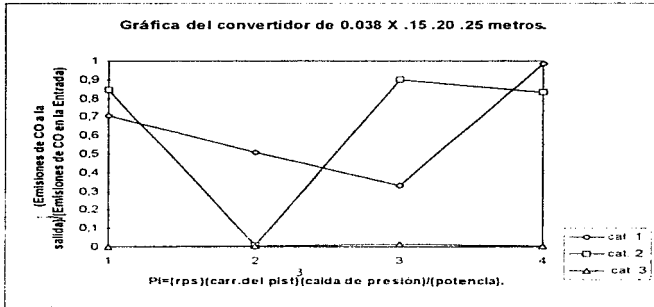
En la gráfica número dos están graficados los NO_x . En ella podemos ver que el convertidor no elimina este tipo de contaminante, por tanto nuestro convertidor será de dos vías, tanto el convertidor pequeño como el grande no pueden realizar este tipo de Catálisis con los NO_x .

GRÁFICA 2



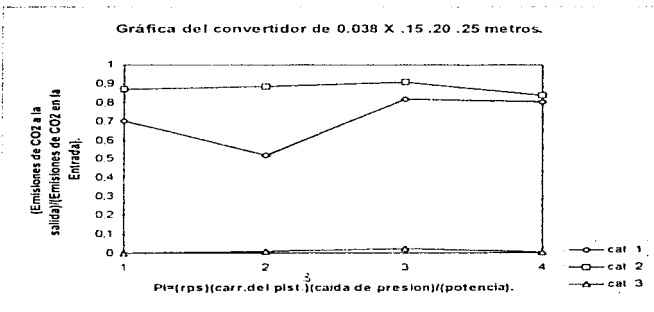
En la gráfica tres podemos apreciar el comportamiento del monóxido de carbono en los tres convertidores, y como paso en los Hidrocarburos, el convertidor de mayor tamaño fue el que tuvo mayor éxito al eliminar el CO , el eliminar el monóxido de carbono ocasionó que se tuviera un aumento grande de O_2 a la salida del escape

GRÁFICA 3.



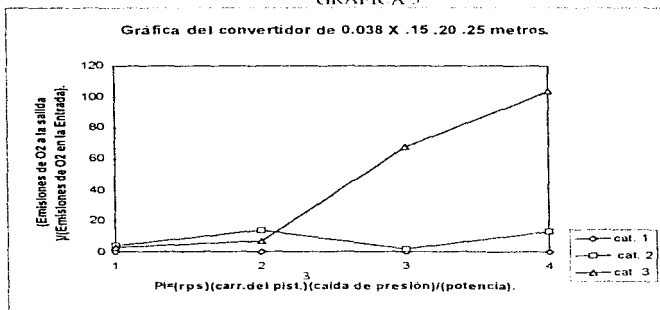
En la gráfica 4 tenemos el comportamiento del CO_2 donde podemos apreciar que lo mismo que ocurrió con los Hidrocarburos y con el monóxido de carbono, el CO_2 disminuye de manera importante en el catalizador tres, hay que señalar que esto ocurre por que el catalizador tres tiene una mayor área de contacto con los gases y estos pueden ser atacados con mayor eficacia por la zeolita. Hay que mencionar también que al descomponer al CO_2 se tiene una hipótesis de que con esta descomposición existe un aumento grande de O_2 en la salida del catalizador como se puede ver en la gráfica 5.

GRÁFICA 4



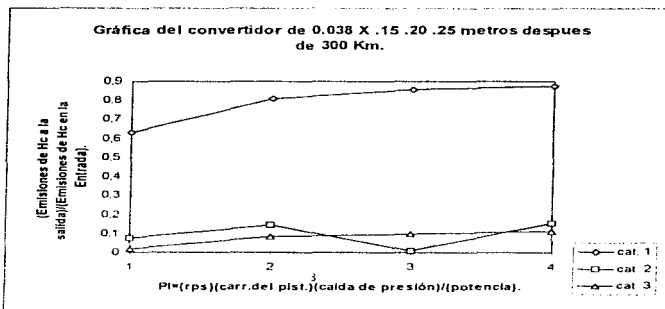
En la gráfica numero cinco se muestra el comportamiento del O_2 ,donde podemos ver que siempre existe un comportamiento del oxígeno a aumentar de manera significativa, la que mayor incremento de oxígeno tiene es el catalizador tres, se cree que este aumentando de oxígeno quizá se deba a la descomposición de CO a CO_2 , pero esto no se puede precisar ya que el material (zeolita) no se pudo mandar analizar después de utilizarlo ya que el costo que se tiene por este servicio es muy elevado(100 dólares la corrida) por eso se da una hipótesis de lo que puede estar ocurriendo

GRÁFICA 5



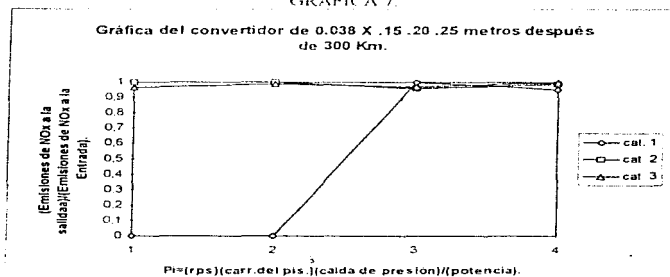
En las gráficas numero 6 al 10 se tiene graficado nuevamente los contaminantes, pero ahora después de que el catalizador ha tenido determinado tiempo de instalado(después de que el motor ha sido usado durante 300 Km aproximadamente), como podemos ver ahora en estas graficas existe un aumento grande en la disminución de contaminantes por parte de todos los convertidores, pero se nota más marcado en el catalizador tres, se cree que esto se debe a que el convertidor esta funcionando como filtro.

GRÁFICA 6.



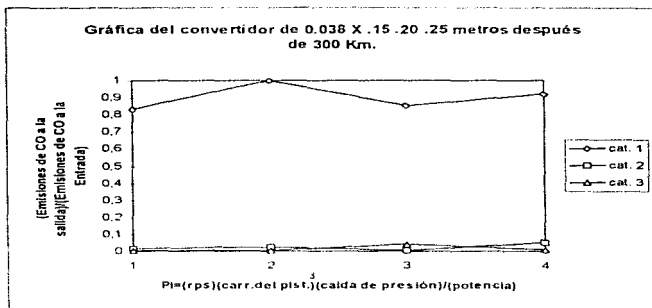
En la gráfica 7 se gráfícaron de nueva cuenta los NO_x , se puede ver que estos no son eliminados por el catalizador

GRÁFICA 7.



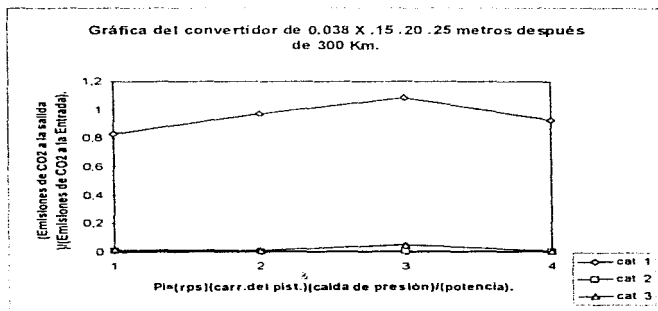
En la gráfica 8 se puede observar el comportamiento del monóxido de carbono después de que el motor ha sido utilizado por 300 kilómetros, se puede concluir que las emisiones de este tipo de contaminante se redujeron mejor con el catalizador número tres

GRÁFICA 8.

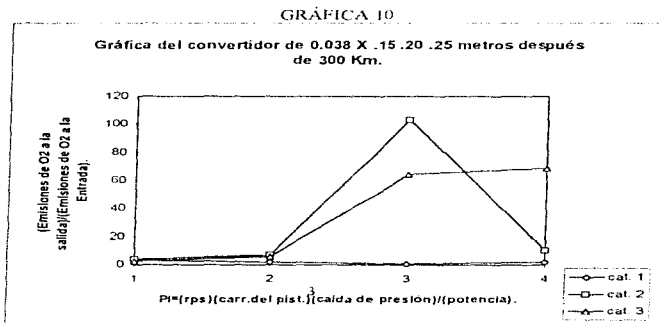


En la gráfica 9 también se observa como después de usado el motor por un buen tiempo el catalizador funciona de mejor manera atacando a los contaminantes y se nota mas este detalle, de nueva cuenta en el catalizador numero tres

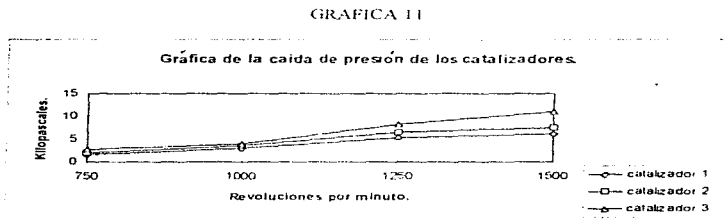
GRÁFICA 9



En la gráfica diez, podemos ver el comportamiento del O_2 , donde se observa una ascendencia otra vez, como se ha venido diciendo este aumento se nota más marcado en el catalizador tres, y como se dijo se cree es debido a la descomposición del CO y CO_2 .

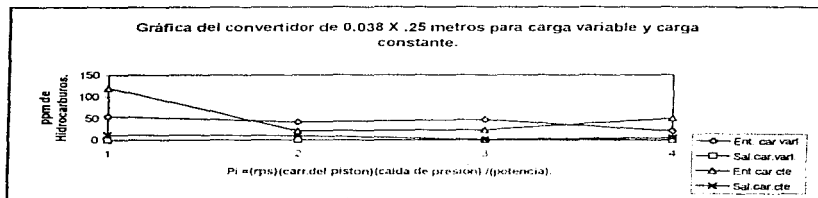


En la gráfica 11 se muestra la caída de presión que sufren el motor debida a los convertidores, en donde podemos ver que el que mayor caída de presión tiene es el convertidor numero tres, esta caída de presión es mayor cuando se tiene una gran potencia del motor



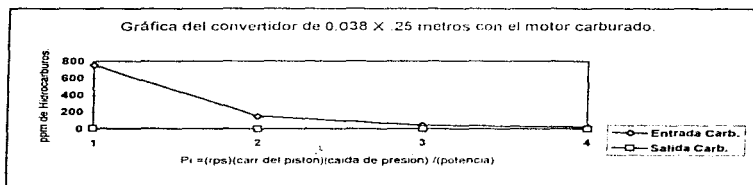
Mientras que con carga variable (6, 8, 10, 12, Kg), se tuvo también una buena eliminación de estos contaminantes por parte del mismo convertidor, hay que señalar que en este proceso se tiene una disminución de este contaminante por la carga.

GRÁFICA 14



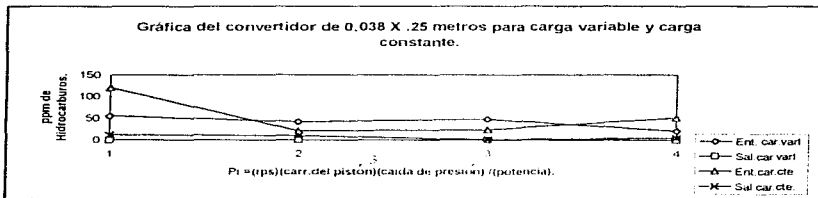
Finalmente en la gráfica quince, tenemos la forma en la que se comporta el catalizador cuando el motor está carburado, como podemos observar el catalizador esta eliminando de una forma rapida la cantidad tan grande de hidrocarburos que esta generando el motor

GRÁFICA 15



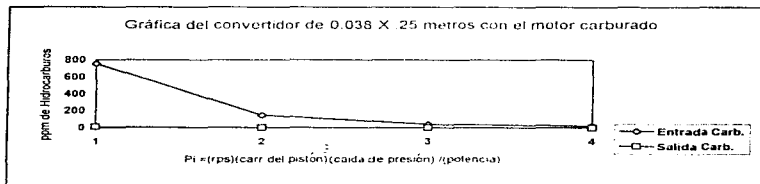
Mientras que con carga variable(6, 8, 10, 12, Kg), se tuvo también una buena eliminación de estos contaminantes por parte del mismo convertidor, hay que señalar que en este proceso se tiene una disminución de este contaminante por la carga.

GRÁFICA 14



Finalmente en la gráfica quince, tenemos la forma en la que se comporta el catalizador cuando el motor está carburado, como podemos observar el catalizador esta eliminando de una forma rapida la cantidad tan grande de hidrocarburos que esta generando el motor

GRÁFICA 15



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

CAPITULO 7.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

7.1 Emisiones.

Como se pudo analizar en el capitulo anterior las emisiones fueron atacadas solo en lo que se refiere a los hidrocarburos, monóxido de carbono y dióxido de carbono, lo que respecta a los NO_x no se pudieron eliminar por el material escogido. Se podrian eliminar estos si además del catalizador fabricado por zeolitas se carburara el motor, para así tener un control de los NO_x . Además hay que señalar que tanto el costo del catalizador como del material catalítico es muy bajo y esto nos da la ventaja de no aumente mucho el costo del convertidor.

Con el análisis del capitulo 6 se comprueba que

- 1 - El tamaño del catalizador tiene parte fundamental en la reducción de las emisiones contaminantes.
- 2 - El material catalítico(Zeolita clinoptilolita) elimina de una manera mayor los contaminantes despues de un tiempo determinado de usado en el catalizador(por lo tanto significa que lo que se fabrico es un filtro molecular)
- 3 -A pesar de que se tuvieron altas emisiones de Hidrocarburos, CO , y CO_2 (esto ocurre cuando se carburara el motor para reducir los NO_x) éstas eran atacadas en casi su totalidad por el catalizador
- 4 -Se puede instalar este tipo de catalizadores en cualquier motor ya que la caída de presión debida al catalizador es muy pequeña y no afecta en gran medida a la potencia.
- 5 -El gasto de combustible y la potencia del motor no aumentan ni disminuyen de manera importante debida a la instalación de este convertidor catalítico
- 6 - El costo del convertidor catalítico es bajo y además es fácil de fabricar

7.- Se puede considerar de alguna manera con este estudio, que todos los automóviles podrían instalar un convertidor como el utilizado para la experimentación, respetando el análisis de semejanza del mismo.

7.2 Recomendaciones.

Se sugiere que el catalizador sea colocado lo más cerca posible del múltiple de escape para que la temperatura de los gases ayude a que el catalizador se caliente y así funcione lo más pronto posible en condiciones óptimas.

Se recomienda que el catalizador sea usado con gasolina magna sin, ya que todas las pruebas fueron hechas con este tipo de gasolina.

Se recomienda el análisis de las muestras obtenidas de los materiales de los tres convertidores.

7.3 Propuestas.

Se propone el estudio de este tipo de convertidores con un mayor diámetro y longitud.

Se propone el estudio de este tipo de convertidores a distintas temperaturas de salida de los gases.

Se propone el estudio de este tipo de convertidores para distintas gasolinas.

Se propone el estudio de este tipo de convertidores para distintos tipos de Zeolitas.

BIBLIOGRAFÍA.

Fundamentales of air pollution engineering.

Richard C. Flagan , John H. Seinfeld

Prentice Hall , Englewood Cliffs, New Jersey 07632, 1988.

Internal Combustion Engine Fundamentals.

John B. Heywood.

Mc Graw Hill.

Internal Combustion Engines.

Colin R. Ferguson.

John Wiley , Singapore 1985.

Contaminación del aire.

Wark, Kenneth.

Limusa 1992.

Catálisis Fundamentos y Aplicaciones Industriales.

Blanco Jesús

Trillas 1990

La Zeolita una Piedra que Hierve

Pedro Bosch, Isaac Schifter.

Fondo de Cultura Económica 1988

Practicas del laboratorio de maquinas térmicas.

Eduardo Hernandez Goribar.

Facultad de Ingeniería U.N.A.M.

Simulación Numérica de la formación de NO en un motor a gas l.p.

Gerardo Luyando López , Barrios Esteban.

Facultad de Ingeniería UNAM

Evaluación de las emisiones de un motor de gasolina con conversión a gas L.P. y eficiencia del convertidor catalítico

Eduardo Lopez Martin del Campo, Barrios Esteban.

Facultad de Ingeniería UNAM

Zeolite 76, International Conference.

Junio 4 1976, Tucson Arizona.

Profesor Frederick A. Mumpton

I, II, Conferencia Nacional sobre Zeolitas.

Secretaria de Comercio y Fomento Industrial.

Hermosillo, Sonora Octubre 1987

Apéndice A

NOMENCLATURA.

ppm: partes por millón
CO: monóxido de carbono
CO₂: dióxido de carbono
NO_x: óxidos de nitrógeno (NO + NO₂).
NO: óxido nítrico
NO₂: dióxido de nitrógeno
HC: hidrocarburos
O₂: oxígeno
SO₂: dióxido de azufre
hν: radiación solar
PMI punto muerto inferior
PMS punto muerto superior
A/C relación másica aire combustible
λ: relación aire combustible relativa
φ: razón de equivalencia aire combustible
ΔH: entalpias de formación de un compuesto
Å: Angstroms 10⁻¹⁰ metros

Apéndice B

EESPECIFICACIONES DEL BACHARACH 300 NSX

GENERALES:

Dimensiones estuche - 45.7 x 35.6 x 20.3 cm

Sonda - 29.2 cm x 1/8 pulg.

Manguera - 6.7 m

Peso: 6.8 kg

Materiales: cubierta gris medio de HPDE; interruptores en membrana de policarbonato; sonda de acero inoxidable.

Alimentación: 120 / 240 VAC, 50 / 60 Hz

Intervalo de calibración: 60 segundos

Condiciones de almacenamiento: -20 a 50 °C, humedad relativa de 0 a 100%

Condiciones de operación: de 0 a 40 °C, humedad relativa de 0 a 99%, sin condensación.

Límites de tiempo de exposición de la sonda: 38 - 538 °C 1 minuto limitado, 538 - 649 °C 30 minutos por exposición, de 649 a 760 °C 10 minutos por exposición.

PRECISIÓN (20 °C, 45% de humedad relativa)

Temperatura: $\pm 1\%$ a escala completa

Oxígeno: $\pm 0.6\%$ O₂

Monóxido de carbono: $\pm 10\%$ de la lectura ó $10 \pm$ ppm, el que resulte mayor.

FUNCIONES

Mediciones directas y lecturas

- Temperatura hasta 760 ° C

- Nivel de monóxido de carbono: 0-3900 ppm en el rango de 0 a 40 ° C, 0-4000 ppm a 22 ° C

- Nivel de oxígeno de 0.1 hasta por lo menos 23.5 %

- Salida del sensor de oxígeno en milivolts
Cálculos y lecturas

- Eficiencia de la combustión: 1 a 99.9 %

- Pérdidas: 1 al 99.9 %
- Nivel de bióxido de carbono: 1 a 20 %
- Exceso de aire: 1 a 250 %

Lecturas adicionales.

- Combustible seleccionado:
 - NGAS.- gas natural
 - OIL2.- combustible de petróleo #2
 - OIL6.- combustible de petróleo #6
 - LPG.- propáno líquido
 - COAL.- carbón
 - WOOD.- madera (17 % de humedad)
 - BAGA.- bagazo

- Errores o alarmas del analizador:
 - OK.- reporte de no- error o alarmas
 - W*CO.- alarma del canal de CO
 - E*O₂.- error en el canal de oxígeno
 - E*TC.- error en el canal de termocople
 - E*AM.- error en el canal de la temperatura ambiente
 - OR/A.- sensor de temperatura ambiente fuera de rango
 - OR/T.- termocople fuera de rango
 - OR/C.- sensor de CO fuera de rango
 - OR/O.- sensor de O₂ fuera de rango

Apéndice B.1**ESPECIFICACIONES DEL COMPLEMENTO PARA LA MEDICIÓN DE NO_x
Y SO₂ DEL BACHARACH 300 NSX.****Precisión de otros gases.**

NO_x - $\pm 5\%$ de la lectura o ± 10 ppm, la que resulte mayor

SO₂ - $\pm 5\%$ de la lectura o ± 10 ppm, lo que resulte mayor

Mensajes de alarmas, fallas y errores.

LOW BATT baterías de la polarización del sensor de NO_x bajas

BATT FAIL baterías muertas de la polarización del sensor de NO_x

W*NO sensor de NO_x fuera de calibración

W*SO sensor de SO₂ fuera de calibración

E*NO falla del sensor de NO_x

E*SO falla del sensor de SO₂

**** batería del módulo del reloj muerta

Apéndice C**ESPECIFICACIONES DEL MOTOR**

Marca: Ford.

Número de cilindros: 8 en v

Carrera: 3 pulg (76.2 mm)

Diámetro: 4 pulg (101.6 mm)

Desplazamiento en pulg³: 302 (4.942 lt)

Potencia HP: 130 (3600 rpm)

Relación de compresión: 8.4

Apéndice D.

ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO KAL.

Mediciones:

%CO (0.00 a 9.99 %)

% CO₂ (0.0 a 20 %)

ppm HC (0 a 1999 ppm)

% O₂ (0.0 a 25 %)

Apéndice E.

ANÁLISIS DIMENSIONAL.

Básicamente, el análisis dimensional es un método que permite reducir el número y complejidad de las variables que intervienen en la descripción de un fenómeno físico dado, con ayuda de una serie de técnicas. Si un fenómeno depende de n variables dimensionales, el análisis dimensional reduce el problema a solo k variables dimensionales, donde la reducción es $n - k = 1, 2, 3,$ o 4 , dependiendo de la complejidad del problema.

Generalmente $n - k$ es igual al número de dimensiones independientes (a veces llamadas dimensiones básicas o primarias) que aparecen en el problema. En mecánica las cuatro dimensiones básicas se toman generalmente como la masa M , la longitud L , el tiempo T y la temperatura θ . Algunas veces se utiliza el sistema FLT θ , con la fuerza F reemplazando a la masa.

Dado que el objetivo del análisis dimensional es reducir variables y agruparlas en forma dimensional ofrece varias ventajas la primera es un enorme ahorro de tiempo y dinero. Un segundo aspecto favorable del análisis dimensional consiste en que nos ayuda a pensar y planificar un experimento o teoría. Sugiere formas adimensionales de las ecuaciones antes de gastar tiempo y dinero para encontrar las soluciones con ordenador. Sugiere las variables que deben descartarse, algunas veces se pueden rechazar variables o grupos de variables, mediante el análisis dimensional, haciendo algunos ensayos que muestran que son poco importantes en la experimentación. Finalmente, el análisis dimensional da a menudo gran información sobre las relaciones físicas que estamos intentando estudiar.

Una tercera ventaja del análisis dimensional es que proporciona las leyes de escala que pueden convertir los datos obtenidos sobre un pequeño modelo en información para el diseño de un prototipo grande.

Teorema Pi

E. Buckingham en 1914 dio un procedimiento denominado teorema Pi de Buckingham. El término Pi proviene de la notación matemática π , que significa un producto de variables. Los grupos adimensionales encontrados con el teorema son productos de potencia denominados $\pi_1, \pi_2, \pi_3,$ etc. El método nos permite determinar los parámetros sin necesidad de utilizar los exponentes libres.

La primera parte del teorema Pi explica

Si un proceso físico satisface el principio de homogeneidad dimensional (que todas las variables involucradas contengan una misma dimensión) y relaciona n variables dimensionales, se puede describir esto mediante una relación entre solo k variables adimensionales. La reducción $n - k$ es igual al máximo número de variables que no pueden formar un grupo adimensional entre ellas y es siempre menor o igual que el número de dimensiones que describen estas variables.

La segunda parte de este teorema explica como encontrar los parámetros dimensionales

Para encontrar la reducción j , se selecciona j variables que no puedan formar un parámetro adimensional entre ellas. Cada parámetro adimensional deseado estará formado por el producto de potencias de estas j variables con una variable adicional a la que se le asigna un exponente conveniente no nulo.

Todos los grupos adimensionales así determinados son independientes.

Con objeto de aclarar lo dicho, supongamos que el proceso establece una relación entre cinco variables

$$v_1 = f(v_2, v_3, v_4, v_5)$$

supongamos que hay tres dimensiones (MLT) y después de una inspección adecuada encontramos que j es igual a tres entonces, $k = 5 - 3 = 2$, y por tanto habrá dos grupos adimensionales, si elegimos tres variables por ejemplo v_2, v_3 y v_4 , que no puedan formar un grupo adimensional, según esto los dos grupos adimensionales estarán formados por esas tres variables más una variable adicional distinta para cada uno, v_1 y v_5 , respectivamente

$$\pi_1 = v_2^a v_3^b v_4^c v_1 = M^d L^e T^f \quad \pi_2 = v_2^g v_3^h v_4^i v_5 = M^j L^k T^l$$

Hemos escogido, arbitrariamente, el exponente para cada unidad para v_1 y v_5 . Agrupando los exponentes de las distintas dimensiones e igualándolos a cero, el teorema π_i garantiza un valor único de a, b y c para cada grupo dimensional. Además son independientes porque v_1 solo aparece en π_1 y v_5 solo en π_2 . Este es un procedimiento claro y sistemático una vez que uno se ha acostumbrado al mismo hay una forma de reducir todo lo dicho anteriormente en seis pasos y son los siguientes

- 1 Hacer una lista de las n variables relacionadas en el problema. Si se omite alguna variable importante, fallará el análisis dimensional.
- 2 Escribir las dimensiones de cada variable de acuerdo con el sistema utilizado MLT⁰ o FLT⁰.
- 3 Determinación de j . Elija inicialmente j igual al número de dimensiones diferentes que aparecen en el problema y busque j variables que no puedan formar un grupo adimensional. Si no lo encuentra, reduzca j en una unidad y busquelas de nuevo.
- 4 Seleccione un grupo de j variables que no puedan formar un grupo adimensional, tratando de que le parezcan satisfactorias, y de ser posible que tengan bastante generalidad, porque aparecerán en la mayoría de los grupos adimensionales.
- 5 Añada una variable adicional a sus j variables y forme un producto de potencias. Determine algebraicamente los exponentes que hacen al producto adimensional. Intente disponerlo de forma que las variables dependientes aparezcan en el numerador de modo que su representación gráfica sea más sencilla. Repita esto sucesivamente, con una variable nueva cada vez y encontrará todos los $n - j + k$ grupos adimensionales buscados.
- 6 Escriba la función adimensional resultante y compruebe que todos los grupos son realmente adimensionales.