

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA

“EVALUACION DEL USO DEL CONVERTIDOR CATALITICO DE TRES VIAS EN MOTORES ANTERIORES A 1985”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA
P R E S E N T A :
LUIS MARTINEZ MENDOZA



DIRECTOR DE TESIS: M. I. ESTEBAN BARRIOS BONILLA

CIUDAD UNIVERSITARIA

1999

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

273572



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.

PAGINACIOMI

DISCONTINUA

ESTA TESIS

LA DEDICO A:

MIS PADRES, MI ORIGEN

MIS HERMANOS, MI SOPORTE

MIS MAESTROS, MI GUIA

A.B.S., MI AMOR

LA OFREZCO A TODOS
DESDE LO MAS
HONDO DEL
ALMA.

A G R A D E C I M I E N T O S .

DOY LAS MAS SINCERAS GRACIAS:

- ❖ AL DR. FRANCISCO SOLORIO ORDAZ, JEFE DEL DEPARTAMENTO DE TERMOENERGIA Y MEJORAMIENTO AMBIENTAL DE LA F.I. DE LA U.N.A.M.,
POR LAS FACILIDADES PARA DESARROLLAR ESTE PROYECTO

- ❖ AL JEFE Y PERSONAL DEL LABORATORIO DE MAQUINAS TERMICAS DE LA F.I. DE LA U.N.A.M.,
POR SU DISPOSICION, APOYO Y SERVICIO PARA LA REALIZACION DE LOS EXPERIMENTOS DE ESTA TESIS.

- ❖ AL ING RICARDO ORTIZ QUINTERO,
POR SU APOYO Y CONSEJO EN LA REALIZACION DE LAS PRUEBAS

- ❖ AL M I. ESTEBAN BARRIOS BONILLA, ESPECIALMENTE,
POR LA DIRECCION DE ESTE TRABAJO.

- ❖ A TODOS AQUELLAS PERSONAS QUE TUVIERON PARTICIPACION PRACTICA Y MOTIVACIONAL.

INDICE

INDICE 1

INTRODUCCION 2

OBJETIVOS 3

CAPITULO 1. EFECTOS Y CONTROL DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES

 1.1 Efectos de los contaminantes de motor de automóvil en la salud 4

 1.2 Soluciones para el control de los contaminantes 7

CAPITULO 2. ANTECEDENTES DEL CONVERTIDOR CATALITICO

 2.1 Historia del convertidor catalítico 12

 2.2 El convertidor catalítico actual 13

 2.3 Antecedentes del convertidor catalítico estudiado 15

CAPITULO 3. PROCESO DE COMBUSTION Y CATALISIS.

 3.1 Ciclo Otto 16

 3.2 Combustión estequiométrica 17

 3.3 Combustibles 18

 3.4 Catálisis 24

CAPITULO 4. PRODUCTOS DE LA COMBUSTION

 4.1 Formación de contaminantes 29

 4.2 Formación de óxidos de nitrógeno, NOx 30

 4.3 Formación de monóxido de carbono, CO 31

 4.4 Formación de Hidrocarburos No Quemados(HC) 31

CAPITULO 5. CONVERTIDOR CATALITICO

 5.1 Regulación de emisiones 34

 5.2 Convertidor catalítico de 3 vías, CCTV 35

 5.3 Durabilidad del catalizador 35

 5.4 Materiales catalizadores comunes 36

 5.5 Alternativas al catalizador de rodio 37

 5.6 El papel del metal soporte en el CCTV 38

 5.7 Avances en el soporte catalítico 39

 5.8 Convertidor monolítico 42

CAPITULO 6. EXPERIMENTACION

 6.1 Sistemas y variables de experimentación 44

 6.2 Procedimientos de experimentación 45

 6.3 Pruebas 47

CAPITULO 7. ANALISIS DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

 7.1 Tablas de resultados 51

 7.2 Gráficas y Análisis de resultados 55

 7.3 Conclusiones 60

APENDICE A CURVAS DE DESTILACION PARA LOS COMBUSTIBLES 61

APENDICE B. METODOS PARA DETERMINAR LA RAZON AIRE-COMBUSTIBLE 62

APENDICE C. DEFINICIONES UTILES Y GLOSARIO 63

BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA 65

INTRODUCCION.

Una de las principales preocupaciones mundiales es la contaminación ambiental por desechos sólidos y líquidos, por la producción de ruido, y por las emisiones de gases contaminantes

Las emisiones de gases contaminantes aumentan *considerablemente con la Revolución Industrial del siglo XIX*, y son hoy una de las principales causas del deterioro de la salud en las grandes ciudades. Por su tamaño, son sustancias inhalables y de gran penetración en el sistema respiratorio, una vez dentro de él no hay forma de sacar esas sustancias y poco a poco van afectando al tejido pulmonar. Afectan a los alvéolos pulmonares, provocan enfisema y agravan los problemas cardiovasculares.

La reducción de la visibilidad es uno de los efectos más comunes de la contaminación del aire por la presencia de partículas suspendidas. En concentraciones elevadas, las partículas suspendidas pueden provocar enfermedades respiratorias, cáncer del pulmón y, como ocurrió en Londres en la década del '50, la muerte prematura. Están constituidas por una gran variedad de sustancias de origen biológico—restos orgánicos, esporas, virus— y/o natural, principalmente de suelos, pero la quema de combustibles fósiles representa el proceso más relevante en la emisión de este tipo de partículas.

Se ha estudiado ampliamente el importante papel de las emisiones de gases contaminantes producidos por el uso de los motores de combustión interna—MCI, Otto y Diesel— *principalmente, como hidrocarburos, óxidos de carbono, y óxidos de nitrógeno*. El monto de estas emisiones a la atmósfera aumentó notoriamente en los últimos años, tanto por el combustible usado como por las condiciones de operación de la máquina: "los MCI aportaron entre 75 y 80% de los gases y humos tóxicos, que han reducido, desde 1970 a la fecha, la visibilidad en el Valle de México desde 12 kilómetros a tan sólo 3, y la intensidad de la luz sufre una pérdida anual del 5%" [24].

Cuando se quema completamente, la gasolina produce CO_2 que se adiciona a la atmósfera. El efecto del CO_2 adicional en el ambiente global no se conoce, pero la cantidad de emisiones por la quema de combustibles fósiles pueden causar el movimiento del sistema a un equilibrio nuevo. Aún si las investigaciones actuales doblan la eficiencia del motor encendido *por chispa—MECH—, en combinación con la reducción de HC, CO, NO_x , SO_x , y partículas*, la cantidad de CO_2 del uso de combustibles fósiles puede causar el calentamiento global [40,41]

Sobre la premisa que en el futuro próximo los MCI continuarán jugando el papel principal en proporcionar potencia a los autos, la demanda para el progreso de tecnologías que eliminen las emisiones contaminantes se ubican en 2 grandes campos, 1) tecnologías que inhiban la formación de *contaminantes en el cilindro*; 2) tecnologías de conversión de contaminantes en el escape, tales como los convertidores catalíticos.

El convertidor catalítico de tres vías se ha convertido, por sus características físicas y por su operación química, en "la única tecnología disponible que satisface los estándares más exigentes de la regulación de emisiones" y su uso en los automotores se ha vuelto obligatorio siempre que se torna grave el problema de la contaminación del aire. Este dispositivo "anticontaminante" nació hace casi 30 años, y desde entonces ha evolucionado hasta constituirse en una pieza fundamental, ecológicamente hablando, del motor de combustión interna. En vista de ello, las investigaciones para lograr el funcionamiento óptimo del motor conllevan trabajos paralelos para lograr la optimización del comportamiento del convertidor.

Actualmente se incursiona en el estudio y experimentación de materiales catalíticos, que sean eficientes, durables y baratos, como las zeolitas

Este trabajo compila los elementos necesarios para aproximar a la comprensión del convertidor catalítico. Aborda asimismo enfoques de los materiales catalizadores más novedosos. En su parte práctica, se destaca la operación eficiente para la remoción de los contaminantes.

OBJETIVOS.

1. Caracterizar el funcionamiento del convertidor catalítico de tres vías adaptado al motor a gasolina Ford V8, del laboratorio de máquinas térmicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, determinando su *eficiencia* y *funcionalidad* para las condiciones de operación elegidas
2. Analizar el funcionamiento de un convertidor instalado en un motor con aspiración natural tipo carburado.
3. Comparar el funcionamiento del convertidor catalítico para operación con gas L. P. y con gasolina.

CAPITULO I. EFECTOS Y CONTROL DE LAS EMISIONES CONTAMINANTES.

Las características de composición de los contaminantes debidos al tráfico rodante abarcan una gama tan amplia, que afecta a toda la población, lo grave es que algunos pueden acumularse en el cuerpo humano {FIG. 1}, en ausencia de los periodos libres de exposición requeridos para que los elimine por sí mismo

Los contaminantes provienen de las emisiones, las dispersiones, a causa de las configuraciones locales o por las condiciones de tiempo adversas. *Esto debe tomarse en cuenta en la evaluación de los efectos en la salud del uso de los motores, así como la diferencia entre los efectos de los contaminantes dispersos en un ambiente global, y los efectos en un ambiente industrial.*

En la forma de gas, los contaminantes se dispersan muy rápido y la exposición a ellos disminuye con la distancia desde el escape del auto; los conductores resultan ser los más expuestos a las emisiones, seguidos por los peatones. En la forma de partículas, los contaminantes se asientan muy rápido y los niveles atmosféricos bajan igualmente, debido al movimiento constante de los autos. A pesar de ello, las partículas llegan al agua, al aire, a la tierra y a los alimentos [3]

1.1 EFECTOS DE LOS CONTAMINANTES DE MOTOR DE AUTOMOVIL EN LA SALUD.

Un motor de auto que consuma 1000 litros de combustible puede producir 290 Kg de monóxido de carbono, 33 de hidrocarburos no quemados, 11 de óxidos de nitrógeno y 1 de dióxido de azufre [12]. El escape contiene 12% de CO_2 y H_2O , 100-2000 ppm de NO , 20 ppm de SO_2 , 1-5% de O_2 , 0.2-5% de CO , 1000-6000 ppm C_1 de HC , y algo de fósforo[7] Su efecto en la salud es el siguiente

MONOXIDO DE CARBONO (CO).

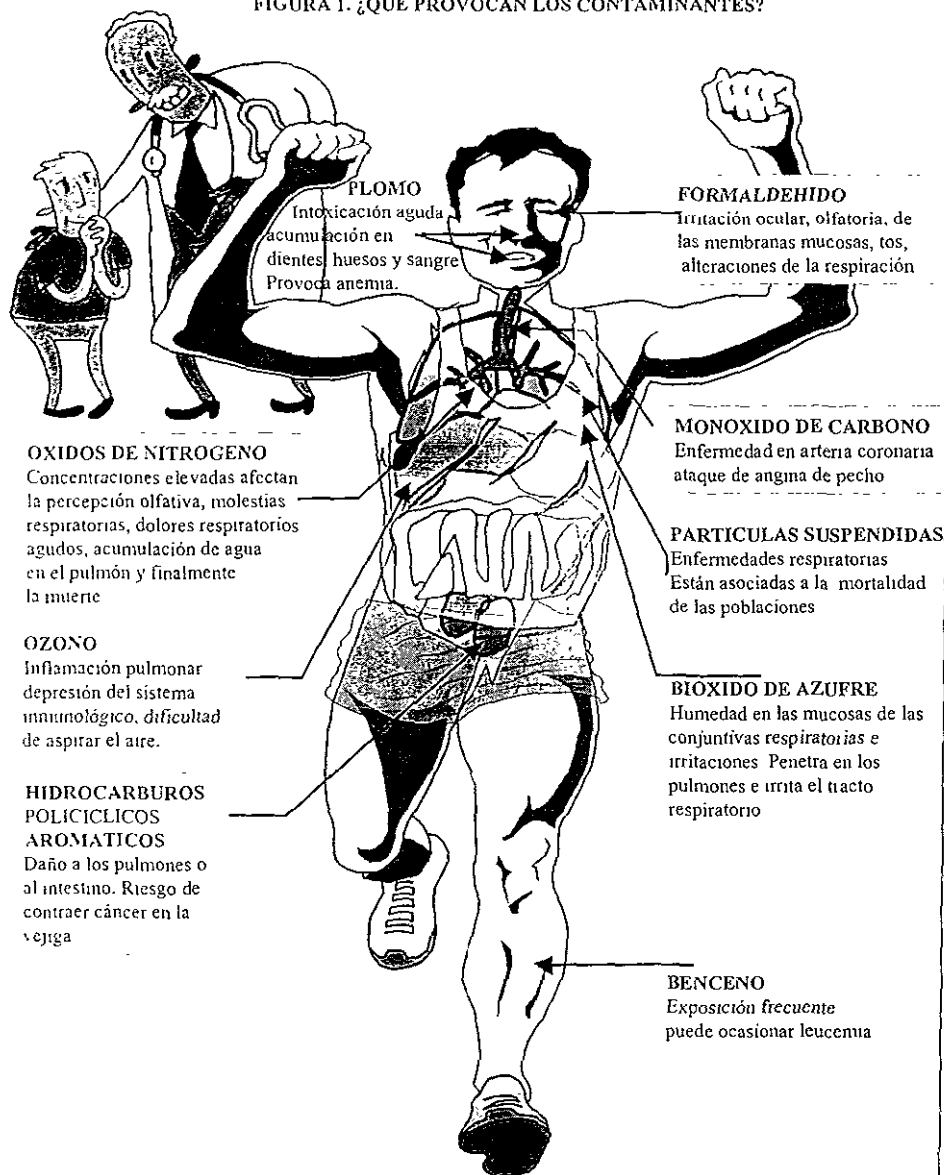
El CO es el contaminante más distribuido y común, se origina por la combustión incompleta de compuestos carbonosos en los autos. Es un gas muy tóxico y mortal en altas concentraciones, absorbido exclusivamente por los pulmones. Los efectos tóxicos del CO son el resultado de su reacción con hemoproteínas; con la hemoglobina forma carboxihemoglobina, la cual reduce la capacidad de la sangre para transportar oxígeno[12] El CO reemplaza al oxígeno en la hemoglobina, por su afinidad 250 veces mayor, inhibe la respiración y provoca riesgo de enfermedades en la arteria coronaria, cuyo deterioro atrae el peligro de un ataque de angina de pecho [2].

Un balance permanente entre el CO de la atmósfera y el CO de la sangre muestra su acumulación en el cuerpo. En la sangre, las concentraciones de CO varían con su cantidad en la atmósfera, la duración de la exposición y la ventilación pulmonar [3] El CO se rechaza completamente en la espiración del aire si la concentración atmosférica es nula. En algunas áreas muy pobladas y escasa ventilación pueden persistir 50-100 partes por millón (ppm) de CO por hora, siendo 30 ppm en promedio para un conductor y 80 ppm en tráfico pesado.

Las consecuencias de la hipoxia (reducción en el transporte de oxígeno a los tejidos) pueden clasificarse para:

1. Altas concentraciones de CO, más de 50 ppm, por varias horas: jaqueca, anemia, náusea.
2. Bajas concentraciones: ataques de hipoxia en individuos con arteriopatía isquémica (no pueden compensar la reducción del transporte de oxígeno incrementando el flujo de aire), que pueden ser coronarios o cerebrales. Un nivel crítico, establecido por la Organización Mundial de la Salud, de 2.5% carboxihemoglobina para este tipo de ataque, corresponde a una larga exposición a concentraciones de CO de 13 ppm.
3. Bajas concentraciones: aceleran el envejecimiento de las arterias por formación de quistes sebáceos.

FIGURA 1. ¿QUE PROVOCAN LOS CONTAMINANTES?



FUENTE[2]: PONCE, MANUEL Y CHAVARRIA, ROSA MARIA "DAÑAN LA SALUD PARTICULAS SUSPENDIDAS". NUESTRA CIUDAD. "EL UNIVERSAL", MEXICO. 16 DE MAYO DE 1998, PAG. 5

OXIDOS DE NITRÓGENO (NO_x) V

Los NO_x son productos de la combustión a muy altas temperaturas. Las principales fuentes de emisión son los MCI de las plantas de energía eléctrica y los automotores. De los NO_x producidos solo se emiten a la atmósfera en forma considerable el óxido y el bióxido de nitrógeno, NO y NO₂.

El NO en concentraciones ambientales no representa peligro para la salud, pero el NO₂ sí. El NO tiende a oxidarse a NO₂, quien en concentraciones mayores a 100 ppm es letal para los animales y decisivo en el desarrollo de enfermedades pulmonares crónicas en el hombre[12]. Las concentraciones elevadas de NO_x causan problemas de percepción olfativa, molestias respiratorias, dolores respiratorios agudos, *acumulación de agua en los pulmones*, e incluso la muerte[2].

Bajo la acción del sol, el NO₂ se disocia a NO y O atómico, quien puede formar ozono. Los NO_x junto con la niebla fotooxidante actúan como agentes irritantes de los pulmones, favorecen las infecciones pulmonares y la inducción de alergias respiratorias. Un estudio en gente sana revela promedios de NO de 0.05 ppm/día, máximo[3].

HIDROCARBUROS (HC).

Más del 60% de los 32 millones de toneladas anuales de HC proviene de los MCI de los autos[12]. Los HC representan combustible no quemado, resultado de la evaporación o de la combustión incompleta. En concentraciones normales no son tóxicos, pero tienen un papel importante en la formación de smog fotoquímico. Los HC contribuyen a la contaminación fotoquímica del aire no por su exposición a la luz solar, sino por reaccionar con átomos y moléculas excitadas de oxígeno y algunos radicales libres(NO₂) generados por la acción del sol sobre otros componentes de la atmósfera.

Los HC pueden dañar a los pulmones o al intestino y aumentan el riesgo de contraer cáncer en la vejiga[2], por su acción mutagénica y cancerígena. El producto más dañino es el benceno y sus homólogos, así como los HC policíclicos aromáticos. La máxima cantidad de benceno que puede inhalarse es de 12-16 mg, correspondiendo a la máxima concentración aceptable de 0.15 µg/cm³; se ha comprobado que las exposiciones frecuentes pueden producir leucemia. Aun así, no se establecen límites en virtud de que es la interacción química, entre varios factores, quien determina la peligrosidad de las emisiones[3].

ALDEHIDOS

Bajo ciertas condiciones atmosféricas, los HC forman derivados que son peligrosos; como los aldehídos formaldehído y acroleína, que irritan al tracto respiratorio y a los ojos. Su contenido en el escape aumenta la concentración atmosférica cerca del límite establecido (0.1 ppm). El formaldehído ocasiona tos, alteraciones en la respiración e irritaciones oculares, olfatorias y de las membranas mucosas[3]. Las dosis no fatales producen lacrimación, estornudos, tos, sofocamiento, taquicardia, cefalea, debilidad y fluctuaciones de la temperatura corporal, pero las exposiciones repetidas producen irritación crónica de esos órganos y de la piel. La acroleína es más agresiva, sus vapores son altamente tóxicos e irritantes para las vías respiratorias, el contacto continuo con la piel puede producir dermatitis [12].

METALES PESADOS.

Es difícil señalar la contribución del motor a esta contaminación, ya que muchos metales son tóxicos: el cadmio, el níquel y el cromo son cancerígenos; el manganeso daña al sistema nervioso, pero no es detectable el efecto de alguno de ellos considerándolo separadamente[3].

PLOMO (Pb).

El Pb es capaz de originar intoxicación aguda o acumularse de manera crónica en los dientes, en los huesos o en la sangre, su primer efecto es la anemia[2]. El Pb de los aditivos contamina la atmósfera y al hombre, casi el 60% del plomo en el cuerpo proviene de los álcalis de plomo; pero llega a 80% en áreas donde el tráfico es un importante contribuyente.

El plomo interfiere con la síntesis de la fracción hem de la hemoglobina de la sangre, produciendo la enfermedad denominada saturnismo, que puede ser aguda o crónica[12] Sin embargo, este efecto no puede considerarse patológico en la ausencia de anemia El efecto más importante es la incidencia en el desarrollo cerebral de los niños (en términos de IQ) [3]

ALCOHOLES.

El etanol del combustible parcialmente alcoholizado no parece constituir riesgo a la salud; el metanol si es muy tóxico, puede penetrar la piel y los pulmones y acumularse en el cuerpo, el máximo aceptable es muy bajo (3 ppm) El metanol es oxidado a formaldehído y ácido fórmico, que son venenos letales; para bajos rangos de exposición irrita y daña al nervio óptico[3] Como el etanol es destruido por las mismas enzimas que atacan al metanol, la presencia del etanol puede inhibir la formación de ácido fórmico y ser un antídoto.

OXIDANTES FOTOQUIMICOS.

Los HC, NO_x y otros contaminantes, reaccionan por la acción de la luz solar y provocan los smogs oxidantes, uno de cuyos constituyentes más peligrosos es el ozono.

OZONO(O₃).

El ozono se encuentra localizado en la tropósfera, contenido a una parte por cada cien mil, detiene la radiación ultravioleta. En condiciones naturales, los destructores del ozono se hallan en el mismo sistema: hidrógeno y nitrógeno atmosféricos (radical hidróxilo, OH y NO), los cuales se encargan de mantener en equilibrio la cantidad de ozono estratosférico.

Hay actividades humanas que añaden considerables cantidades de catalizadores destructores de ozono, como compuestos nitrogenados debido a las aeronaves, las explosiones nucleares, el uso intensivo de fertilizantes nitrogenados, y la combustión del petróleo y gas. Por su parte, los clorofluorometanos, y otros productos como el tetracloruro de carbono y el cloroformo de metilo, son estables en la baja atmósfera, pero reaccionan fotoquímicamente en la estratosfera por efecto de la radiación ultravioleta, y se transforman para formar cloro libre, que es catalizador de ozono [12]

En la baja atmósfera, la exposición al ozono puede ser perjudicial para la salud humana, puede causar inflamación pulmonar, depresión del sistema inmunológico y dificultar la respiración del aire[2] Las personas expuestas a 0.5 ppm de ozono sufren irritación de las mucosas y disminución de la capacidad vital y reducción del volumen respiratorio [12]

BIOXIDO DE AZUFRE(SO₂).

El humo (smoke), el SO₂ y sus compuestos que forman nieblas (fog), se manifiestan en la atmósfera en forma de cortinas de humo y niebla que se conocen como *smog* Este fenómeno reduce la visibilidad ya que absorbe, dispersa y refleja la luz, llega a reducir hasta en un 50% la radiación solar[12]

El SO₂ puede producir humedad en las mucosas respiratorias e irritaciones; penetra en los pulmones y se convierte en un agente irritante del tracto respiratorio[3]; se considera peligroso para la salud cuando se sobrepasan las 0.04 ppm El SO₂ y el hollín (que contiene berilio, arsénico y molibdeno en suspensión), provocan mortalidad por bronquitis crónica y enfisema pulmonar. El número de muertes por bronquitis y cáncer pulmonar aumenta si el SO₂ se acompaña por 0.06 ppm de humo.

PARTICULAS SUSPENDIDAS

Contribuyen a aumentar la frecuencia de las enfermedades respiratorias, se ha demostrado que están asociadas a la mortalidad de las poblaciones[3]. Algunas son sumamente tóxicas, por ejemplo: fluoruros, berilio, plomo, amianto (asbesto), aunque no necesariamente en los niveles bajos de la atmósfera. La vía principal de acceso al cuerpo es el sistema respiratorio

Las partículas del escape diesel tienen forma de piñas de subpartículas redondas (diámetro 0.2 a 0.3 micrones, conocidas como cenósferas) formadas durante la combustión, con un núcleo de puro carbón. Penetran los pulmones y los alvéolos y casi 80% se retienen por tiempos indefinidos Sus efectos en la salud no son evaluados aún[3], pero se sabe que son cancerígenas.

1.2 SOLUCIONES PARA EL CONTROL DE LOS CONTAMINANTES.

La historia del control de las emisiones contaminantes inicia prácticamente en la década de los 70's[4], cuando se usan las variables de funcionamiento del motor para inhibir la formación de los humos representantes de una mala combustión. El estudio se centra en los niveles de los gases CO, HC y NOx. El primer paso se da en el auto modelo de 1966, donde se tienen altos niveles de emisiones (Tabla 1); pero es hasta 1970 cuando se logra reducir significativamente los niveles de esas emisiones, para lo cual se combina el retardo del encendido y el uso de un reactor térmico.

En 1974 se retoman las variables de funcionamiento de la máquina, ésta vez se elige la recirculación de los gases de escape y resulta benéfico por su eficacia. Un año más tarde se tiene al fin la oxidación catalítica, *doblemente* eficiente que la opción anterior en cuanto a CO y HC, pero no para la reducción de los NOx.

La disminución buscada de los niveles de emisión de NOx se da para 1977, cuando se combinan las soluciones de los modelos de 1974 y 1975, es decir, usando la oxidación catalítica con la recirculación del gas de escape.

El éxito del convertidor de 3 vías, que aparece en el modelo de 1980, radica en que ya no deja la mayor parte del trabajo de eliminación de contaminantes al motor, sino que siendo un sistema en sí mismo, él los convierte hasta los bajos niveles vistos. Inaugurando uno de los últimos avances, el modelo de 1981 marca el inicio de todas las investigaciones actuales, enfocadas al perfeccionamiento del convertidor de 3 vías y de los materiales de soporte catalizadores.

Tabla 1. CRONOLOGIA DE SOLUCIONES PARA EL CONTROL DE EMISIONES, [g/milla]

MODELO	CO	HC	NOx	SOLUCION
1966	87	88	3.6	Precontrol
1970	34	4.10	4.0	Retardado De Ignición, Reactor Térmico
1974	28	3.60	3.1	Recirculación De Gas De Escape
1975	15	1.50	3.1	Oxidación Catalítica
1977	15	1.50	2.0	Oxidación Catalítica Y Recirculación De Gas De Escape
1980	7	0.41	2.0	Mejorías A Oxidación Y Convertidor De 3 Vías
1981	7	0.41	1.0	Mejorías A Convertidor De 3 Vías Y Material De Soporte

Fuente[4] J. Fenton 1986 Cap II Performance and Combustion Pag. 356

En resumen, se pueden ubicar en 2 grandes campos de acción[5] las soluciones expuestas:

1. Tecnologías que inhiben la formación de contaminantes en el cilindro. Tienen que ver con el diseño del motor y el uso de dispositivos, materiales, dimensiones y geometrías. Algunos parámetros que se pueden modificar son, por ejemplo:
 - *Relación área-volumen (a/v) de la cámara de combustión.* Lo ideal es que la cámara de combustión sea compacta y tenga una relación a/v pequeña para reducir los HC sin quemar, y también el CO, dado que las temperaturas en la cámara de combustión son muy elevadas.
 - *Relación carrera-diámetro(L/d)* Las relaciones L/d elevadas reducen la emisión de contaminantes, pero la reducción de L/d ha sido una tendencia para conseguir elevados regímenes de rotación, disminución de la fricción y aumento de la potencia, aunque con ello se generen altas emisiones de HC.
 - *Relación de compresión(r).* Un aumento en la relación de compresión en el motor implica una disminución de los HC y del consumo específico del combustible, pero se aumenta la emisión de NOx[7].
 - *Ajuste del carburador.* En general, un ajuste del carburador para mezclas pobres y un pequeño avance del encendido bajan la emisión de HC en el escape. Pero si se empobrecce la mezcla más allá del ajuste específico del carburador, 16:1, se disminuyen la temperatura de combustión y el rendimiento del motor.

- *Encendido* Disminuyendo el avance del encendido da lugar a temperaturas de gases de escape más elevadas, produciendo mayor quemado de los HC y NOx, pero se disminuye el rendimiento del motor. Por su parte, el retraso en el encendido da lugar a una mayor transmisión de calor al refrigerante, demandando radiadores mayores
- *Aceleración* Con el fin de eliminar emisiones de HC durante el periodo de aceleración, se han desarrollado dispositivos para cortar el flujo de combustible, cuando se desacelera a partir de una velocidad elevada.
- *Reducción de la presión de vapor del combustible.* Esta opción es discutible porque se reducen las pérdidas directas de HC en forma de vapor; pero se necesita un mayor estrangulamiento para un arranque satisfactorio y periodos más largos de estrangulamiento para alcanzar la temperatura de régimen.

Existen otros parámetros que se pueden modificar, como el número de cilindros, pero presentan limitaciones prácticas, causando la reducción de la potencia específica del motor y un aumento en el consumo de combustible, desigualdad de operación del motor y complejidad en el mecanismo de las válvulas[6].

2 Tecnologías que efectúan la conversión de los contaminantes en el escape. Se basan en el uso de dispositivos en el sistema de escape del auto. La conversión de los gases que han dejado el cilindro puede ser térmica o catalítica.

- ⇒ *La oxidación térmica* de los HC y el CO en fase gas requiere una residencia de 50 ms y 600-700°C. Esta alta temperatura puede obtenerse retardando la chispa (con alguna baja en la eficiencia) y aislando los puertos del múltiple de escape [7], a su vez, el tiempo de residencia puede incrementarse por el aumento del volumen del múltiple de escape para formar un reactor térmico. Sin embargo, ésta opción tiene una aplicación limitada.
- ⇒ *La oxidación catalítica* de CO y HC puede lograrse en el escape a 250°C. La remoción se da en un amplio rango de temperaturas y puede lograrse con oxidación térmica; en cambio, para la reducción del NO se necesita un proceso catalítico. El proceso catalítico preferido es la reducción de NO por CO, HC o H₂ en el escape para producir N₂[7]; para remover a NO₂ se requieren 400°C y la remoción adicional del NO₂ producido. El uso de amoníaco para éste último fin no es práctico por las variaciones transitorias en NO que se originan en los motores encendidos por chispa (MECH).

Los dispositivos desarrollados para reducir las emisiones de contaminantes desde los gases de escape son: convertidores catalíticos, reactores térmicos y trampas o filtros[7].

- **CONVERTIDOR CATALITICO.** Consiste de un material catalítico activo en una cubierta de metal. El material se distribuye sobre una cama a la cual fluye el gas de escape, buscando que la transferencia de masa entre el gas y la superficie catalizadora sea cercana al 100%. Se identifican 2 configuraciones {FIG. 2}, una es el sistema monolítico, una estructura metálica tipo panel, en que entra el gas de escape. El material catalítico es metal noble, cubierto por una pared de alúmina porosa de 20 µm de espesor. La sección transversal del monolito consta de 30-60 celdas por cm², las cuales son cuadradas de 1x1 mm definidos por paredes porosas (0.15-0.30 mm). El baño catalítico o washcoat, 5-15% del peso del monolito, tiene una superficie de 100 a 200 cm²/g. En este convertidor el flujo es laminar. El otro diseño de convertidor usa una cama de pellets esféricos de cerámica (diámetro 3 mm). El metal catalítico se recubre de alúmina porosa para darle una pared de 250 µm. El material del pellet se selecciona por su resistencia a la abrasión y compresión. El flujo de gas es turbulento, mejorando con ello la transferencia de masa [7].

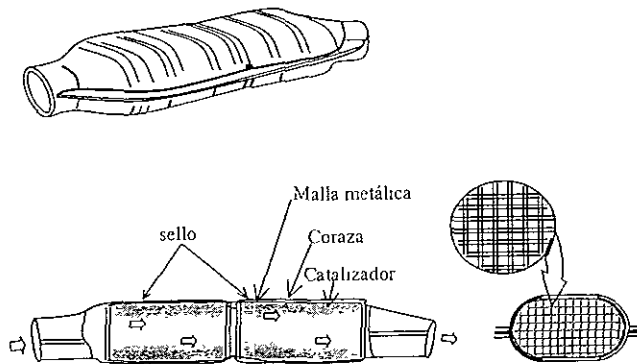


FIGURA 2a. Convertidor catalítico de control de emisiones de MCI, Diseño Monolítico

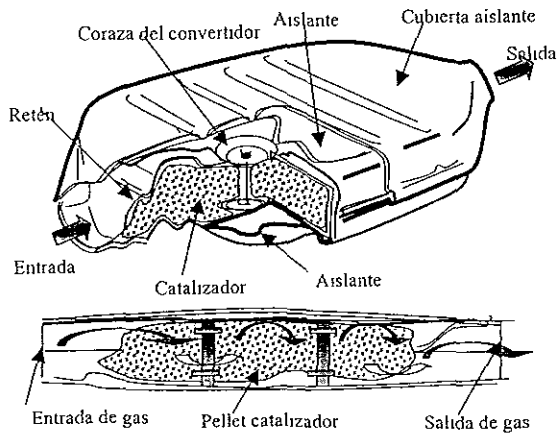


FIGURA 2b. Convertidor catalítico de control de emisiones de MCI, Diseño Pelletizado

FUENTE[7]- HEYWOOD, JOHN B. "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

- **OXIDACION CATALITICA.** Su función es oxidar CO y HC del gas de escape, casi la mitad de los HC emitidos por los MECH son componentes de combustible no quemado, siendo los HC saturados los más difíciles de oxidar por su alto peso molecular. Para oxidar HC y CO debe haber oxígeno suficiente, esto puede lograrse por una operación con mezclas pobres, o introduciendo aire al escape y usando los cambios de presión generados por el proceso de escape[7].

Como material catalítico se usa los metales nobles por su alta actividad para oxidar los HC. Son más resistentes a la temperatura y al azufre que los óxidos base. La mezcla de platino(Pt) y paladio(Pd) es la más usada. Para la oxidación del CO, de las olefinas y del metano es mejor el Pd; para los HC parafínicos es mejor el Pt. Las concentraciones en el catalizador tipo panel son de 1-2 g/dm³ del volumen del panel, con Pt/Pd=2 en un peso base.

Debido a que el comportamiento catalítico se manifiesta solamente por los átomos de la superficie, los metales se dispersan finamente en una base inerte, como Y-Al₂O₃, para evitar el contacto entre las partículas y el sinterizado.

La catalisis involucra la absorción de los reactivos en los sitios de alta actividad, seguidos por la reacción química y la desorción de los productos, por tanto, la degradación catalítica significa la desactivación de esos sitios por ataque catalítico y por el sinterizado. La sinterización se da por la exposición del catalizador a altas temperaturas, implica la migración y aglomeración de sitios y, por tanto, la reducción del área activa. En el estado estable, la sinterización tiene un efecto mínimo en la eficiencia de conversión, pero el ataque catalítico afecta al quemado y al funcionamiento, impidiendo la actividad catalítica.

Los venenos más importantes son el plomo (Pb) y el fósforo (S). El Pb puede contaminar desde el sistema de distribución, ya que 10-30% del Pb del combustible llega al catalizador y deprime la oxidación catalítica de los HC (especialmente saturados). La extensión del ataque depende de los elementos presentes, las cantidades absorbidas, la composición del catalizador y de las condiciones de operación (especialmente la temperatura).

La eficiencia de conversión de un catalizador es la relación de la proporción de masa removida del constituyente de interés y la razón del flujo de masa (m) del constituyente, para los HC se tiene:

$$\text{Eficiencia catalizador} = (m_{\text{HCem}} - m_{\text{HCsa}}) / m_{\text{HCem}} = 1 - (m_{\text{HCsa}} / m_{\text{HCem}})$$

Las eficiencias para CO y HC son buenas (>95%) {FIG. 3} a alta temperatura, debido a que el catalizador solo es efectivo cuando alcanza 250-300°C. De ahí que se haya definido la temperatura de light-off (LOT) como aquella en la que el catalizador llega al 50% de su efectividad.

Como el catalizador está frío en el arranque del motor, se enriquece la mezcla alimentada para lograr la combustión, pero esto produce evaporación y altas emisiones de HC y CO. Para bajar esas emisiones, el catalizador debe llevarse a su temperatura LOT lo más rápido posible (60 segundos) y la mezcla enriquecida debe permanecer en un mínimo.

La durabilidad del catalizador se afecta por la alta temperatura y el ataque catalítico, pues se puede degradar por un arranque frío y por quemado, pero también influye la durabilidad del motor. Alguna malfunción del motor puede exponer al catalizador a excesivas cantidades de combustible no quemado, o sobrecalentarlo severamente.

Los autos equipados con oxidación catalítica pueden emitir ácido sulfúrico(H₂SO₄), producido por la oxidación del azufre de la gasolina a SO₃ y la combinación de éste con agua. El SO₃ puede absorberse químicamente en la superficie catalizadora de alúmina, pero cuando se usa la cama de pellets pueden ocurrir grandes depósitos de SO₃ a 500°C. Sin embargo, la producción de SO₃ se limita cinéticamente por una baja temperatura y termodinámicamente por una alta temperatura. Como el Pd y el Rh producen menos SO₃ que el Pt, tienen buena actividad catalítica sobre los HC y el CO.

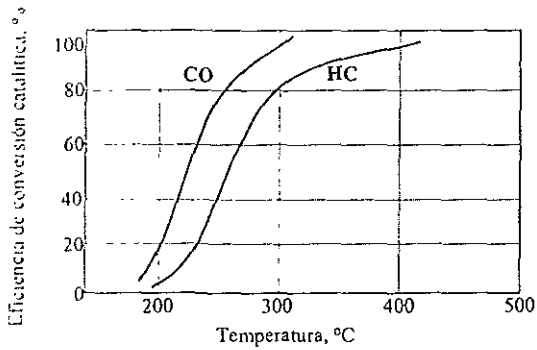


FIGURA 3. Eficiencia de conversión para CO y HC como una función de la temperatura para un convertidor catalítico de oxidación típico.

FUENTE[7]: HEYWOOD, JOHN B. "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

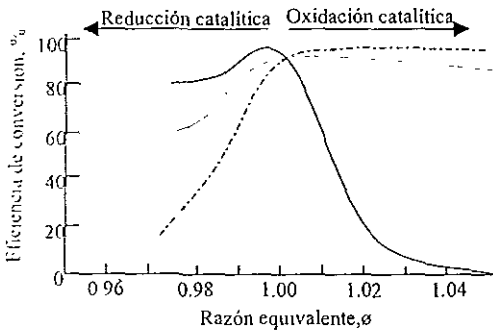


FIGURA 4a. Diagrama de selectividad de un catalizador de tres vías de aleación de platino

FUENTE[11] CHURCH M. L. "CATALYSTS in automobiles: a history" Junio/1989

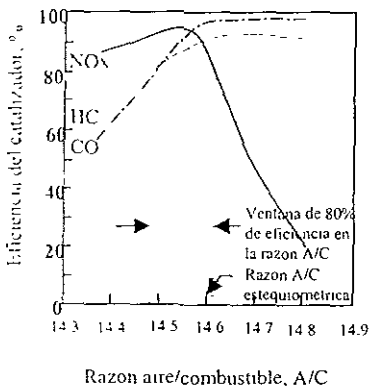


FIGURA 4b. Eficiencia de conversión de NO, CO y HC para un CTV como una función de la razón A/C del gas de escape

FUENTE[7]: HEYWOOD, JOHN B. "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

- CATALISIS DE NO. El NO se reduce usando CO, HC y H₂ en el escape (Tabla 2), donde la catálisis se favorece por la temperatura y puede efectuarse bajo condiciones ricas. Este sistema de reducción de NO, requiere ser seguido de una bomba de aire y una oxidación catalítica. Con las 2 camas se remueve NO, CO y HC, pero la operación rica, necesaria para reducir NO, provoca un alto consumo de combustible y restringe la catálisis del NO, porque produce NH₃ y N₂.

La reducción de NO por CO o H₂ puede completarse con un metal catalítico (CuO, NiO) a 350-600°C, pero esos materiales son desactivados por el azufre y muestran limitada estabilidad térmica en el escape de los autos

El Ru y el Rh producen mucho menos NH₃ que el Pd o el Pt bajo condiciones levemente ricas, pero el Ru forma óxidos volátiles de baja oxidación, resultando en su disminución en el soporte de alúmina.

TABLA 2 POSIBLES REACCIONES DE NO, EN CONDICIONES DE REDUCCION.

1	NO + CO	→ 1/2N ₂ + CO ₂
2	2NO + 5CO + 3H ₂ O	→ 2NH ₃ + 5CO ₂
3	2NO - CO	→ N ₂ O + CO ₂
4	NO + H ₂	→ 1/2N ₂ + H ₂ O
5	2NO + 5H ₂	→ 2NH ₃ + 2H ₂ O
6	2NO + H ₂	→ N ₂ O + H ₂ O

Fuente[7]. HEYWOOD, JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS"

- CONVERTIDOR CATALITICO DE TRES VIAS (CCTV) Es un dispositivo que se coloca en la salida del escape del motor para convertir catalíticamente a los HC, CO_x y NO_x; su principal ventaja es que los materiales catalíticos no se encuentran en la composición final de los gases. El CCTV consiste de un soporte monolito hecho de un material cerámico (como cordierita) Su sección transversal tiene 64 celdas/cm², definidas por paredes recubiertas por un baño catalítico(washcoat). El washcoat representa 20-30% del peso del catalizador, tiene un área de 80-100 m²/g El ingrediente principal es alúmina en fase γ, θ o δ, y puede tener estabilizadores, como los óxidos de los metales de las tierras raras.

El CCTV trabaja con una sola cama catalítica, es eficiente solo si el motor opera en una razón A/C (Aire Combustible) cercana a la estequiométrica. El rango de conversión eficiente (ventana) es muy angosto, 0.1 A/C para un catalizador con alto kilometraje {FIG. 4}, depende de la formulación del catalizador y de las condiciones de operación del motor.

Para "abrir" la ventana, se debe superar la capacidad de control de un carburador ordinario, sea por el uso de sofisticados carburadores y sistemas de inyección de combustible, o con un ciclo cerrado de control de la razón equivalente. En éste, un sensor de oxígeno situado en el escape, da una señal de ajuste al sistema de combustible para lograr la mezcla deseada de A/C Conforme el flujo de combustible varía, la razón equivalente oscila cíclicamente cerca del punto estequiométrico, "abriendo" la ventana, pero la máxima conversión en la mitad de la ventana se reduce cuando no hay fluctuaciones. Los efectos de las fluctuaciones dependen de la frecuencia; 0.5-1 hertz son los más efectivos y la ventana puede ampliarse a A/C=1.

Algunos de los beneficios de las fluctuaciones en A/C se logran sin el ciclo cerrado de control. Tal es el caso de los sistemas de ciclo abierto, que usan las variaciones de A/C en la operación normal del auto; pero, el catalizador debe ser hábil para reducir NO cuando existe un exceso de oxígeno (lugar pobre), y debe oxidar CO y HC cuando hay deficiencia (lugar rico). Además, para remover el NO, el catalizador debe reaccionar el CO, H₂ o HC con el NO mejor que con O₂.

Por otro lado, la conversión del NO, CO y HC en el CCTV operado con variaciones cíclicas en la razón equivalente, es mayor que la conversión basada en la sumatoria de valores del estado estable durante el ciclo. La habilidad del CCTV para sufrir reacciones de oxidación-reducción mejora un mínimo el funcionamiento, pero permite llamarlo almacenador de oxígeno, mismo que provee en la oxidación del CO y los HC

Los CCTV comerciales contienen platino y rodio (Pt/Rh varía de 2 a 17) con algo de Al_2O_3 , NiO y CeO_2 , soportados en alúmina. El Rh es el principal ingrediente para reducir el NO, es muy activo, mucho menos inhibido por el CO y los componentes del azufre y produce menos NH_3 que el Pt. Para la oxidación del CO y los HC se usa el Pt, tiene buena actividad en condiciones de estequiometría y de ligera pobreza. En el lugar rico, la ventana del CCTV se determina por la oxidación del CO y los HC, consumiendo todo el oxígeno presente en el escape.

- **REACTOR TERMICO.** Su función es promover el mezclado rápido de los gases calientes del escape con el aire inyectado en el puerto de escape, uniformando la temperatura y composición de los gases de escape, y llevandolos a una temperatura alta por tiempo suficiente para oxidar los HC y el CO; debe reducir las pérdidas de calor e incrementar el tiempo de residencia, y contar con baja inercia térmica para lograr un rápido quemado luego del arranque del motor.

Un Reactor Térmico (RT) {FIG. 5}, requiere de 600-700°C para la oxidación de HC y CO, temperaturas mucho mayores a las requeridas por un convertidor catalítico para el mismo fin. La efectividad del RT depende de su temperatura de operación, del exceso de O_2 , y de su volumen. Pero la temperatura de operación depende de la del gas de entrada, de las pérdidas de calor, y de la cantidad de HC, CO y H_2 quemados en el reactor. En consecuencia, el RT con gas de escape rico y aire secundario tiene una mejor reducción en las emisiones de HC y CO que el RT con gas de escape pobre.

Una limitación práctica de la efectividad del reactor operado con escape rico, es el mezclado del aire secundario y los gases de escape en el puerto de escape. En un sistema con bomba de aire secundario, la máxima oxidación en CO y HC ocurre con 10-20% de exceso de aire en la mezcla.

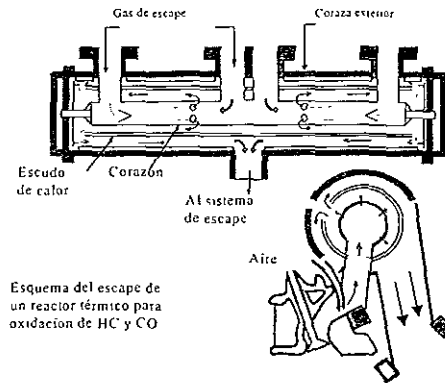


FIGURA 5 Esquema de escape de REACTOR TERMICO para oxidación de HC Y CO

FUENTE [7]. HEYWOOD JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

- **TRAMPAS DE PARTICULAS.** Es la tecnología de tratamiento de partículas que reduce substancialmente la emisión de partículas diesel. Consta de un filtro tolerante a la temperatura, que remueve las partículas materiales del gas de escape. Es difícil de aplicar [7] porque el filtro limpio aumenta la presión en el sistema de escape, y este incremento sube conforme el filtro colecta partículas. Además, bajo condiciones normales de operación, las partículas no pueden encender y oxidar, y una vez que la partícula encendió, el proceso de quemado debe ser cuidadosamente controlado para prevenir temperaturas excesivamente altas y el daño de la trampa de partículas.

CAPITULO II. ANTECEDENTES DEL CONVERTIDOR CATALITICO.

Antes que en los autos, los catalizadores se usaron en los procesos industriales, con un firme control de la temperatura y las impurezas. Esto se debió a que los requisitos eran más severos para los autos, con temperaturas de 200-1100°C y con un gas de alimentación con amplia variación en composición y que podía contener venenos como plomo, fósforo y azufre. También se debió a que las primeras reducciones fuertes de los estándares se lograron sin usar el Convertidor Catalítico (CC), ya fuera con calibraciones del motor, retardando la chispa o empobreciendo la mezcla aire-combustible. Solo se puso atención al CC cuando la compañía General Motors advirtió que otra calibración del motor implicaría un alto consumo de combustible.

En sus inicios, los convertidores catalíticos se usaron para el control del CO y los HC, y si bien el estándar de NO de 3.1 g/milla se logró con la recirculación del gas de escape (RGE), el Clean Air Act implementó esos dispositivos en autos de EUA en 1970. En los 10 años siguientes, se produjeron cerca de 150 millones de CC y son hoy ampliamente aceptados como el medio más práctico para cumplir con las regulaciones de las emisiones de escape [10]. Esta es su historia

2.1 HISTORIA DEL CONVERTIDOR CATALITICO.

El CCTV fue conceptualizado en 1968 y para 1971 se constituyó en la primera evidencia experimental de remoción selectiva del NO, en la presencia de oxígeno, para condiciones cercanas a estequiometría [9]

- El CC se usa desde 1974 para lograr los estándares de emisión de contaminantes [8]. En los 70's representó una tecnología nueva que impulsaron decisiones políticas y ambientales. El CC liberó al motor de calibraciones y mejoró la eficiencia del combustible, como mostró General Motors en su modelo de 1975
- El amplio uso del CC en 1975 se logró con dos inquietudes iniciales. Una residía en que la alta temperatura del escape pudiera causar fuego, pero se probó que eso solo era posible en el sistema de autos sin CC. La otra inquietud fue que el SO₂ del escape pudiera convertirse en ácido sulfúrico, pero se probó que los niveles ambientales de ácido sulfúrico, en el peor caso, simulaban una situación de exposición lejana, a niveles que se sabe producen efectos adversos a la salud [8].
- En 1978 la empresa "Volvo", en Inglaterra, implementó un CCTV en conjunción con un ciclo cerrado de inyección de combustible, controlado electrónicamente [9]. El sistema evolucionó en los siguientes 8 años, pero fue más importante que se logró entender el fenómeno químico en la superficie catalizadora. Por su parte, la General Motors comercializó el CCTV en California, EUA, usándolo en sus modelos '79 y '80. El programa de California promovió esta nueva tecnología para su introducción a todo EUA en 1981. Una oportunidad similar se propuso en Alemania y Austria para los autobuses [8].
- En 1985, como parte del control de emisiones, los autobuses incorporan el CC entre la máquina y el motor.
- Un factor que permitió el auge del CC fue la remoción del plomo de la gasolina, los beneficios obtenidos son [8]
 1. Eliminación de las emisiones de Pb, cuyas sales son una de las mayores fuentes de emisión de partículas.
 2. Reducción de las emisiones de HC no quemados, debido a que la oxidación adicional que ocurre en el sistema de escape baja la producción de HC no quemados en la cámara de combustión.
 3. Eliminación de los depósitos de sales de Pb, los cuales contienen la chispa potencial o alteran la calibración de los sistemas de Recirculación del Gas de Escape. RGE.
 4. Eliminación de los depósitos de Pb y los ácidos, reduciendo el mantenimiento a la bujía y al escape.

- Se usaron dos estructuras básicas de catalizadores[8], distinguidas por la configuración del soporte catalizador
 - 1 Pellets de alúmina de estabilidad térmica transicional, de 1/8" de diámetro
 - 2 Alúmina revestida sobre un monolito cerámico ($2Mg, 2Al_2O_3, 5SiO_2$), cordierita por lo común.
- El CC tipo pellet que diseñó la Ac Spark Plug Division Of GM asegura flujo uniforme, baja restricción, y mínimo movimiento del catalizador; debido a que el gas de escape se hace pasar por una cama catalizadora. El CC usado en el modelo 1975, con tamaño de 160 o 260 m^3 (2.6 o 4.3 litros), mostró alta durabilidad y resistencia a la temperatura y a la corrosión(al menor costo) por el uso de acero inoxidable en el casco y las partes internas. Más tarde, los fabricantes de pellets desarrollaron materiales más resistentes al calor.
- Las compañías 3M y Ford usaron un panel cerámico, consistente en papeles delgados conugados sobre sí mismos. Este producto monolítico no tuvo un gran inicio, como los pellets, pero parece ser el soporte catalizador preferido porque ofrece baja presión[11].
- General Motors desarrolló una caja que aprovecha las mejoras de los pellets de alta densidad[11]; consistente en un sustrato extruído tipo panel, basado en la baja expansión térmica del cordierita y su mejor resistencia al choque térmico. Los primeros sustratos[11] se desarrollaron en unidades de 400 celdas/ m^2 (62 celdas/ cm^2), dando gran área superficial y baja inercia térmica, lo que permitió adelgazar las paredes. Por su parte, Chrysler usó un sustrato de estructura triangular para aumentar la fuerza en la dirección longitudinal.
- Entre otros métodos que se han estudiado destaca el lightoff para el catalizador situado cerca del múltiple de escape [11].
- Los primeros intentos en usar un catalizador de base metálica son limitados, tal como las formulaciones minerales de hopcalite y pentóxido de vanadio. El rutenio se usó por sus buenas propiedades catalíticas, produce poca amonía en la reducción del NOx
- En pocas cantidades, los metales del grupo platino (MGP) mejoran mucho al catalizador de base metálica[11]. Así, con un catalizador de Rh -promovido a Pt- fabricado por Johnson Matthey[11], el Chrysler-Avenger fue el primer auto que logró la emisión estándar de EUA de 1975. Pero el primer catalizador de MGP usado fue de Pt o Pt/Pd, ayudado de una bomba de aire para proveer oxígeno que completara la oxidación de componentes en un escape rico.
- A mitad de los 70's el costo y la razón de minado del Pt y del Pd sugirieron su uso conjunto. Algunos fabricantes de Japón usaron el catalizador de Pd-solo[11]. El catalizador usado en los 80's fue un oxidador catalítico con Pt y Pd, mientras que el usado por General Motors contiene 0.05 onzas troy de metal noble por convertidor, con una relación de 5/2 Pt a Pd. Ahora, para reducir los costos de los MGP, las mayores inversiones se hacen con el Pd [11].

2.2 EL CONVERTIDOR CATALÍTICO ACTUAL

Los diseñadores de motores continúan mejorando la eficiencia del motor y el control del catalizado del gas de alimentación. Mejorando el control de combustible se produjo un catalizador que opera mejor cerca del punto estequiométrico, el CCTV. Este mejoró la economía del combustible y funcionamiento del auto y redujo con ello el consumo de potencia.

- Las investigaciones actuales implican estudios de interacciones entre los metales del grupo platino, MGP, y los promotores de base metálica. Estos se han usado para promover al catalizador de MGP[11], de modo similar a como hicieron los MGP con el catalizador de base metálica.
- La catálisis de oxidación simple la usaron muchas industrias automotrices y fue satisfactoria por años, pero la baja en la eficiencia y la rigidización de los estándares de emisiones, estimularon investigar otros medios de control de NO_x. El Pt y el Pd reducen NO_x pero con un alto monto de NH₃, quien es reoxidada a NO_x en la oxidación catalizadora[11]. Esto se solucionó manteniendo la razón A/C cerca de la estequiometría, y por el uso de un catalizador de reducción, de rodio.
- En los sistemas duales de convertidor, como Pt/Rh, se reducen los NO_x en un ambiente rico o estequiométrico sin producir NH₃. Los motores se hacen funcionar cerca del punto estequiométrico(A/C=14.6), se reducen los NO_x en el primer convertidor, entonces, se inyecta aire en el chorro de escape y los HC y CO son oxidados en el segundo convertidor.
- Los sensores de oxígeno ayudaron a lograr la mezcla ideal, consisten de una celda de concentración cuyo electrolito es circonio o titanio. Cuando el escape pasa de rico a pobre, el sensor mide el exceso de oxígeno en el escape y da la señal para controlar la razón A/C. Esto es difícil porque la temperatura y la presión son factores críticos, pero resultan en un buen manejo del combustible.
- La teoría del catalizador se centra en el "sitio activo"[11], punto en que el material catalizador cristaliza y las fuerzas electrónicas son óptimas para la reacción catalítica. Así por ejemplo, el CO y el O₂ son quimiosorbidos en el catalizador y pueden reaccionar rápidamente debido a su proximidad y orientación; la adsorción debilita la unión entre los átomos de la molécula de CO, debido a que parte de la energía es compartida con la superficie. Así, ocurre la adsorción de átomos de la molécula que están menos fuertemente unidos a ella y son más fácilmente atraídos a otros átomos tales como el oxígeno; La reacción entre el CO y el O₂ será fácil y rápida. Entonces, habiendo logrado los productos un estado de energía bajo, deben desorber a la misma temperatura, liberando el sitio activo para reacciones adicionales.
- Un veneno del catalizador, como el plomo y las impurezas de la gasolina, es un componente que absorbe fuertemente en un sitio activo sin posterior desorción y limita la reacción.
- El CO también es un veneno del catalizador, la razón es que las moléculas altamente polarizadas son más fuertemente adsorbidas por el metal catalizador, y que las menos polares son más fácilmente desorbidas. Como el CO es altamente polar y se maneja catalíticamente menos fácil que el CO₂, y como también es más polar que el oxígeno, en condiciones ricas tiende a cubrir las partes activas del catalizador, evitando que el oxígeno sea adsorbido y alterando la reacción.
Lo mismo puede decirse para los HC, que son difíciles de manejar catalíticamente; el metano por ejemplo, es esencialmente no-polar y es el más difícil de oxidar. También el acetileno presente en el escape es totalmente polar y puede ser fuertemente adsorbido y cubrir el sitio activo, interfiriendo con la reacción.
- Los materiales catalizadores usados dependen básicamente de la constitución de los contaminantes por convertir, y su concentración depende de la corriente y del volumen de gases contaminados a tratar. Actualmente se usan los MGP soportados, y los óxidos de metales de transición (Mn, Cu, Fe, Cr), adicionando ceniza para estabilizar el área superficial del washcoat, promover al MGP, almacenar oxígeno en la oscilación pobre-rica, y promover el cambio agua-vapor[11].

2.3 ANTECEDENTES DEL CONVERTIDOR CATALITICO ESTUDIADO

Las soluciones para el control de las emisiones de los motores de autos han logrado un dispositivo sumamente practico y eficiente (Tabla 1), el convertidor catalítico de tres vías, CCTV, funcionando también con una serie de varios proyectos importantes que conviene mencionar

- 1 Microbús eléctrico, desarrollado por el Instituto de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México [14]
- 2 Taxi cero contaminación, impulsado por aire comprimido, de origen francés [14].
- 3 Chevrolet Cavalier impulsado por gas natural y gasolina, desarrollado por General Motors [15]
- 4 Auto impulsado por hidrógeno, desarrollado por Mercedes Benz en Canadá [15].
- 5 Combustible parcialmente alcoholizado (etanol) [16]
- 6 Mejores combustibles. PEMEX PREMIUM y PEMEX MAGNA sin plomo y DIESEL SIN [16].
- 7 Combustible sustituto de la gasolina: gas L.P. [13].
- 8 Catalizador alternativo a los metales nobles: zeolita [6].

Dentro de éste ámbito se encuentra los antecedentes inmediatos de este trabajo, que exploran en los campos de oportunidad de reducción de contaminantes, ayudados por el convertidor catalítico:

Combustible sustituto de la gasolina, gas L.P. En este caso se inhibe la formación de contaminantes en el cilindro, pues se atiende al hecho conocido de que el gas es un hidrocarburo más fácilmente combustible que la gasolina, es decir, los productos resultantes de la combustión son mínimos y están dentro de los niveles permisibles de emisiones contaminantes. El estudio se ubica en el contexto de la política de "transporte limpio", que consiste en reemplazar los tanques de gasolina por tanques de gas en vehículos de reparto de mercancías y que ahora se ha extendido a los autos de transporte de personal. Un mejor combustible y un catalizador en el escape del auto resultaron en niveles de emisiones contaminantes acordes a los estándares internacionales. Como desventajas se cuentan que el combustible carente de plomo debe de ser capaz de lubricar los pistones mediante un diseño apropiado del motor y debe también evitar las explosiones del motor.

Catalizador sustituto del metal noble, zeolita. Aquí se enfoca la eficiencia del material catalizador luego de cierto tiempo de uso. Así es, el catalizador cuenta con una vida útil promedio de 5 años, pero luego de que es expuesto a los ambientes del escape del auto sufre deterioro por envenenamiento y por daño térmico. Por eso, en la búsqueda de materiales que resistan elevadas temperaturas y ataque de venenos como el plomo, el azufre, y el fósforo, se encontró a las arcillas, y dentro de éstas a la zeolita. Esta, tiene además un precio mucho más bajo que los metales nobles que se emplean como catalizadores

El comportamiento de la zeolita registra una buena conducta y abre la posibilidad de ahondar en el abaratamiento y eficiencia de los convertidores con los experimentos adecuados. Los catalizadores mayormente usados están preparados basándose en metales nobles o mezclas de platino y níquel soportados en una base de alúmina. Otros catalizadores de menor uso son las cromitas y el óxido de cobre, soportados también en alúmina.

En sí, para eliminar los contaminantes producto de la combustión (HC , CO_x , NO_x), se tienen una gran variedad de materiales catalíticos, mismos que son caros y difíciles de obtener, y no se tiene un material puro que pueda combatir los 3 contaminantes simultáneamente. Por ello se ha investigado en posibles sustitutos, y se encontró a las llamadas zeolitas. Este tipo de materiales se ha estado estudiando por ser de buena abundancia sobre el planeta, además de ser baratos. Por sus características es un buen candidato para suplir los materiales del catalizador.

CAPITULO III. PROCESO DE COMBUSTION Y CATALISIS

Las principales fuentes de energía para obtener trabajo son el carbón, el petróleo, el gas, las hidroeléctricas, el sol y, actualmente, la fisión atómica. En la transformación de la energía en trabajo, se libera energía química en forma de energía interna con una temperatura elevada. La transformación ocurre comúnmente en 2 formas:

- 1 Proceso de combustión interna, en donde los productos de reacción ejercen una fuerza sobre los pistones de un motor (motor de combustión interna) o álabes de una turbina. Los productos de la combustión son el fluido motor
- 2 Proceso de combustión externa, en los cuales la expansión de los productos de reacción a través de una tobera ejercen empuje en un motor a reacción (motor de combustión externa). Aquí, los productos de la combustión le transfieren calor a otro fluido, el cual se convierte en el elemento productor de trabajo[17].

La mayoría de los motores de combustión interna, MCI, usan el principio del émbolo reciprocante para transmitir fuerza a la flecha motriz mediante un mecanismo de biela-manivela. Como la carrera de potencia es solo una parte del ciclo, se usa un volante para obtener una rotación uniforme del cigüeñal. Se diferencian 4 pasos de la secuencia del proceso {FIG 6}:

- 1 Carrera de admisión. Se hace entrar la mezcla de aire y combustible
- 2 Carrera de compresión. Se comprime la mezcla y se elevan su temperatura y su presión.
- 3 Carrera de expansión. La ignición de la mezcla incrementa la temperatura y la presión de los gases.
- 4 Carrera de escape. Se realiza el barrido de los gases quemados

En el proceso se alcanzan 2 puntos de inmovilidad, que son los puntos muertos superior e inferior, PMS y PMI{FIG 7}, el PMS permite que la combustión sea prácticamente a volumen constante.

El comportamiento de los MCI lo describe el ciclo OTTO, suponiendo[17] que no hay intercambio de calor con el medio, no hay pérdidas por fricción en el fluido, las válvulas abren y cierran en los puntos muertos, y que se conoce la temperatura de admisión y la cantidad de gases en el espacio muerto.

3.1 CICLO OTTO

En el análisis del ciclo ideal de aire se eliminan los tiempos de admisión y escape del motor {0-1 y 1-0 de la FIG: 8a}. El aire se comprime adiabática y reversiblemente de 1 a 2. Durante el proceso de calentamiento a volumen constante de 2 a 3 se añade calor al aire. La expansión adiabática reversible ocurre de 3 a 4{FIG. 8b} y el aire se enfría de 4 a 1, retomando a las condiciones iniciales. Si el calor añadido de 2 a 3 es Q_{ent} y el calor cedido de 4 a 1 es Q_{sal} , se tiene, de acuerdo a [17],

$$Q_{ent} = nC_v(T_3 - T_2) \quad (1)$$

$$Q_{sal} = nC_v(T_4 - T_1) \quad (2)$$

De donde se obtiene el rendimiento térmico

$$\eta_t = (Q_{ent} - Q_{sal})/Q_{ent} = 1 - r^{1-k}$$

El rendimiento térmico depende sólo de la relación de compresión (r) y de las propiedades del fluido motor, reflejado por la constante de los gases, k . Se pueden agregar los siguientes resultados del análisis del MCI [17]:

- 1 Un aumento en la relación de compresión(r) genera un aumento en el rendimiento térmico, pero el incremento de éste disminuye cuando r aumenta. Por tanto, el rozamiento, el intercambio de calor, la disociación y otras pérdidas hacen que el rendimiento térmico alcance un valor máximo con r por encima de 10·1 y por debajo de 20·1, siendo $r=10$ o $r=12$ las más deseables
- 2 Con el aumento de la relación de compresión disminuye la fricción de los gases del espacio muerto y también la temperatura de la mezcla al final del proceso de admisión

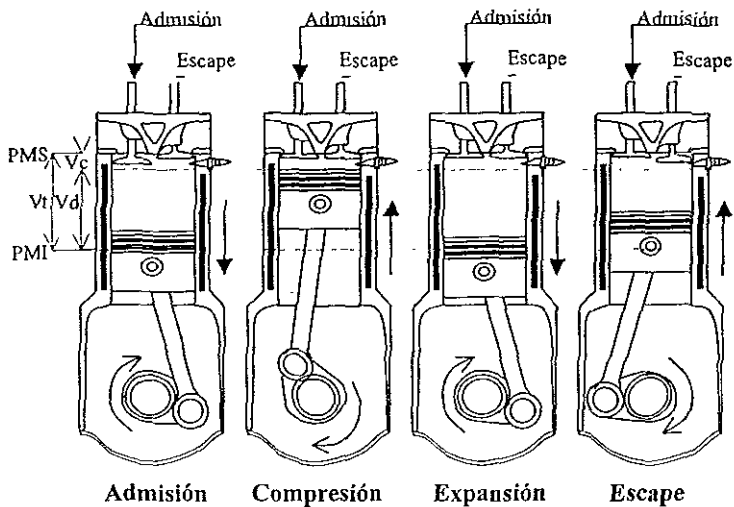


FIGURA 6. Las cuatro carreras de operación del ciclo del motor de combustión interna.

CARRERA DE ADMISION. Se abre la válvula de admisión, admitiéndose la carga de combustible y aire

La válvula de escape permanece cerrada durante la mayor parte de la carrera

CARRERA DE COMPRESION. Ambas válvulas cerradas. La mezcla aire-combustible es comprimida al subir el émbolo. La chispa enciende la mezcla cerca del final de la carrera.

CARRERA DE POTENCIA. Se quema la mezcla aire-combustible, aumentando la temperatura y la presión, la expansión de los gases de la combustión empuja el émbolo hacia abajo. Ambas válvulas cerradas. La válvula de escape se abre próxima al final de la carrera.

CARRERA DE ESCAPE. La válvula de escape se abre, los productos de la combustión se sacan del cilindro. La válvula de admisión se abre cerca del final de la carrera.

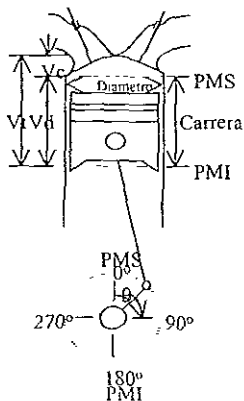


FIGURA 7. Geometría básica de un MCI reciprocante. Vc, Vd y Vt indican los volúmenes del claro, de desplazamiento y total

- 3 Al diluir la mezcla correcta con aire, combustible, gases de escape o gases del espacio muerto, se frena la elevación de temperatura en la combustión. Sin embargo, puesto que los calores específicos dependen de la temperatura, aumenta la temperatura y la presión por unidad de energía suministrada. Esto ocasiona áreas de trabajo más grandes en el diagrama p-V, por unidad de energía suministrada, y por ende, rendimientos más elevados. Cuando la dilución con aire aumenta, el rendimiento tiende a un límite; pero las relaciones A/C fuera del reducido límite de combustión no pueden ser quemadas, y en ese caso, el aire excedente se supone mezclado completamente con los productos de combustión, inmediatamente después de la reacción.
- 4 La carga aspirada y el trabajo realizado para una relación de compresión, dependen principalmente del desplazamiento del pistón. Para muy bajas relaciones de compresión, el área de trabajo y la PEMI son muy bajas. Relaciones de compresión más elevadas aumentan el área de trabajo y la PEMI. Así, la PEMI para una mezcla dada aumenta en proporción directa con el rendimiento térmico, si el rendimiento volumétrico permanece constante.
- 5 Rendimiento Volumétrico Es la relación entre el volumen de carga aspirada, en condiciones atmosféricas, y el desplazamiento del pistón. Para combustible líquido solo se considera el volumen de aire aspirado, y para el motor de aspiración normal, la mezcla se aspira a la presión atmosférica. Solo puede afectar al rendimiento volumétrico la mezcla de carga aspirada con los gases del espacio muerto.

3.2 COMBUSTION ESTEQUIOMETRICA

Si hay suficiente oxígeno disponible, un combustible hidrocarburo(HC), puede ser completamente oxidado. El carbono es convertido en CO₂ y el hidrógeno en agua, H₂O. Considerando la combustión completa de un combustible hidrocarburo con composición general C_aH_b con aire, la ecuación general [7] será:



Esta ecuación define la proporción estequiométrica, o químicamente correcta, de combustible en aire; es decir, la justa cantidad de oxígeno para la conversión de todo el combustible en la oxidación completa de los productos. Las razones estequiométricas aire/combustible (A/C) ó la inversa C/A dependen de la composición del combustible. Usando los pesos moleculares de C, H, O, y N: 12.011, 1.008, 32, 28.16, respectivamente,

$$A/C = 34.56(4+y)/(12.011+1.008y)$$

Como se ve {FIG. 9}, A/C depende solo de y, el cual se define por y=b/a.

Debido a que la composición de los productos de la combustión difieren substancialmente de una mezcla rica a una mezcla pobre en un combustible, y debido a la diferencia de la razón actual C/A a la razón estequiométrica, se da un parámetro más informativo para definir la composición de la mezcla la razón equivalente ϕ ,

$$\phi = (C/A)_{actual} / (C/A)_{esteq}$$

MEZCLA	VALOR ϕ y $\lambda = 1/\phi$	
Pobre	$\phi < 1, \lambda > 1$	Se tiene más aire que el estequiométrico
Estequiométrica	$\phi = \lambda = 1$	Hay la cantidad exacta de aire para quemar el combustible
Rica	$\phi > 1, \lambda < 1$	Se tiene exceso de combustible respecto a la estequiometria

Se dispone de diferentes métodos para calcular la relación A/C de la mezcla, a partir del análisis de los gases de escape. Balance de carbono, de hidrógeno, de carbono-hidrógeno, y método del escape oxidado [APENDICE B].

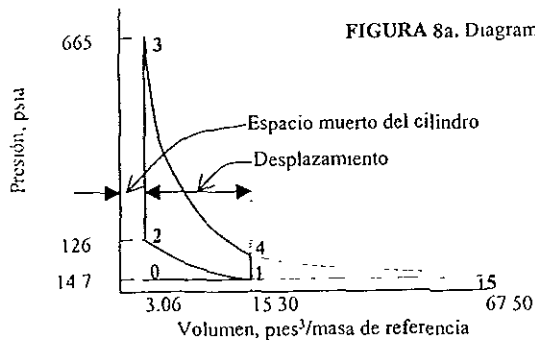


FIGURA 8a. Diagrama presión-volumen de un proceso ideal de motor Otto.

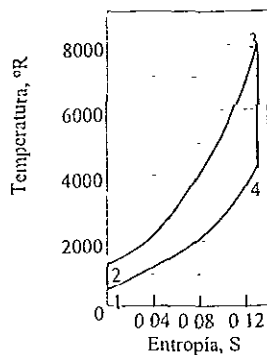
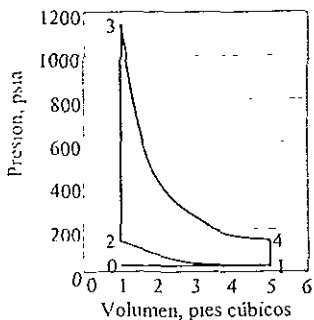


FIGURA 8b. Diagramas P-V y T-S del ciclo normal de aire de Otto.

FUENTE[17]: LESTER C. LICHTY. "PROCESOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTION"

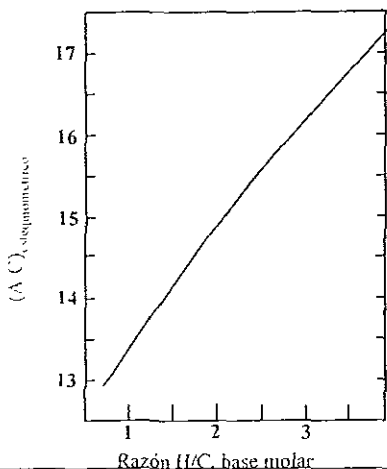


FIGURA 9. Razón estequiométrica A/C para mezclas combustibles aire/HC como una función de un combustible de razón H/C, base molar

FUENTE[7] HEYWOOD, JOHN B
"INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

3.3 COMBUSTIBLES.

La mayoría de los combustibles empleados como tales, pueden clasificarse en carbones minerales e hidrocarburos. Los hidrocarburos son mezclas derivadas del petróleo crudo, obtenidas mediante los procesos de destilación o por rompimiento de moléculas (cracking), y dando origen a la gasolina, la kerosina, el aceite diesel o el combustóleo. Así, la diferencia principal entre los combustibles radica en sus curvas de destilación [APENDICE A]

HIDROCARBUROS

Los Hidrocarburos (HCs) son moléculas que contienen hidrogeno y carbón, ambos son moléculas combustibles que pueden quemarse (oxidarse) para formar agua (H₂O) y dióxido de carbón (CO₂). Si la combustión no es completa, puede formarse monóxido de carbón (CO). Como el CO puede quemarse para producir CO₂, este es también un combustible

Las diversas familias de hidrocarburos se distinguen entre si por un sufijo; los nombres de los compuestos que pertenecen a la familia de las parafinas terminan en "ano" (octano); las olefinas en "ileno" o "eno" (propileno), y las diolefinas en "dieno" (butadieno). Para los miembros de la familia del nafteno se usa el prefijo "ciclo" (ciclopentano).

La mayoría de los hidrocarburos líquidos y gaseosos son mezclas; por eso, al tratar de la combustión de hidrocarburos líquidos, la composición se expresa en términos de un solo hidrocarburo[18], así por ejemplo, la GASOLINA se considera en OCTANOS, C₈H₁₈, y el diesel en dodecanos, C₁₂H₂₆

TABLA 3 FAMILIAS DE HIDROCARBUROS Y SUS CARACTERISTICAS

NOMBRE	Fórmula	PESO Mol	API	G Esp	Temp °C fusión	Temp °C ebullición	Presor Kg/cm ²	Relación de comp	# octanos cetano	Temp °C Autoencendido	PODER CALORIFICO(Kcal/Kg)			Calor latente	Relación A/C
											PCS	PCI	PCMezcla		
PARAFINAS (C_nH_{2n+2})															
Metano	CH ₄	16.03	202.5	.424	-183	-162	-	12.6	110	861	13284	12030	774	138	172.1
Etilo	C ₂ H ₆	30.05	194	.546	-172	-88	-	12.4	104	565	12477	11473	821.5	97.5	16.0
Propano	C ₃ H ₈	44.06	142	.582	-188	-42	-	12.2	100	534	12059	11148	833.9	93	15.6
Butano	C ₄ H ₁₀	58.1	116.5	.570	-138	-0.6	3.500	5.5	92	516	11864	11026	843.7	92	15.4
Pentano			121	.559	-159	-12	5.250	8.0	99	-	11836	10998	841.9	87	15.4
Hexano	C ₆ H ₁₄	72.1	94.5	.631	-130	36	1.085	4.0	61	500	11753	10916	848.2	90	15.3
Heptano			94.9	.625	-160	28	1.428	5.7	90	-	11753	10916	848.2	89	15.3
Octano	C ₈ H ₁₈	86.1	80.6	.667	-95	68	0.343	3.3	25	487	11641	10824	850	87	15.2
Nonano	C ₉ H ₂₀	100.2	73	.692	-91	98	0.112	3.0	0(57)	478	11634	10810	858	74	15.1
Decano	C ₁₀ H ₂₂	114.2	70.5	.703	-57	125	-	2.9	-17	471	11558	10766	859	71	15.1
NAFTENOS (C_nH_{2n})															
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	70.1	59.0	.746	-94	55	693	12.4	83	-	10460	9744	834	-	14.7
Cicloheptano	C ₇ H ₁₄	84.1	51.6	.778	7	81	249	4.9	77	-	10421	9705	834	87	14.7
AROMÁTICOS (C_nH_{2n-6})															
Benceno	C ₆ H ₆	78.1	29.0	.88	6	81	.224	>15	110	738	10115	9575	856	94	13.2
Tolueno	C ₇ H ₈	92.1	31.0	.87	-95	110	0.77	15	104	811	10193	9225	875	87	13.4
Xileno	C ₈ H ₁₀	106.2	31.0	.86	-26	141	245	15.5	105	-	10305	9746	862	81	13.6
OLEFINAS (C_nH_{2n})															
Etileno	C ₂ H ₄	42.1	103.0	.61	-185	-48	-	10.6	85	-	11697	10834	853	-	14.7
Propileno	C ₃ H ₆	56.1	-	.625	-195	-7	-	7.1	80	-	11641	10778	857	-	14.7
Butadieno	C ₄ H ₆	70.1	87.0	.642	-146	30	-	5.5	-	-	10761	10045	857	-	14.7
Hexadieno	C ₆ H ₁₀	84.1	76.0	.675	-138	64	-	4.3	-	-	10611	9894	849	93	14.7
ALCOHÓLES															
Metanol	CH ₃ O	32.0	46.4	.792	98	65	-	-	98	-	5442	4815	796	280	6.4
Etilo	C ₂ H ₅ O	46.0	47.1	.785	117	78	-	-	99	-	7118	6463	829	221	9.0
Propanol	C ₃ H ₇ O	60.0	-	.799	-	98	-	-	-	-	8077	7408	831	164	10.5
Butanol	C ₄ H ₉ O	74.1	47.1	.805	-	118	-	-	100	-	8634	7956	834	141	11.1

[18] J. H. TESTER, "CALCULOS Y PROCESOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTION"

GASOLINA.

La gasolina contiene más de 500 HCs que pueden tener de 3 a 12 carbonos, es una mezcla de 40 hidrocarburos líquidos principales y muchos otros en pequeñas cantidades. en las proporciones siguientes [31,38,39]:

35% AROMATICOS	30% ISO-PARAFINAS	15% N-PARAFINAS	12% CYCLOPARAFINAS	8% OLEFINAS
Benceno	2-metilopropano	n-butano	ciclopentano	2-penteno
Tolueno	2-metilobutano	n-pentano	metilciclopentano:	2-metilobutano-2
o-diclorobenceno	2-metilopentano	n-hexano	ciclohexano	2-metilopentano-2
o-xileno	3-metilopentano	n-heptano	metilcicloheptano	ciclopentano
para-xileno	2-metilhexano	n-octano		1-metilciclopentano
o-m-xileno	3-metilhexano	n-decano		1,3 ciclopentadieno
1-metilobenceno	2,2-dimetilopentano	n-dodecano		diciclopentadieno
1,3-dimetilobenceno	2,2,3-trimetilbutano	n-tetradecano		
1,2,4-trimetilobenceno	2,2,4-trimetilopentano			

Entre las características más importantes de la gasolina conviene señalar:

- El poder antidetonante, es la capacidad de la mezcla para propagar una llama suavemente a través de la cámara de combustión, siguiendo el encendido de la bujía sin autoencendido del gas final.
- El número de octano, expresa la resistencia del combustible a una combustión con detonaciones, la cual pueda provocar picado de la cámara. En México la gasolina Magna es de 87 octanos y la Premium de 93.
- La volatilidad, indica la proporción conveniente de los hidrocarburos de diferentes puntos de ebullición para asegurar el arranque fácil, alcance rápido de la temperatura de funcionamiento, poco gasto por 100 Km, inexistencia de tapones de vapor, mínimas pérdidas por evaporación y ausencia de dilución en el cárter.

Una gasolina típica puede contener [33,34,36,38,43]:

- Tinte, inicialmente adicionado a la gasolina plomada a casi 10 ppm para prevenir su mal uso como un solvente industrial, y ahora también usado para identificar grados del producto.
- Antioxidantes. típicamente fenilo diaminas o fenoles, son adicionados para prevenir la oxidación de HCs no saturados
- Desactivadores metálicos, típicamente casi 10 ppm de agente aglutinante es adicionado para inhibir al cobre, el cual puede catalizar rápidamente la oxidación de HCs no saturados.
- Inhibidores de corrosión, cerca de 5 ppm de aceite-soluble emulsionantes son adicionados para prevenir la corrosión causada por agua condensada de enfriamiento, la contenida en gasolina, o de condensación del aire en las paredes de los tanques de gasolina semi-vacios Para la gasolina conducida por una tubería muy larga es posible adicionar un inhibidor de corrosión adicional para el combustible.
- Aditivos anti-congelante, usados en su mayoría con carros carburados, es un alcohol o glicol emulsionante.
- Aditivos anti-desgaste, usados para controlar desgaste en la cabeza del cilindro y el área del anillo del pistón, son usualmente aceites hidrocarburos muy ligeros. Aditivos a base de fósforo pueden usarse en motores sin sistemas catalizadores de escape
- Aditivos para remoción de depósitos, usualmente surfactantes.
 - Depósitos en el carburador, aditivos para prevenir el desgaste hallado cuando fue introducida la recirculación de gas de escape (RGE). Algunos componentes del combustible reaccionan con esos chorros de gas y forman depósitos en la garganta y en la válvula de alimentación
 - Punta de inyectores de combustible operados cerca 100C, forma depósitos en los anillos, mayormente por la oxidación y polimerización de HCs no saturados. Los aditivos que previenen y destacan esas puntas son usualmente polibutano
 - Depósitos en la entrada de la válvula. Las válvulas de entrada operan cerca de 300C, y si la válvula toma humedad, tienden a formar depósitos, así los inyectores intermitentes tienden a promover los depósitos. La fuga de aceite por las guías de la válvula puede ser dañina o benéfica, dependiendo del tipo y cantidad.

Los aditivos usados para prevenir esos depósitos contienen un detergente y/o dispersante en un solvente de alto peso molecular o aceite ligero con baja volatilidad [46,47,48]

- Depósitos en la cámara de combustión, los responsables de importantes incrementos en las emisiones. Recientes aditivos detergentes-dispersantes tienen la habilidad para funcionar en las fases líquida o vaporosa para remover los depósitos existentes que han resultado del uso de otros aditivos, y previenen la formación de depósitos.
- Aumentadores de octano, adicionado a los niveles de 100-1000 ppm, son usualmente mezclas formuladas de plomo alquil o componentes en un solvente como tolueno. Han sido reemplazados por HCs con altos octanos tales como aromáticos y olefinas. Esos HCs son hoy reemplazados por una mezcla de HCs saturados y oxigenados.

Tabla 4 CARACTERISTICAS DE LA GASOLINA

Requisitos	Especificaciones federales	Requisitos de aviación	Gasolinas comerciales		
			1*	2*	3*
No de Octano ASTM-F2	Sin especificar	87-100	80	74	64
Volatilidad 10% Evaporado a (max)	167 F	158 F	145 F	143 F	146 F
50% Evaporado a (max)	230 F	212 F	229 F	241 F	245 F
90% Evaporado a (max)	320 F	257 F	328 F	345 F	348 F
Punto final	Sin especificar	320 F	383 F	397 F	399 F
Residuos	2%	1.5%	2%	2%	3%
Presión de vapor (lb plg)	12	7	7.3	7.7	7.1
Goma (mg)	Sin especificar	6	6	3	2
Azufre (max)	0.10%	0.05%	0.05%	0.08%	0.06%

[17] LESTLER LICHTY "PROCESOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTION"

SUSTITUTOS DE LA GASOLINA.

Por ahora, los combustibles derivados del petróleo son los más usados. Usar alternativas del diesel y de la gasolina implica mucho dinero y esfuerzo. De los combustibles con BASE-NO-PETROLIFERA, el metanol y el etano (alcoholes metil y etil) reciben la mayor atención. A su vez, la gasolina y el diesel sintéticos son vistos al futuro. La mayor razón es que el costo de manufactura de un combustible es prohibitivamente alto cuando se le compara con el petróleo [17]. Un precio base del crudo del Brent de 22 dólares/bbl, debe exceder 30 dólares/bbl para que los combustibles alternativos puedan hacerse competitivos [28,29], así, al precio de 50-60 dólares/bbl son económicos los combustibles derivados de carbón líquido, tales como la biomasa [30].

Entre las alternativas más comunes para sustituir a la gasolina se encuentran:

1. **BENZOL.** Es un destilado de alquitrán de la hulla con 70% benceno (C₆H₆), 20% tolueno (C₇H₈), 10% xileno (C₈H₁₀) y trazas de compuestos portadores de azufre. Se usa en los MCI por su resistencia al picado de la cámara de combustión [17], pero se elimina como carburante en climas fríos, por la congelación del benceno a 5.5°C. En mezclas con gasolina, la temperatura a la que el benceno se separa y solidifica es más baja, en las mezclas benzol-gasolina con 40% benzol, éste solidifica a -21°C.
2. **ALCOHOL ETILICO.** Los alcoholes (C₂H_{5n+1}OH → C₂H₅OH → C₂H₆O) se usan a veces como combustibles en motores de combustión interna. La característica principal de los alcoholes es que uno de los átomos de H es sustituido por un radical OH, así, el alcohol metílico o metanol es CH₃OH. El alcohol etílico es llamado etanol si es anhidro, contiene 5% de agua. Se ha demostrado deseable reciclar 10% de los productos de escape para proporcionar suficiente calor a la mezcla alcohol-aire. También se usan el metanol y el butanol en mezclas con otros combustibles [3]. El butanol tiene una menor volatilidad que el metanol y el etanol y normalmente se mezcla con combustibles más volátiles. Los alcoholes combustibles se pueden quemar más eficientemente, y pueden reducir las emisiones fotoquímicamente activas. Tienen altos números de octano, pero también alta sensibilidad y altos calores latentes [30,34,42,46].

	Metanol	Etanol	Gasolina sin plomo	Metano	Propano	Iso-octano
Número de octano	106	107	92-98	120	112	100
Calor de vaporización, (MJ/kg)	1 154	0 913	0.3044	0 5094	0 4253	0 2712
Valor de calor neto, (MJ/kg)	19 95	26 68	42-44	50.0	46 2	442
Presión de vapor, (kPa)	31 9	16 0	48-108	-	-	11.8
Temperatura de flama, (C)	1870	1920	2030	1950	1925	1980
Velocidad de flama estequeo (m/s)	0 43	-	0 34	0 45	0 45	0 31
Energía mínima de encendido (mJ)	0 14	-	0 29	0 30	0 26	-
Límite bajo de flamable(%vol)	6 7	3 3	1 3	5 0	2 1	0 95
Límite alto de flamable(%vol)	36.0	19	7 1	15 0	9 5	6 0
Temperatura de autoencendido(C)	460	360	260-460	540-630	450	415
Punto de flash(C)	11	13	-43- -39			

Las mayores ventajas se obtienen cuando son usados como combustibles puros, para superar problemas de arranque frío y reducir significativamente ciertas emisiones. El metanol puede producir significantes cantidades de formaldehído, un sospechoso cancerígeno humano, solo hasta que el catalizador del escape alcanza su temperatura de operación. El etanol produce acetaldehído. Los combustibles a base de alcohol son técnicamente viables, pero no económicamente, con el petróleo a menor 30 dólares/bbl. El metanol al menos dobló ese precio en 1994 [32].

- 3 **ACETONA (C_3H_6O)**. Es más volátil que el metanol y se usa como carburante sin mezclarla con otros más volátiles que ella. Su resistencia al picado es mayor a la del butanol y más apta para mezclarse con el butanol.
- 4 **ETER DIETILICO ($C_4H_{10}O$)**. Es muy volátil, se usa con otros combustibles para elevar la volatilidad.
- 5 **MEZCLA ALCOHOL ETILICO-GASOLINA**. Se usa para elevar el número de octanos. Los ensayos de estos carburantes manifiestan que si la temperatura del aire de admisión es 38°C para gasolina, la temperatura deseable del aire de admisión para mezclas con 10-25% es la misma que para la gasolina y que se requieren temperaturas de 17-78°C más elevadas para la gasolina cuando el porcentaje de alcohol etílico es del 50 y del 95% respectivamente[17].

Una falla de la mezcla es que el combustible tiende a separarse en 2 capas si el agua presente es superior a la cantidad correspondiente al equilibrio a una temperatura dada. Un estudio revela que baja la solubilidad del agua en las mezclas de alcohol e HC parafínicos al aumentar el peso molecular del HC, así, las gasolinas más volátiles tienen una tolerancia de agua más alta. Una caída brusca de la temperatura ambiente, en una mezcla cuyo contenido en agua está próximo al equilibrio antes del descenso de la temperatura, puede ocasionar una rápida separación de la gasolina y el alcohol.

- 6 **OTRAS MEZCLAS**. Se han ensayado diversas mezclas de combustibles no petrolíferos. Las conclusiones generales son que pueden obtenerse potencias de 2-4% más elevadas, pero con 60-70% más de combustible; además, la distribución de la mezcla en el motor es algo menos uniforme que al usar gasolina, mejorando al usar mezclas de mayor volatilidad. El arranque en frío con mezclas de alcohol etílico se logra usando mezclas de alcohol y sustancias volátiles, siendo el éter y la acetona los preferidos. Para establecer récords de velocidad con arranques de motor de pistón se han usado varias mezclas, siendo los principales componentes el benzol y algún alcohol[17]. Las mezclas con gasolina, benzol y alcohol se han usado para autos de competencia.

Los combustibles deben tener una temperatura de mezcla tan baja como sea posible para lograr máximo rendimiento volumétrico. Esto ocasiona alta volatilidad y calor latente. Un poder calorífico elevado, por litro de mezcla, unido a un rendimiento volumétrico alto proporciona elevada potencia de salida; con grandes relaciones de compresión el combustible tiene elevado antipicado de la cámara de combustión. Los calores latentes altos de los combustibles indican una temperatura de mezcla más baja, y rendimiento superior al indicado por el poder calorífico neto por kilogramo de aire necesario.

7 COMBUSTIBLES LIMPIOS: CNG Y LPG.

7.1 EL COMBUSTIBLE CNG (GAS NATURAL COMPRIMIDO) tiene un alto octano, es usualmente alrededor de 70-90% metano con 10-20% etano, 2-8% propano. La emisión de CNG tiene bajas concentraciones de HC's responsables del smog fotoquímico, pocos CO, SO_x, y NO_x [47]. Los autos pueden tener de 1 a 3 cilindros (25Mpa, 90-120 litros capacidad), que representan cerca del 50% del rango de gasolina. Se usan mucho los sistemas duales de combustible CNG con gasolina, buenas conversiones proveen cerca de 85% de la potencia de la gasolina sobre el total rango de operación, con fácil conmutar entre los 2 combustibles [48]. Las inquietudes acerca de la seguridad de CNG han probado ser infundadas [49,50].

Los combustibles CNG han sido muy usados en Italia y Nueva Zelanda (en 1987, NZ tenía 130,000 autos con 380 estaciones de abasto). El costo de conversión es de alrededor de US\$1000, pero es muy dependiente del precio del gas natural. El típico 15% de potencia perdida significa que no es recomendado para autos de menor capacidad de motor de 1.5L. El bajo precio del petróleo, ha reducido el número de autos con combustible CNG en NZ. En los EUA se contaban 60,000 autos en 1994.

7.2 EL COMBUSTIBLE DE LPG (GAS DE PETRÓLEO LICUADO) es predominantemente propano con iso-butano y n-butano. Una de sus mayores ventajas sobre CNG, es que los tanques no tienen que estar altamente presurizados, y que el combustible LPG es almacenado como líquido; ofrece la mayoría de los beneficios al ambiente que CNG, incluyendo alto octano. Se requiere aproximadamente 20-25% más del combustible, a menos que el motor sea optimizado para LPG, en cuyo caso no hay pérdida en potencia o aumento en el consumo de combustible [34,48]. En los estudios que comparan las relativas ventajas de CNG y LPG, LPG ha sido considerado el más deseable combustible de transporte [48,50].

8. HIDROGENO. La tecnología para operar MECH con hidrógeno se ha investigado en profundidad desde antes de iniciado el siglo. La atracción fue el uso de hidrogeno en lanchas de plástico infladas con aire. El hidrogeno tiene una muy alta velocidad de flama (3.24 - 4.40 m/s), amplios límites de flamabilidad (94.0 - 75 % vol), baja energía de encendido (0.017 mJ), alta temperatura de autoencendido (520C), y temperatura de flama de 2050C. Su alta energía específica (120.0 MJ/kg), lo hace muy deseable como combustible de transporte. El problema ha sido desarrollar sistemas de almacenaje que rebasen aspectos de seguridad, y sean bastante ligeros para usar en los autos. Aunque si bien el hidrógeno puede mezclarse con oxígeno y combustible más eficientemente, muchas propuestas usan aire [45,49,51-54].

Infelizmente la temperatura de flama es suficientemente alta, logra disociar al nitrógeno atmosférico y forma indeseables emisiones de NO_x. La alta velocidad de flama significa que el tiempo de encendido es a PMS, y que la flama puede haber pasado cerca de la válvula de entrada abriendo y causar backflash. Esto puede ser mitigado por la introducción de una fina niebla de agua, lo cual puede también beneficiar el incremento de la eficiencia térmica (aunque el agua baje la temperatura de combustión, el cambio de fase crea volúmenes de gases que aumentan la presión), y reducir NO_x [54]. Una técnica alternativa es el uso directo de un cilindro de inducción, el cual inyecta hidrogeno una vez que el cilindro ha sido llenado con una carga de aire, y como el volumen requerido es tan grande, los motores modernos tienen 2 válvulas de entrada, una para hidrogeno y una para aire [54]. La ventaja de alta eficiencia térmica en un motor limpio enfrenta las desventajas de pre-encendido y de explosión.

9. CELDAS COMBUSTIBLES. Las celdas combustibles son celdas electroquímicas que oxidan directamente el combustible a electrodos, produciendo energías térmica y eléctrica. Usualmente, el oxidante es oxígeno del aire, y el combustible es un gas, preferiblemente hidrogeno. Se tiene, hasta aquí, poco éxito usando celdas combustibles de baja temperatura (<200C) para la oxidación directa de hidrocarburos líquidos o gaseosos. El metanol puede usarse como una fuente de hidrogeno por adición de un reformador. La mayor ventaja de las celdas combustibles es su alta eficiencia combustible-a-electricidad, de cerca de 40-60% del valor neto calórico del combustible. Las celdas combustibles producen además calor que puede ser usado por el control de clima del auto, son el candidato más atractivo para reemplazar al MECH como una primaria fuente de energía. Las celdas de combustible son silenciosas y virtualmente no producen emisiones tóxicas, pero requieren un combustible limpio (sin halógenos, CO, S, o amoníaco) para evitar envenenamientos. Comúnmente son caras de producir, y tienen una corta vida de operación, cuando se comparan con los MECH [55-57].

- 10 **AUTO HIBRIDO** Un auto híbrido tiene 3 grandes sistemas [58].
- Una fuente de potencia, un MECH que solo opere en la parte más eficiente de su mapa de funcionamiento, o fuentes alternativas tales como celdas combustibles y turbinas.
 - Una unidad almacenadora de potencia, la cual puede ser una batería o un ultracapacitor
 - Una unidad de manejo, un motor eléctrico que pueda usarse como generador durante el cambio.
- La tecnología de la batería no ha avanzado lo suficiente como para sustituir económicamente a un MECH. El auto híbrido puede superar este problema al menos parcialmente, pero es caro, y las propuestas comunes excluyen celdas combustibles y sistemas híbridos, pero esto está siendo re-evaluado.
- 11 **Amonia (NH₃)** La amonía ha sido investigada porque no contiene algún carbón, y así no suelta CO₂. El alto calor de evaporación requiere un paso de pre-vaporización, preferiblemente además con alta temperatura (180C) para ayudar a la descomposición. Ha sido lograda una potencia de salida de cerca de 70% que la gasolina bajo las mismas condiciones [45]. Sin embargo, el combustible amonía además produce grandes cantidades de emisiones indeseables de óxidos de nitrógeno (NOx)
- 12 **AGUA** Las mezclas combustibles agua-gasolina han sido extensamente investigadas [44,59]. Un reciente artículo confirma un logro de 29% en economía de combustible [60], y que mezclando agua con nafta se puede proveer tanta potencia como un MECH con el mismo gasto de gasolina. El incremento de eficiencia proviene de la disociación del combustible en H₂ en el motor, debido a que la cámara de combustión contiene un catalizador "no-reactivo" Para que ese combustible provea alto crecimiento de potencia, se ha usado energía calórica que es normalmente baja. El combustible es justamente nafta (gasolina no plomada sin oxigenados) y agua (cerca de 55%), con pequeñas cantidades de aditivos preparados para el invierno y anticorrosivos. Si la acción catalizadora no se presenta, el motor convencional MECH no funciona eficientemente, y puede ser dañado. La única modificación es un nuevo lugar para las bujías, y es también confirmado que el combustible puede reemplazar al diesel y la gasolina.
- Ha sido confirmado que en los resultados de las pruebas del combustible, las emisiones han mostrado significantes reducciones en CO₂ (50% -sorprendente cuando el combustible es 55% agua), CO, HCs, NOx y 70% de reducción en partículas diesel y humos. Esto confirma que 70% del chorro de escape consiste de vapor de agua
- 13 **EL OXIDO DE PROPILENO (CH₃CH(O)CH₂ = 1,2 epoxia propano)** ha sido usado en combustibles de carreras. Tiene muy deseable volatilidad, flamabilidad y propiedades de autoencendido. Cuando se usa con motores afinados (típicamente ligeramente rico), moverá la relación aire-combustible hasta cerca de la estequiométrica, y la alta volatilidad, alta temperatura de autoencendido (alto octano), y ligeramente mayor velocidad de flama puede mejorar la eficiencia del motor con combustibles hidrocarburos, resultando en un incremento de potencia sin mayor modificación del motor. Este incremento de potencia es, en parte, incremento en la eficiencia volumétrica, por la necesidad de menor oxígeno (aire) en la carga. El PO es un cancerígeno sospechoso, y además debe ser manejado con extremo cuidado.

Propiedades relevantes [116]	Oxido de propileno
Temperatura de flama, (C)	2087
Energía mínima de encendido (mJ)	0.14
Límite bajo de flamable (%vol)	2.8
Límite alto de flamable(%vol)	37
Temperatura de autoencendido(C)	464
Densidad (g/ml)	0.828
Punto de ebullición (C)	34
Razón estequiométrica (%vol)	4.97
Calor neto de combustión (MJ/kg)	31.2
Velocidad de quemado (m/s)	0.67

14. EL NITROMETANO (CH_3NO_2) se usa en una mezcla con metanol para reducir los picos de temperatura de flama –también da excelentes incrementos en eficiencia volumétrica de MECH–, en parte por la baja razón estequiométrica aire-combustible (1.7:1 para CH_3NO_2) y los calores de vaporización relativamente altos (0.56 MJ/kg de CH_3NO_2), resultando en dramático enfriamiento en la carga de entrada. La energía específica del nitrometano de 6.6 a estequiometría (calor de combustión dividido por la razón aire-combustible), comparada con el 2.9 del iso-octano indica que la energía del combustible liberada de la cámara de combustión es 2.3 veces la del iso-octano para la misma masa de aire. Junto con la alta temperatura de flama (2400C), y la velocidad de flama (0.5m/s), se ha mostrado que mezclando nitrometano en metanol a 50% incrementara la potencia de salida por 45% sobre metanol puro, pero igual aumentará la explosión [35].
15. ALTERNATIVAS OXIDANTES. EL OXIDO DE NITROGENO (NO_2) contiene 33% en volumen de oxígeno, consecuentemente la cámara de combustión es llenada con menos ineficaz nitrógeno. Este también es medido como un liquido, lo cual puede enfriar la carga de entrada más tarde, así incrementa la densidad de la carga. La ventaja del oxido de nitrógeno es que tiene una velocidad de flama, cuando quema con hidrocarburos y alcoholes combustibles, que puede ser manejada por comunes MECH, consecuentemente la potencia es liberada en un modo ordenado, pero rápidamente. Esto mismo no es verdad para la combustión de oxígeno puro con hidrocarburos, además de que llevan el gas oxígeno en un cilindro. El óxido de nitrógeno ha sido realmente disponible a un precio razonable, y es popular como una vía rápida para aumentar la potencia y carrera del motor. El óxido de nitrógeno no es aún rutinariamente usado en autos estándar, pero la tecnología es bien entendida [61].
16. MEMBRANAS DE ENRIQUECIMIENTO DE AIRE. En las últimas 2 décadas, se han hecho extensas investigaciones para usar membranas para enriquecer el contenido de oxígeno en el aire. Con ello se puede hacer más eficiente la combustión debido a la alta temperatura de flama y bajo nitrógeno. La concentración optima de oxígeno para autos es cerca de 30- 40%. Hay varias membranas comerciales que pueden proveer ese nivel de enriquecimiento. El problema es que es muy grande el área superficial requerida para producir la cantidad necesaria de aire enriquecido para un motor, y que son requeridas cantidades importantes de potencia para forzar el aire a lo largo de la membrana para dar suficiente enriquecimiento de aire. Varios sistemas han sido tratados en motores, pero las altas emisiones de NO_x continúan siendo un problema [62,63].

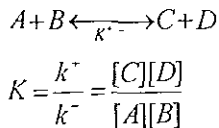
3.4 CATALISIS.

UN CATALIZADOR es una sustancia que cambia la velocidad de una reacción química, tomando parte íntimamente en ella, pero sin llegar a ser uno de los productos[25]. Su presencia en el sistema reaccionante puede dar lugar a la aparición de nuevas formas de reacción, que sin él serían difíciles, ó prácticamente imposibles. La teoría del compuesto intermediario, postula que el catalizador forma con alguno de los reactantes un complejo que altera la energía libre de activación de la transformación, y facilita los caminos de reacción; la ruptura del complejo permite seguir funcionando al catalizador, en un estado comúnmente diferente del inicial. En términos de la teoría del estado de transición, el catalizador reduce la barrera de energía potencial que los reactantes deben sobrepasar para formar los productos.

LA VELOCIDAD de una reacción química puede considerarse como el producto de una constante k, por una función de las concentraciones de reactantes y productos. La constante k varía exponencialmente con la temperatura de reacción, siguiendo la ecuación de Arrhenius ($k=A \exp -E/kT$), donde A es una constante y E es la energía de activación del proceso.

La presencia de un catalizador en el medio de reacción se limita a aumentar la velocidad de la transformación, de ningún modo modifica las variables termodinámicas. De ello se derivan las siguientes consecuencias.

1. El catalizador no puede llevar a cabo reacciones termodinámicamente imposibles
2. El valor de la constante de equilibrio de la reacción química es independiente de cualquier fenómeno catalítico. Considerando el sistema reversible elemental:



Si K expresa el equilibrio, K no se altera por la presencia del catalizador, éste debe aumentar la constante de velocidad k^+ y de forma proporcional la correspondiente a la reacción inversa k^-

3. 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 únicamente de la naturaleza de los reactantes y productos de la combustión, y de la temperatura y presión a la que se encuentre el sistema. Cuando el proceso se lleva a cabo a presión constante, el calor de reacción es igual al cambio de entalpía del sistema, ΔH_r .

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

ΔH_r se calcula con los calores de formación de productos y reactantes, si ΔH_r es negativa, la reacción será endotérmica (absorbe energía); si ΔH_r es positiva, el sistema es exotérmico (libera energía). Para determinar el calor de reacción pueden usarse los calores de combustión, en lugar de los calores de formación

El estado químico del catalizador está sujeto a todas las reglas de la química en su interacción con los reactantes, pero logra permanecer sin cambio al fin de la reacción; acelera primero cinéticamente la reacción y luego la completa termodinámicamente [19]. Esto implica que:

1. No cambia el equilibrio y tampoco las propiedades termodinámicas como ΔG_r , ΔH_r , y K_r . El catalizador promueve solo aquellas reacciones para las cuales el cambio en la energía de Gibbs es menor que cero, $\Delta G_r < 0$, mejor definida por ΔG_r^\ddagger , distinta de ΔG_r pero más fácil de calcular (Tabla 5). Conviene precisar que la energía de Gibbs viene dada por $G = H - TS$ [26].

Tabla 5. CRITERIO DE FACTIBILIDAD TERMODINAMICA

ΔG_r^\ddagger	FACTIBILIDAD
1 muy negativo (< -10 Kcal/mol)	Conversiones de muy alto equilibrio posible
2 moderadamente negativo (0 a -10 Kcal/mol)	Conversiones con bastante equilibrio posible
3 moderadamente positivo (0 a 10 Kcal/mol)	Conversiones con bajo equilibrio, dependiendo de las condiciones del proceso
4 muy positivo (> 10 Kcal/mol)	Conversiones de muy bajo equilibrio, generalmente reacciones insignificantes

[19] CATALYTIC FUNCTIONS What the Catalyst Does

2. Dado que la constante de equilibrio ($K_p = k^+/k^-$) no cambia, indica que el catalizador debe acelerar las constantes de adelanto y retraso, k^+ y k^- . Gracias a eso, los estudios que hallan dificultades para la reacción hacia adelante, pueden lograrse con el uso de la reacción reversible, si resulta más fácil (por ejemplo la síntesis de amonía)
3. Puede estar implicada más de una reacción, llevando a diferentes productos termodinámicamente factibles. En principio, el catalizador promueve solo uno de ellos, mejora la selectividad y la actividad, pero luego el catalizador reacciona con los reactantes y productos a través de la quimiosorción, así que su reactividad depende de su estructura química.

4. Idealmente el catalizador no cambia por la reacción, pero en realidad sí lo hace. El catalizador es una sustancia reactiva, sufre cambios físicos y químicos irreversibles, lo cual disminuye su habilidad para funcionar. Al tiempo de estructurar las moléculas reactivas esos cambios son pequeños, pero conforme los procesos continúan se experimentan muchos millones de esos eventos, y se hacen significantes las desactivaciones.

VELOCIDAD DE REACCION. La velocidad de una reacción catalítica depende de las concentraciones de los compuestos que hay en el sistema reaccionante, de la temperatura y presión de operación, y de las características funcionales del catalizador. Para evaluar el efecto de estas variables, se analiza la variación de la velocidad con respecto a una de ellas, dejando constantes las demás, atendiendo 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 la 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.

Las reacciones catalíticas homogéneas suelen llevarse a cabo en la fase líquida, mientras que las heterogéneas, reactantes y productos se encuentran generalmente en la fase gaseosa, dando lugar a sistemas de contacto gas-sólido. Por este motivo las expresiones más usadas para la velocidad de reacción son las siguientes:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

$$v = \frac{1}{W} \frac{dn}{dt}$$

Donde dn representa los moles de un producto obtenido en un tiempo dt y v la velocidad de reacción. Para la reacción homogénea, V es el volumen del sistema de reacción y para la reacción heterogénea W es el peso o volumen de catalizador[25].

FUNCIONES CATALITICAS Es difícil de jerarquizar las funciones catalíticas como actividad, selectividad y desactivación, por la aplicación de cada una de ellas sobre una necesidad específica. Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi constantes frente al tiempo de utilización[25].

ACTIVIDAD La actividad puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador. Así, un catalizador con actividad elevada, permitiría llevar a cabo la reacción a bajas temperaturas, presión conveniente y poco tiempo de contacto, resultando en minimizar las degradaciones térmicas, el aporte de energía y el tamaño del reactor[25].

El incremento de la actividad química del catalizador permite lograr [19]:

- Incrementar las razones para las mismas condiciones
- Razones equivalentes pero con mayores rendimientos o menores reactores
- Razones equivalentes a bajas temperaturas o presiones, donde el equilibrio produzca aumento, se faciliten las operaciones, baje la desactivación o mejore la selectividad

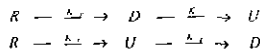
SELECTIVIDAD. Se entiende por selectividad de un determinado producto, la cantidad del mismo obtenida en relación al total de reactante transformado. Es uno de los factores de mayor importancia en la consideración de un catalizador. Una baja selectividad supone pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de productos indeseables y un mayor costo de operación.

La selectividad se expresa por un factor en la presencia de múltiples reacciones. Estas son generalmente de dos tipos

Paralelo:



consecutivo:



Con el control de la catálisis, puede incrementarse la razón K_D/K_U para optimizar el producto deseado D. Aunque la importancia del incremento de la selectividad es diferente para cada proceso, en las operaciones industriales con alto rendimiento, pequeñas mejoras generan grandes beneficios. Por ejemplo, un incremento de 1% en el *coking* catalítico, produce unos millones extra de galones gasolina

DESACTIVACION La actividad de un catalizador, es decir, el número de moles de reactivo que es capaz de transformar por unidad de tiempo y por unidad de masa (actividad específica), tiende a disminuir con el tiempo de empleo. Esta variación decreciente y continua del catalizador, se denomina *desactivación*. Cuando la desactivación se realiza lentamente se llama "envejecimiento", cuando es brusca, se trata generalmente de un fenómeno de "envenenamiento". Una tercera forma de desactivación, es la originada por el depósito de carbón, sobre la superficie del catalizador[25]

Generalmente, los catalizadores son termodinámicamente inestables a la temperatura a la cual se les emplea y ésta es la razón fundamental del envejecimiento. Las causas más comunes de éste fenómeno son: a) *recristalización de la masa catalítica*, b) *aumento del tamaño de las partículas activas con la consiguiente disminución del área activa expuesta*, c) *reacción química entre los distintos componentes del catalizador que lo hacen evolucionar hacia formas inactivas*, d) *pérdida de materia activa*

Diversos fenómenos de desactivación son parcialmente reversibles, y mediante tratamientos denominados de *regeneración* puede recuperarse total o parcialmente las propiedades iniciales del catalizador. Las operaciones de regeneración más frecuentes son: quemado de los depósitos de carbón, desorción de las impurezas depositadas mediante arrastre con corrientes gaseosas y adición de reactivos[25]

Las razones de desactivación, son significantes en el proceso de diseño, son relaciones de *producto-tiempo*, y del tipo de reacción y modo de operación. Pequeños cambios que prolonguen la vida útil pueden redituar un gran beneficio. Un ejemplo es la introducción de *bimetálicos* en el reformado catalítico. Adicionando renio al platino en alúmina, disminuye mucho la desactivación por *coking* y *sinterizado*. Evita el daño al catalizador y requiere menos regeneración, además posibilita menores presiones de operación, mejorando la selectividad a los aromáticos de alto octanaje.

POR SUS APLICACIONES, la catálisis puede ser homogénea, heterogénea o enzimática

Catálisis homogénea. El catalizador está en la misma fase que los reactantes y los productos, por ejemplo la hidrólisis de esteros por ácidos (líquido), la oxidación de SO_2 por NO_2 (vapor), y la descomposición del clorato de potasio por MnO_2 (sólido). La fase líquida es la más común, con catalizadores y reactivos en solución. Las reacciones pueden ser muy específicas, con alta producción de productos deseados[19]. La operación en fase líquida tiene restricciones en presión y temperatura cuyo equipamiento es complicado, y además el catalizador debe ser separado de los productos, adicionando dificultades. Por esas razones esta catálisis tiene un uso industrial limitado: manufactura de especialidades químicas, drogas y alimentos

Catálisis heterogénea. En estos sistemas los reactantes y catalizadores están en fases diferentes, haciendo importante el fenómeno interfase. Son muy comunes los catalizadores sólidos con reactivos líquidos o gaseosos. La *difusión*, *absorción* y *adsorción* juegan papeles críticos en el establecimiento de la razón de reacción, dificultando su estudio. La desaparición de reactantes y la aparición de productos se siguen fácilmente, pero eventos importantes como las razones y energías de adsorción, la estructura de la superficie activa, y la naturaleza de los reactivos intermedios, requieren experimentación separada usando un arsenal de técnicas constantemente cambiantes. A menudo, la secuencia de pasos solo puede deducirse de la evidencia acumulada, con muchas incertidumbres

En muchas aplicaciones importantes de la catálisis heterogénea, por ejemplo la síntesis de amoníaco y la desulfuración, hay controversia de los detalles exactos de la química. Pese a ello, esta catálisis se usa ampliamente en la industria y comercio. Se preparan fácilmente catalizadores sólidos peletizados, empacados en tubos por los cuales fluyen los reactantes, y cumpliendo los requisitos de los procesos por su operación simple y segura. El control es bueno y la calidad del producto es alta.

Catálisis enzimática. Las enzimas son moléculas proteínicas de tamaño coloidal, son la fuerza conductora de las reacciones bioquímicas, están presentes en los procesos de vida, y se caracterizan por su tremenda efectividad y selectividad. Por ejemplo, la enzima catalasa descompone el H_2O_2 109 veces más rápido que un catalizador inorgánico. Pero aprovechar la catálisis enzimática, depende de incrementar la resistencia a condiciones severas y del desarrollo de técnicas para anclar enzimas a sustratos, lo cual es muy difícil.

FORMULACION DEL CATALIZADOR. Los catalizadores son formulados en partículas, cuya forma y tamaño son determinados por su uso final (Tabla 6). En los procesos denominados de lecho móvil, se usan catalizadores de forma esférica, ya que el contacto superficial de las partículas no es favorecido y es menor la producción de "finos" por erosión. En los procesos de lecho fijo, los catalizadores de forma de anillo o perla ocasionan menores caídas de presión que los de forma de pastilla o cilíndrico, obtenidos por extrusión, sin embargo, éstos son preferidos a aquellos de geometría totalmente irregular[25]. La morfología de los catalizadores resulta asimismo importante por su efecto sobre la velocidad de difusión, a través de los granos de catalizador, de reactivos y productos.

El tamaño de la partícula abarata el catalizador, pero este no es un factor significativo en el diseño del catalizador. Importan más el flujo uniforme del fluido, la caída de presión y los efectos de difusión. Por regla, la longitud del reactor debe ser 50 a 100 veces el diámetro de la partícula. Esto asegura que el flujo sea uniforme, turbulento y aproximado a la bujía. La caída de presión es consecuencia del flujo sobre la cama. Un flujo uniforme permite un buen uso del catalizador y control del proceso; evita el canalado, si la cama se llena tan lisamente como sea posible.

Otro parámetro de interés en el diseño es la resistencia mecánica de la partícula. Si la partícula se fractura bajo el peso de la cama o por la fuerza del fluido pasando por ésta, entonces se dan finos depósitos en intersticios entre partículas grandes, causando flujo desigual, puntos calientes, y caída de presión. Afortunadamente, el esfuerzo al rompimiento es independiente del tamaño de partícula.

Tabla 6. PARTICULAS CATALIZADORAS COMUNES

TIPO	FORMA	TAMAÑO	MANUFACTURADO	USO
Pellets	Cilíndrica, muy uniforme, aros	2 a 10 mm diámetro	En prensas de alta presión	Reactores tubulares
Extrudados	Circular irregular, estrella o sección transversal lobular	largos irregulares	Extrusión	Reactores tubulares, camas
Esféricas		1 a 20 mm	Añejamiento de precipitación de líquido	Reactores tubulares, camas móviles
Granulados		8-14 a 2-4 mallas	Fundido y rompiendo, granulación de partículas	Reactores tubulares
Hojuelas			Polvo encapsulado en matriz de cera	Reactores de fase líquida
Polvos		<100µm	Polvo seco, deshidratado de hidrogel	Reactores fluidizados, reactores de pasta aguada

T. [19] CATALYTIC FUNCTIONS. What the Catalyst Does?

Con respecto a la textura, las partículas son formuladas por aglomeración de micropartículas producidas durante una fase de precipitación. Con tamaño de 100 µm, esas micropartículas consisten de un complejo poro sólido, cuyo radio varía de 1.5 a 15 nm. El nombre microporos es reservado para aquellos menores a 1.5 nm de radio, usualmente encontrados en las zeolitas.

CAPITULO IV. PRODUCTOS DE LA COMBUSTIÓN.

Los productos de la combustión normal de aire e hidrocarburos son: bióxido de carbono, agua y nitrógeno [17]. Pero los productos encontrados en las emisiones de los motores de encendido por chispa (MECH) y diesel los ubican como la mayor causa de la contaminación urbana del aire (Tabla 7)

Los gases de escape de los MECH contienen [7], *dependiendo del diseño del motor y sus condiciones de operación* 500-1000 ppm de NOx (20 g/Kg de combustible); 1-2% de CO (200 g/Kg), y 3000 ppm de HC, como C₁, (25 g/Kg.), algo de azufre (<600 ppm por peso de azufre).

Los HC no quemados que se encuentran en el escape dependen de las condiciones de trabajo, del tipo de cámara de combustión, del ajuste del carburador, del avance del encendido y del método de muestreo de los gases de escape. Los gases residuales y del espacio muerto reciclados representan 5% de los gases de escape. Aunque cerca del 50% de los HC no quemados están en los gases del espacio muerto, los gases que se filtran a través de los segmentos del pistón llegan al aire de admisión del carburador y se les somete a otro ciclo de combustión antes de que pasen a los gases de escape.

Por lo anterior, se usan catalizadores y postquemadores para bajar la cantidad de constituyentes no deseados en el escape

4.1 SITIOS DE FORMACION DE CONTAMINANTES EN EL CILINDRO.

Los sitios de formación de contaminantes dentro del cilindro de un MECH común se ven en la (FIG. 10). Solo el CO y los NOx que se forman en la combustión son tóxicos, pero no si se diluyen en la atmósfera. Los HC no quemados se originan por la *extinción de la flama en las paredes de la cámara de combustión*; siendo las olefinas quienes reaccionan más fácilmente con los NOx y O para formar compuestos nocivos por los que se reconoce el smog[17] Estos HC oxigenados tales como aldehídos, acetonas, y alcoholes son muy activos químicamente.

Tabla 7 CONTRIBUCION DE LOS AUTOMOVILES A LA CONTAMINACION DEL AIRE.

CONTAMINANTE	IMPACTO	% DEL TOTAL POR FUENTE DE EMISION	EMISIONES EN AUTO		EMISION EN CAMION, g/Km	
			AUTO NO CONTROLADO	% REDUCCION EN NUEVOS	MECH	DIESEL
Oxidos de Nitrogeno (NOx NO ₂)	Reactantes en smog tóxicos	40-60	2.5 g/Km.	75	7	12
Monóxido de Carbon	Tóxicos	90	65 g/Km.	95	150	17
Hidrocarburos no quemados (HC)	Reactantes en smog fotoquímico	30-50	10 g/Km	90	17	3
Partículas (turb2)	Reduce visibilidad	50	0.5 g Km	40	N	0.5

[17] HEYWOOD JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS"

Una de las variables importantes que determina las emisiones de los MECH es la razón A/C (FIG. 11), debido a que estos se operan normalmente cercanos a estequiometría, o ligeramente ricos de combustible. El control de las emisiones en un motor frío es muy complejo. Como la evaporación de combustible es baja, se aumenta el flujo para enriquecer la mezcla, pero se producen altas emisiones de CO e HC cuando el motor se calienta. A carga parcial puede usarse una mezcla pobre para bajar esas emisiones, pero baja la calidad de la combustión y el motor falla en la operación[7].

Para bajar las emisiones de NO se usa la recirculación de los gases de escape (RGE) con mezclas estequiométricas, pero deteriora la calidad de la combustión. Se obtiene alta potencia con un ligero enriquecimiento de la mezcla y reciclando del escape para diluir la carga entante. Los HC no quemados, originados por la fuga de gases del pistón y la evaporación del combustible (por las ventilas), se controlan por el retorno de los gases fugados

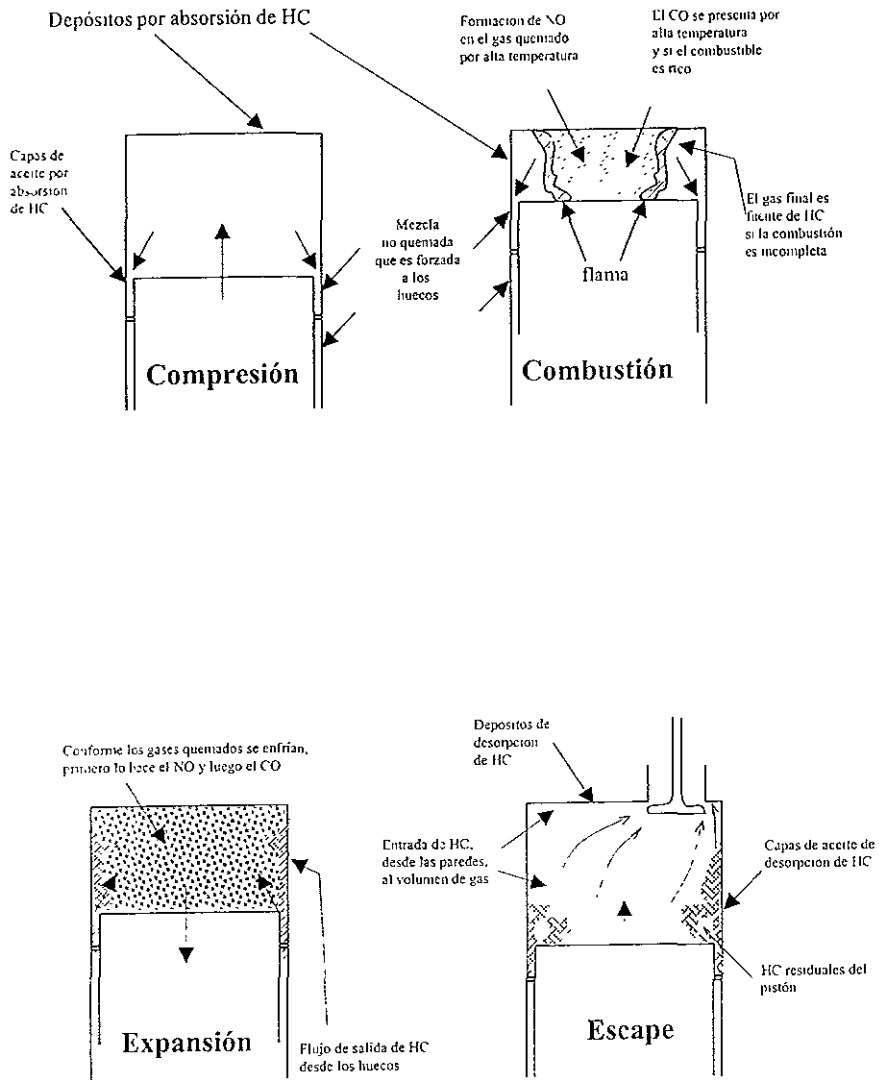


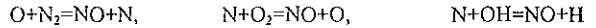
FIGURA 10. Resumen de Mecanismos de formación de los contaminantes HC, CO y NO en un MCI.

FUENTE[7] HEYWOOD, JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

4.2 FORMACION DE OXIDOS DE NITROGENO(NOx)

Los NOx (NO₂ y NO) se forman cuando la temperatura de combustión excede 1650°C; y en menor grado cuando se queman los componentes orgánicos que contienen N: NH₃, HCN, CN. Se acostumbra a medir el total de los NOx y dar los datos en términos de masa de NO ó NO₂. Por esto se sabe que, para gases quemados a la temperatura típica de flama, la relación NO₂/NO puede ser mínima en los MECH, siendo 2% el máximo valor a una razón equivalente de 0.85.

Para formar NO, la reacción principal de la mezcla A/C cerca de la estequiometría está dada por el mecanismo de Zeldovich[7]

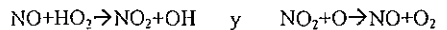


Con las sustituciones adecuadas[7] de las constantes para las reacciones hacia adelante y reversible, K₁⁺ y K₁⁻; y de la constante de equilibrio, K_{e,1}=K₁⁺/K₁⁻, la razón de formación de NO estará dada por la siguiente expresión

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{6 \times 10^{16}}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{69090}{T}\right) [O_2]^{1/2} [N_2], \text{ mol/cm}^3$$

Donde se ve la fuerte dependencia del NO sobre la temperatura y el oxígeno. Los altos NO se deben al aumento de la temperatura y el oxígeno.

Por su parte, el mecanismo de formación de NO₂ [7] está dado por las reacciones siguientes



Las variables más importantes que afectan las emisiones de NO son la razón A/C, la fracción de gas quemado en la mezcla no quemada en el cilindro y la sincronización de la chispa

- Los efectos de variar A/C en las emisiones de NO son diversos {FIG. 11}: enriquecer la mezcla baja la temperatura; empobrecer la mezcla, compensa la caída de temperatura y las emisiones de NO ocurren a un $\phi_{max} = 0.9$. En mezclas pobres, las concentraciones de NO enfrían primero en la expansión y ocurre una leve descomposición. En mezclas ricas, ocurre sustancial descomposición de NO desde la máxima concentración cuando la presión del cilindro es máxima[7]. La temperatura máxima de gas quemado ocurre a $\phi=1.1$ pero la concentración de oxígeno es baja.

- La mezcla no quemada en el cilindro contiene vapor de combustible, aire y gases quemados; estos últimos actúan como un diluyente. Como la temperatura de la combustión varía inversamente con la fracción de gas quemado, el aumento de la fracción de gas quemado reduce los niveles de NO, pero esto reduce el rango de combustión y dificulta alcanzarla.

Con una RGE del 15-25% se logran grandes reducciones en concentraciones de NO, pero se está cerca del máximo que tolera el motor en condiciones normales. Aumentando la RGE a una carga y velocidad fijas, aumenta la presión a la entrada del múltiple, si los flujos de aire y de combustible permanecen constantes. El primer efecto del gas quemado diluyente en la mezcla no quemada sobre la formación de NO es reducir la temperatura de flama, por aumento de la capacidad calorífica de la carga del cilindro. Así, diferentes gases diluyentes adicionados[7], en igual porcentaje de volumen, producen diferentes reducciones en niveles de NO.

- La sincronización de la chispa(SCH) afecta significativamente las emisiones de NO. El avance de SCH aumenta la presión máxima del cilindro (más combustible es quemado antes del PMS); y el retardado de SCH la disminuye. Una alta presión máxima del cilindro resulta en una gran temperatura del gas quemado y, por tanto, en altos niveles de NO. Los niveles de NO disminuyen cuando la SCH es retardada desde la chispa sincronizada y cercana al PMS[7].

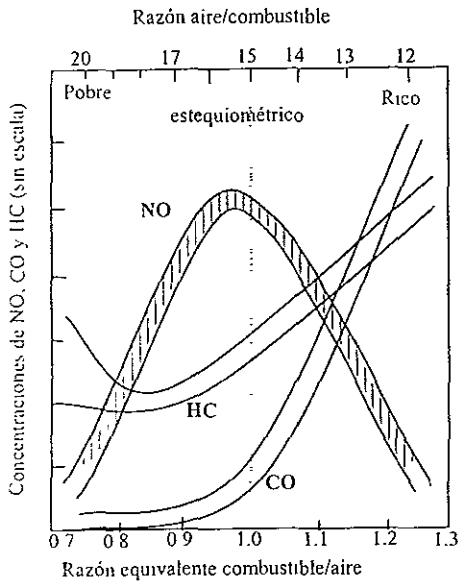
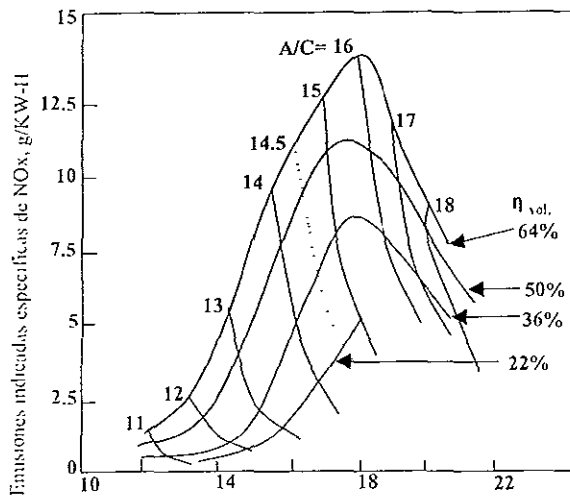


FIGURA 11. Variación de las concentraciones de CO, HC y NO en el escape de un MECH típico, con una relación equivalente combustible/aire.



Razón Gas/Combustible = masa total en el cilindro / masa de combustible en el cilindro

FIGURA 12. Correlaciones entre Gas/Combustible y emisión indicada específica de NO_x a varias razones aire-combustible, A/C, y eficiencias volumétricas, η_{vol} (MECH a 1400 rpm)

FUENTE [7]: HEYWOOD, JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINES"

- Sobre la emisión de NO, se pueden correlacionar la influencia de las variables de operación del motor (razón A/C, velocidad, carga) y de las variables de diseño (relación de compresión, sincronización de la válvula) por medio de la siguiente expresión

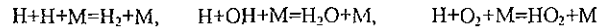
$$G/C = \text{masa total en el cilindro} / \text{masa de combustible en el cilindro} = A/C(1 + X_v/(1 - X_v))$$

donde se ve que excesiva dilución resulta en una combustión de calidad pobre {FIG. 12}. Las predicciones de las cantidades de dilución, hechas con el modelo de formación de NO, concuerdan con los datos experimentales. Con dilución extrema los niveles de NO son 100 ppm y los NO formados en la zona de flama no pueden desprejarse

4.3 FORMACION DE MONOXIDO DE CARBONO.

En los MECH las emisiones de CO se controlan por la razón A/C, debido a que operan cerca de la estequiometría. Para mezclas ricas, la concentración de CO en el escape aumenta con la razón equivalente. Así, los niveles de CO en el escape son menores que los de la cámara de combustión, pero son mayores que los valores de equilibrio para las condiciones de escape.

De las reacciones importantes de la química del CO, se tiene que tres son básicas [7]:



para las cuales se tiene,

$$\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = \sum_{i=1}^k (R_i^- - R_i^+)$$

V es el volumen del sistema elemental considerado, n es el total de moles, R⁺ y R⁻ son las reacciones i hacia delante o hacia atrás, y k es el número de recombinación incluido.

En los motores de varios cilindros el CO aumenta conforme la mezcla se enriquece; y también por el calentamiento y la aceleración. Su oxidación en el sistema de escape, sin dispositivos, no ocurre en grado significativo porque la temperatura del gas de escape es muy baja

4.4 FORMACION DE HIDROCARBUROS NO QUEMADOS.

Los hidrocarburos (HC) son emisiones orgánicas que se forman por la combustión incompleta del combustible, indicando la ineficiencia de la combustión. Las emisiones de HC son típicamente 1000-3000 ppm, corresponden a 2.5% del flujo de combustible. Las emisiones son afectadas por la composición del combustible (Tabla 8), y suben rápidamente por el enriquecimiento de la mezcla o por el deterioro de la combustión, o por cualquiera de los mecanismos siguientes

TABLA 8 COMPOSICION DEL HC DEL ESCAPE DE MECH, POR CLASE.

CARBON, % DEL TOTAL DE HC	Parafinas	Olefinas	Acetileno	Aromáticos
Sin catalizador	33	27	8	32
Con catalizador	57	15	2	26

Fuente [7] HEYWOOD, JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS"

EXTINCION DE LA FLAMA EN LAS PAREDES. Se ha demostrado la existencia de capas de apagado (0.05-0.40 mm) en la parte fría de la cámara de combustión [7]. En la difusión de HC desde la capa apagada ocurre una oxidación subsecuente [7], para paredes lisas y limpias. Por eso, el promedio de las emisiones de HC de un

cilindro estandar, baja 14% cuando el mismo cilindro tiene las cabezas lisas y limpias, mostrando que la superficie de la pared afecta los niveles de HC.

MECANISMOS DE HC POR HUECOS. Los sitios en los que la flama es incapaz de penetrar causan HC no quemados Constituyendo el 5-10% de la fracción total de carga, se llaman huecos al volumen entre el pistón, a los claros de los anillos del pistón, a los huecos de las paredes del cilindro; y a los espacios cercanos a la bujía y a la cabeza de la válvula de escape.

En la compresión y la combustión la masa del flujo entra a cada hueco, el flujo sale cuando empieza a bajar la presión en el cilindro, y dependiendo de la localización de la bujía con relación al hueco del anillo, cerca del 50% del gas puede ser una mezcla aire-combustible no quemada, así que las emisiones de HC serán altas cuando el anillo está lejos de la bujía. Con el hueco del anillo cercano a la bujía, las emisiones de HC son bajas porque el gas quemado alcanza 9-42% del promedio para cualquier juego de condiciones de operación.

Eliminando los huecos se logran reducciones de 47 y 74%; en cambio, el incremento del juego del pistón aumentará las emisiones de HC, pues la flama solo puede entrar al hueco y quemar la mezcla de HC para un juego de 0.18 mm[7].

ABSORCION Y DESORPCION DE ACEITE. La presencia de aceite lubricante en las paredes de la cámara de combustión incrementa la emisión de HC, siendo ese incremento proporcional a la cantidad de aceite.

La concentración de vapor de combustible (VC), que está cerca de la entrada del múltiple en la admisión y compresión, puede absorber alguna película de aceite de las paredes. En la compresión crece la presión del VC, y por la ley de Henry[7], la absorción continua. En la combustión se desorbe la película de aceite, y continua en la expansión y escape. Algo del VC de la desorción se mezcla con los productos a la alta temperatura de combustión y se oxida, pero el VC desorbido que queda en la capa fría o mezclado con el volumen frío puede escapar a la oxidación y contribuir a la emisión de HC no quemados.

COMBUSTION DE POBRE CALIDAD. La extinción de la flama en el volumen del gas, antes de que el frente de flama alcance la pared, es una causa de HC, bajo ciertas condiciones de operación del motor. En la expansión, bajan la presión y la temperatura de la mezcla no quemada en la cabeza de la flama; si lo hacen rápidamente la flama puede extinguirse. Esto puede ocurrir en el desembrague y carga ligera (donde la velocidad del motor es baja y la fracción residual es alta); con alta dilución por excesiva RGE o mezclas pobres, o con combustión muy retardada.

Conforme la mezcla se diluye, y empiezan a bajar la presión y la temperatura del gas no quemado en la combustión, se deteriora la calidad de la combustión y la estabilidad del motor [7]. Así, los HC no quemados aumentan con RGE a carga y velocidad constantes y se deteriora la calidad de la combustión. Cuando se detectan ciclos de quemado parcial, los HC suben rápidamente hasta la combustión incompleta del combustible en esos ciclos.

EFFECTOS DE LOS DEPOSITOS. Los depósitos adheridos a las paredes de la cámara de combustión incrementan los HC, como los depósitos de tizne hallados luego de correr el motor a una mezcla rica. Estudios con depósitos simulados[7], muestran aumentos de entre 10 y 100 ppm C/cm³, los más altos incrementos se dan para los depósitos cercanos a la válvula de escape. Cuando los depósitos son removidos, la emisión baja a 25% del nivel original.

Se cree que la absorción y desorción de HC por depósitos incrementan las emisiones de HC, y que los depósitos vigorizan los huecos. Sin embargo, los cambios en el juego del cilindro hacia los depósitos pueden afectar el proceso de apagado de la flama e incrementar los HC. Mientras que cualquier flujo desde los huecos durante la expansión y escape puede transportar HC no quemados al volumen de gases, más HC se quedan cerca de la pared.

OXIDACION DE HIDROCARBUROS. Los HC no quemados en la combustión pasan los procesos de expansión y escape sin oxidar. Se ha discutido su oxidación en las capas de apagado, donde la difusión de HC es rápida, y como los gases quemados son llevados a temperatura alta, la oxidación puede ocurrir rápidamente.

Aunque los HC parcialmente reaccionados se producen en el proceso de apagado de flama, están casi a la temperatura de gases quemados y son probablemente mezclados y quemados rápidamente; pero en realidad eso no ocurre [7]. Un estudio de HC saliendo de un hueco muestra que la oxidación completa se da cuando el gas del cilindro está a 1400K, así, una gran fracción de HC, saliendo de huecos o capas de aceite durante el escape, puede escaparse a la oxidación. En general, probablemente la mitad de los HC no quemados, formados por las causas descritas, se oxidarán dentro del cilindro.

En el sistema de escape puede haber oxidación de HC, la cual se mejora por la adición de aire. Pero el potencial de HC quemados baja rápidamente cuando la temperatura del gas comienza a bajar. El gas de escape en la salida del cilindro se encuentra a 800°C y en la salida del puerto de escape a 600°C; como oxidar los HC requiere 600°C, por 50 ms o más, solo en el puerto de escape y aguas abajo del múltiple puede ocurrir la oxidación de HC.

Es mucha la importancia de la temperatura del gas de escape en las emisiones de CO y HC quemados, debido a que la proporción de oxidación crece con la temperatura. Para combustible pobre, la oxidación incompleta de HC puede incrementar los niveles de CO, cuya oxidación empieza cuando la temperatura del gas llega al valor del calor soltado por la oxidación precedente. Ese calor acelera el proceso de quemado de CO, y subraya la importancia de la transferencia de calor.

En resumen, el porcentaje de HC no quemados saliendo del cilindro, varía entre 0 y 40%. Las condiciones de operación del motor con alta temperatura de escape (operación estequiométrica, retardado de la chispa, baja relación de compresión, velocidades altas) y tiempos de residencia amplios (carga encendida) tienen altos porcentajes de reducción. La inyección de aire en la base de la válvula de escape, en fase con el proceso de escape, mostró que para condiciones estequiométricas y ligeramente ricas de flujo secundario de aire, con porcentajes de más del 30% del flujo de escape se incrementó substancialmente el grado de quemado.

CAPITULO V. CONVERTIDOR CATALITICO PARA AUTOS.

La regulación de las emisiones de los motores de autos, tales como CO, HC y NO, deben guiarla los organismos gubernamentales y privados encargados de la salud humana [8], por el peligro de esas sustancias. Así, para mejorar la calidad del aire, se han hecho frecuentes regulaciones para reducir el impacto del escape en la formación de emisiones contaminantes, y para predecir las tendencias de la calidad del aire se han elaborado complejos modelos matemáticos

El desarrollo de tecnologías que cumplan las regulaciones de emisiones es responsabilidad de las industrias automotrices, por lo mismo, auspiciaron el progreso del Convertidor Catalítico (CC), la única tecnología disponible para satisfacer los más exigentes estándares, extendida mundialmente y aplicada con éxito en EUA, Canadá, Europa, Australia y Japón[8].

5.1 REGULACION DE EMISIONES.

La regulación de emisiones resulta complicada por la multitud de factores tales como la información de contaminantes, la química atmosférica, las variables meteorológicas y otros. Sumado a eso, los estándares de las emisiones no pueden ser comparados porque difieren las pruebas en las que son medidos. Empero, se han establecido rangos de control (Tabla 9) en todo el mundo para atacar el problema de la contaminación. Debido a que las emisiones del escape varían en función del modo de conducir y las condiciones ambientales, se han establecido ciclos de conducir y métodos de muestreo, ayudado esto por los progresos en la eficiencia de los sistemas de carreteras y del flujo del tráfico.

TABLA 9 ESTANDARES DE EMISIONES DE ESCAPE, EN g/Km, '87

PAIS	CO	HC	NO
EUA	2.11	0.62	0.25
Canada	1.55	1.93	1.2
Australia	9.3	0.93	1.9
Japon	2.7	0.39	0.48
Suiza	9.3	0.9	1.2
Corea	2.11	0.25	0.62

Fuente [8] K. C. TAYLOR. "AUTOMOBILE CATALYTIC CONVERTERS"

Otra parte clave de la regulación de emisiones es el protocolo [8] de evaluación. El protocolo es un requisito para contar con la evidencia de cumplir la regulación de emisiones y obtener los patrones de aprobación antes de la producción del auto. Generalmente toma la forma de documentos descriptivos de las pruebas a que se somete un auto prototipo e indica que cumple con las regulaciones. Un ejemplo de protocolo es el catalogo AMA de durabilidad, usado en EUA para predecir las emisiones de un autobús prototipo durante el funcionamiento por 80,000 millas.

Toda regulación de emisiones específica, que la producción de autos debe lograr que el auto prototipo y su producción cumplan con la regulación. Algunas regulaciones requieren probado de producción seleccionada, que evite la "sala de exhibición de autos probados a bajo kilometraje".

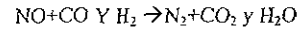
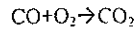
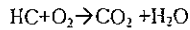
La EPA (Agencia de Protección del Ambiente, de EUA) solo tiene un programa de evaluación de emisiones de autos con un millage acumulado, deja a las manufactureras la responsabilidad sobre las emisiones del auto con 50 000 millas/5 años, y de revocar las familias de autos que excedan los estándares.

Para poder estandarizar las regulaciones mundialmente, se han simplificado las pruebas y los procedimientos [8]. Los estándares japoneses de emisiones son similares a los de EUA, pero más blandos porque no hay arranque frío y las velocidades son bajas durante el ciclo de prueba. En Europa se lograron catalizadores para motores mayores a 1.4 litros en 1992. En algunos países esto es nuevo y los logros vistos indican que los estándares se han logrado para los autos con motores de igual o menor tamaño.

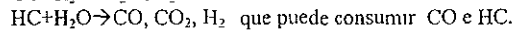
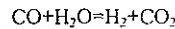
En México, los estándares de EUA de 1975 se implementaron en 1991 y los de 1986 en 1993. Los estándares de 1975 de EUA se implementaron en Brasil en 1992, y los de 1987 en 1997. Australia adoptó los estándares de EUA de 1976 en 1987. Más y más naciones siguen la pauta de EUA y Japón en el control de las emisiones y los productores de catalizadores desarrollan materiales catalizadores más hábiles.

5.2 CONVERTIDOR CATALITICO DE TRES VIAS (CCTV).

Para satisfacer el estricto 1 g/milla de NO se han usado muchos sistemas de control de emisiones, el más eficiente ha sido el convertidor catalítico de tres vías (CCTV), donde los HC y el CO son oxidados al tiempo que NO es reducido[8]. O sea,



Las reacciones para el agua y el vapor de agua son:



Muchas composiciones de catalizador diferentes son usadas en el CCTV. Un ingrediente esencial es el rodio (Rh), por su capacidad para convertir al NO. El Rh combinado con platino (Pt) reacciona si el convertidor es operado a una razón A/C cercana a la estequiométrica (14.6). En condiciones de más reducción que A/C=14.6, la eficiencia del catalizador para reducción del NO es alta y declina para oxidar CO y HC. Inversamente, en condiciones de más oxidación que 14.6, es alta la eficiencia para oxidar al CO y a los HC y declina para la reducción del NO.

El metal noble contenido por convertidor varía ampliamente, se tienen, en onzas troy, 0.03-0.10 de Pt, 0.005-0.017 de Rh, y 0.0-0.1 de Pd. La relación Rh a Pt en EUA es 10/1, y en Europa es 5/1. Sin embargo, el costo del metal y la demanda mundial de adopción del catalizador, requieren que el metal noble se prepare y use más efectivamente[8].

Respecto a efectividad catalizadora, el Pt y el Pd se usan en la oxidación del CO y los HC; ambos promueven la reducción del NO pero el Rh es mejor. En adición a los metales nobles, el CCTV contiene cerio y otros aditivos como lantano, níquel o acero para mejorar el funcionamiento durante la perturbación de A/C y para estabilizar el soporte de alúmina contra la degradación térmica.

Como complemento para uso del CCTV, se cuenta con un sistema de control de la razón A/C que mejora la composición estequiométrica del gas de escape. Este ciclo es cerrado, consta de un sensor de oxígeno en el escape y un tablero microprocesador, ajusta la razón A/C continuamente y resulta en cortas perturbaciones de 0.5-4 hertz, con una amplitud de 0-0.5 A/C. Este sistema fue usado primero con los carburadores, los cuales están siendo reemplazados por un control de inyección de combustible.

5.3 DURABILIDAD DEL CATALIZADOR.

La durabilidad del catalizador con alta actividad debe ser de 50 000 millas/5 años [8], por lo que las emisiones no deben exceder los estándares al cumplirse ese periodo. La clave para conseguir una desactivación suave consiste en construir el diseño del catalizador tan bien como el sistema de control de emisión del auto.

Los mayores mecanismos de deterioro del catalizador son el daño térmico por muy altas temperaturas, el ataque por contaminantes en el escape, y el daño mecánico del soporte. Las investigaciones para identificar la naturaleza del deterioro y su impacto en el funcionamiento han incluido estudios "post-mortem" de catalizadores usados y estudios de envejecimiento simulado. Los primeros revelan que la exposición a alta temperatura en condiciones de oxidación daña la conversión de CO y de HC. El examen del catalizador usado revela varios cambios pero no se correlaciona un solo factor claramente con el funcionamiento, excepto en daños severos.

Las exposiciones a alta temperatura dañan al catalizador por el sinterizado del metal noble, disminuyendo la fracción de metal disponible para las reacciones catalíticas y empeorando la actividad. Entre las condiciones del auto que pueden producir *alta temperatura* están los repetidos fallos de encendido, que resultan en la oxidación de grandes cantidades de combustible no quemado sobre el catalizador.

A bajas temperaturas las condiciones de oxidación dañan al CCTV, más que las de reducción. Por eso, un CCTV añejado de Pt-Rh es desactivado más fácilmente a una razón A/C pobre que para una rica, durante una breve exposición.

Una temperatura excesivamente alta daña al soporte catalizador. El monolito cerámico puede fundirse, formando canales por los que el gas de escape pase sin contactar el catalizador. Al soporte de alúmina puede dañarlo por la promoción de la *transición de la alúmina* y la pérdida del área superficial. Las pérdidas del soporte catalítico resultan en la densificación y el rompimiento del washcoat. Otros mecanismos de pérdidas son la abrasión y el rompimiento de los pellets catalizadores.

El fósforo y el plomo son los venenos que atacan al catalizador [8]. La actividad catalizadora afectada por el Pb solo se recupera totalmente por el cambio a gasolina sin Pb. El *fósforo reacciona fuertemente con el soporte* de alúmina y tiende a acumularse a la salida del pellet, en el mismo lugar que el metal noble; puede depositarse en más de una forma química y su ataque no es revertido por tratamientos térmicos.

Otros elementos, como el azufre del combustible, no interfieren con el funcionamiento del metal noble del catalizador tan fuerte como con el metal base. La compatibilidad con el SO_2 fue una de las razones para elegir un catalizador de metal noble. Los contaminantes del combustible, como componentes orgánicos y silicón, pueden degradar al catalizador y a los sensores de oxígeno. También el Manganeso de los aditivos afecta la actividad del CCTV.

5.4 MATERIALES CATALIZADORES COMUNES

Los catalizadores más usados se preparan basándose en metales nobles o mezclas de platino (Pt) y níquel (Ni), y los menos usados son las cromitas y el CuO . Los catalizadores están formados por estructuras monolíticas (cerámica en forma de panel) o por gránulos (pellets) de alúmina que sirven de soporte a una mezcla formada por 0.5% Pt y 0.2% Pd. Para la eliminación de las trazas de hidrocarburos se usan catalizadores de Pt, soportados por estructuras cerámicas de aleación de Ni y Al.

En cuanto a los óxidos metálicos soportados, el catalizador más usado es una mezcla de óxidos de manganeso y cobre, con un poco de Ag_2O para resistir al vapor de agua. Para efectuar la eliminación del CO de los productos, los catalizadores suelen ser mezclas de óxidos de hierro y cromo.

Los materiales catalizadores como el níquel, cobalto, molibdeno y wolframio, presentan actividad en el proceso de eliminación del CO, pero los catalizadores comerciales son fabricados exclusivamente de níquel soportados sobre sílice o alúmina. El mayor problema de éstos materiales es la facilidad con la que se envenenan por compuestos de azufre.

También son usados los metales del grupo platino (MGP) tales como el Pt, el Pd y el Rh. Los requerimientos de los MGP en el CCTV se determinan por las reacciones que presenten en el catalizador. Para oxidar los HC no quemados, S y CO , se usa Pt, Pd o una mezcla de ellos; el papel del Rh es la de reducción de los NO_x . En los inicios de los 90's se usaron sistemas de cama dual, que contienen un catalizador reductor (Pt/Rh) seguido por uno de oxidación (Pt/Pd). Ahora se usa un sistema de control de A/C, con inyección electrónica de combustible, sensores y un solo catalizador de 3 vías que contiene Pt y Rh en razón de 5:1 como metales activos.

Hay pocas fuentes de MGP para su explotación económica, las reservas (Tabla 10) a las tasas de consumo actuales alcanzan para 250-400 años [20].

TABLA 10 RESERVAS DE Pt, Pd Y Rh EN MILLONES DE ONZAS

ORIGEN	PLATINO, Pt	PALADIO, Pd	RODIO, Rh
SUDAFRICA, Merenskyref	333	141	17
UG2	437	365	83
Plantref	160	175	12
Canada, Sudbury	3	4	1
ex-URSS, Noril'sk	50	142	6
EUA, Stillwater	7	23	3
TOTALES	990	850	120

fuente [11] "CATALYSTS in automobiles a history"

La implementación del convertidor catalítico en Europa del Este, Brasil y México, y la implantación de estándares más rígidos de emisiones en EUA [20], que representarían los estándares mundiales del control de la contaminación por autos, elevaron el consumo de MGP para el catalizador. En consecuencia, se investiga actualmente con otros materiales.

5.5 ALTERNATIVAS AL CATALIZADOR DE RODIO.

El CCTV contiene platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) [9]. El Rh fue incorporado [21] al catalizador en 1981 (EUA), para lograr los estándares de emisiones de NOx. Hasta entonces, los catalizadores contenían Pt o Pd para oxidar al CO y los HC. En los 80's se usó un catalizador de Pt y Rh y mejoró mucho el control de las emisiones del auto.

El Rh tiene la habilidad para la reducción selectiva del NO en la presencia de oxígeno en una mezcla estequiométrica, dirigiéndolo a N molecular y agua. Por su escasez, el Rh se mina a una razón de 1:17 respecto a Pt, y actualmente a una razón de 1.3-1'10. Esta relación excede la relación natural de esos metales, por tanto, afecta su precio y disponibilidad. La razón de minado de Pt, Pd y Rh es importantísima debido a que es interdependiente y no es económicamente factible minar más MGP solo para lograr la sustitución del Rh [20]. Esto enfatiza la importancia del uso óptimo de Rh, asociado con el bajo grado de recuperación de Rh de catalizadores usados.

Con el incremento del control de las emisiones, el costo del Rh creció por un factor de 4 entre 1989 y 1990. Eso llevó a incrementar la inversión en la formulación catalítica, sin comprometer el funcionamiento.

Para determinar las necesidades a satisfacer por un catalizador (reemplazo del Rh) se precisa saber qué hace el Rh en los sistemas comunes. Empero, el papel del Rh por sí solo en un CCTV es desconocido [21], pudiendo ser necesario o de poca importancia. Como no hay datos para un sistema Rh-solo, las conclusiones que se obtienen de pruebas de laboratorio destacan que: (1) durante el calentamiento, el cargado equivalente de Rh supera en funcionamiento al Pt, es más resistente al azufre y mantiene su conducta de lightoff, (2) durante el quemado, el Rh mantiene su buena actividad sobre los NOx, cuando Pt y Pd fallan, (3) a estequiometría los PGM tienen una buena actividad sobre los NOx, (4) el Rh resiste más al sinterizado que el Pt y, (5) hay evidencia que la durabilidad del Rh puede ser ayudada por su interacción sinérgica con el Pt.

Entre las alternativas al Rh se tiene al Pd, Ru, Ir, Is, y los metales base (Cu en especial), destacándose Pd, Ru e Ir. En una prueba [21] con una carga de 1.2g de Pt y 0.12g. de Rh sobre un soporte cerámico, se tuvieron eficiencias de conversión de HC de 90% en los sistemas Pt/Rh y Pt/Pd, y de 85% para Pd-solo; el Ir-solo y Ru-solo resultaron en 20%, indicando una desactivación severa. Para la eficiencia de conversión de CO, el sistema Pt/Rh supera a los demás, con Pt/Pd cerca; la actividad del Rh-solo fue igual que la del Pt y mayor que la del Pd. Para la reducción

de los NO_x, son buenos el Pt/Rh y Pt/Pd, remarcando que la actividad de Pd-solo es igual a la de Rh-solo en la conversión de NO_x.

En otra prueba[20], con Pt/Pd se logró en 97/97/92%, y con Pd-solo 92/69/71%. En comparación con los catalizadores de Ru-solo e Ir-solo, Pt/Ru y Pt/Ir son mejores que Pt-solo. Así, la conducta catalítica de Ir es similar a Pt, y la conducta del Ru es similar a la del Rh. Aunque no hay evidencia de un fuerte sinergismo entre Pt y Rh en el catalizador Pt/Rh, o entre Pt y Pd en el catalizador Pt/Pd, el Rh y el Pd mejoran la eficiencia de un Pd-solo, en contraste con Ru e Ir.

Concluyendo, los catalizadores de Ir y Ru no funcionan igual o sinérgicamente mejor que el Rh en los sistemas simple o bimetalico: luego presentan una desactivación catalítica severa. Catalíticamente, la actividad de Pt/Ir para NO_x en lugar rico es muy parecida a Pt, y la actividad de Pt/Ru es similar a la del Rh. El Pd combinado con Pt, ofrece la mejor alternativa de los MGP para reemplazo del Rh; no hay evidencia de un efecto sinérgico de los sistemas Pt/Rh o Pt/Pd en su influencia en la actividad relativa a sus componentes. Comparando con Pt-solo, la adición de Pd o Rh siempre mejoró la actividad de Pt, ya que la adición de Ir o Ru no lo hizo, sino que lo degradó: el sistema Pt/Pd merece un estudio para el seguimiento como alternativa del Rh[20].

5.6 EL PAPEL DEL METAL SOPORTE EN EL CCTV.

El diseñador del catalizador centra su interés en las interacciones del Rh o el Pt con el soporte, así como en determinar la disponibilidad y la naturaleza de los sitios activos de esos metales, determinando con esto la reactividad. Así, se sabe que el Rh empieza a penetrar la superficie de Y-Al₂O₃ a 600°C, por la reacción del estado sólido entre el Rh₂O₃ y el Y-Al₂O₃. Al reducir la reactividad del soporte, disminuirá esta penetración superficial y la actividad del Rh se reducirá drásticamente.

La interacción del Pt con el soporte, por su parte, obliga a maximizar y mejorar la dispersión. Para lograr esto, se usan aditivos como la ceria (CeO₂), donde los iones de oxígeno son más reactivos que en Y-Al₂O₃. Así, 2.6% de ceria en Y-Al₂O₃ incrementa la concentración de superficie de PtO desde 2.2 a 4.2 μ mol Pt/m², evidenciando que la interacción del metal con el soporte, en condiciones de oxidación, juega un papel significativo en el diseño de un catalizador práctico y durable[9]. Recientemente se vio que la adición de ceria a un catalizador Pd/Al₂O₃ resulta en un estado de superficie Pd que es más difícil de reducir.

Otro grado de modificación del catalizador se logra introduciendo componentes que afectan la dispersión del metal y tienen actividad catalítica propia, como el óxido de molibdeno o molibdena. Esta, forma una fase bidimensional en Y-Al₂O₃, afectando con eso la dispersión de Pt y sus propiedades catalíticas. Se puede apreciar el efecto de la reactividad afectada por un modificador activo, así se ha visto que la misma conducta de envenenamiento de Pt con respecto al CO, en condiciones de reducción, es más obviada por la presencia del molibdeno.

ESTRUCTURAS SENSIBLE A REACCIONES(ESR). Las ESR ocurren en el convertidor catalítico por la ruptura de una unión C-C en la superficie de reacción, y son influidas por la dispersión del metal noble. En consecuencia, una ESR muy importante es la oxidación de HC saturados, la cual no ocurre fácilmente en un catalizador de Pt con muy alta dispersión[9]. Otra consecuencia importante de las ESR se da con la oxidación del metano, quien no tiene una unión C-C para ser partida, y es por tanto el hidrocarburo más difícil de oxidar. La oxidación de ésta no bastante reactiva molécula es de importancia práctica, pues hay propuestas para bajar las emisiones de HC que no pueden ser alcanzadas sin al menos una oxidación parcial del metano.

Otra ESR es la oxidación de SO₂. Se ha visto que la oxidación de SO₂ se inhibe por la estabilización de la dispersión de Pt por ceria o molibdena. La presencia de óxidos de azufre tiene una gran influencia en la oxidación de los HC saturados. También ayuda a que un catalizador con un 0.03% de Pt sea tan activo como uno con 7%,

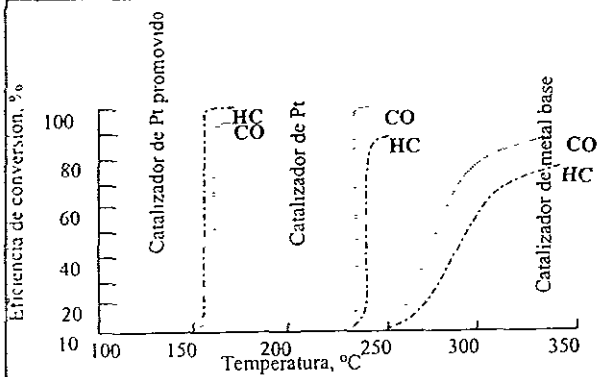


FIGURA 5.6a. Funcionamiento de light-off de varias formulaciones catalizadoras indicando la influencia de los metales base en la promoción del catalizador de platino para operación a bajas temperaturas.

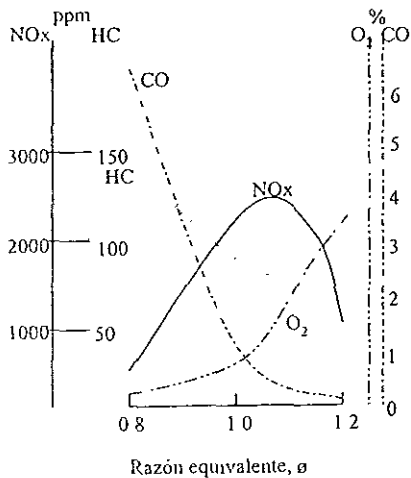


FIGURA 5.6b. Efectos de la razón A/C en las emisiones. Variación en la composición con la razón equivalente σ

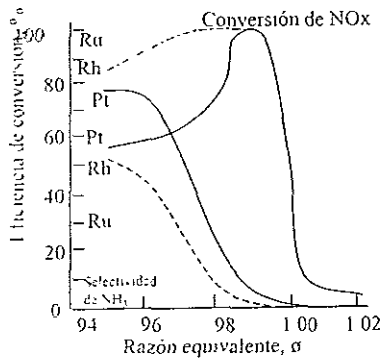


FIGURA 5.6c. Conversión de NOx y selectividad de NH₃ para catalizadores de Pt y Rh-Pt. La oxidación del Ru se pierde gradualmente en el gas de escape

FUENTE[11] CHURCH M. L. "CATALYSTS in automobiles. a history" Junio/1989

bajando la temperatura de conversión un 50%, de 500 a 250°C. Este cambio de actividad es atribuido a la formación, por adsorción, de un grupo de sulfatos superficiales y la subsecuente oxidación de SO₂ a 200°C.

RESISTENCIA AL ENVENENAMIENTO. A veces, la reactividad del catalizador en las ESR puede determinar la resistencia al envenenamiento, en particular por Pb, influyendo en la durabilidad del catalizador. Una mínima cantidad de Pb puede tener una gran influencia de desactivado. El Pd es muy sensible para trazos de Pb, el Rh es solo un poco menos susceptible que el Pd, y Pt es el más resistente.

En contraste, un mínimo de azufre atrapa al Pb. Para esto, el S debe estar en su estado de oxidación hexavalente y combinarse con el óxido de Pb para formar un sulfato estable, quien en sí mismo es un sitio de no ataque. Esos sulfatos de Pb actuarán como un sitio específico de no ataque, impidiendo el acceso de los reactantes a la superficie. Solo el Pt es un buen catalizador para la oxidación de SO₂ a SO₃, pues en un catalizador de Rh, el Pb está presente como un óxido; y en un catalizador de Pd, está como un componente intermetálico con el Pd.

La asociación del Pb con el metal noble es específica, debido a que las moléculas transportadoras de Pb se descomponen en los sitios del metal y dejan el Pb en la superficie. Esa especificidad es la razón de que cantidades mínimas de Pb sean sumamente perjudiciales.

5.7 AVANCES EN SOPORTE CATALITICO.

Aunque el catalizador es el ingrediente clave en el CCTV, un elemento vital de su diseño es el soporte del catalizador. El sustrato debe funcionar y sobrevivir en los muy hostiles ambientes del escape del auto, para lo cual debe proveer [10]: gran área superficial; buena adhesión del catalizador; baja contrapresión de escape; resistencia a alta temperatura, al choque térmico y a la corrosión; resistencia mecánica; y bajo costo.

Uno de los soportes comunes de los catalizadores es la cerámica porosa, donde se usa un gran número de pellets de alúmina altamente porosa en los que se impregna el metal. Consta de volúmenes empacados en un contenedor compacto.

Otro soporte es el tipo monolito, el cual es un panel de finas paredes multicanaladas. Las paredes cerámicas entre los canales constituyen la superficie soporte para el catalizador. Aunque son porosas, no son la superficie directa para el metal. Una capa protectora de alúmina llamada washcoat, provee una ultra alta superficie para los agujeros del catalizador.

Ambos sistemas de sustrato tienen buen servicio, pero los convertidores monolitos están mejor adaptados y tienden a ser el diseño dominante para satisfacer los estándares de emisiones y los diseños de los autos. Actualmente constituyen el 80% de los convertidores de autos en el mundo. Sin embargo, las unidades pelletadas tienen distintas ventajas y continúan jugando un papel importante.

Un tercer sustrato catalizador, poco desarrollado, ofrece como única ventaja su alta temperatura de aleación metálica. Se produce normalmente en forma de panel, pero los datos no constituyen una base para aceptar su producción.

MONOLITO CERAMICO. Actualmente es el sustrato elegido en el mercado mundial por su diseño celular, provee gran área superficial, rápido lightoff, baja contrapresión del gas de escape, compatibilidad con el catalizador y las cubiertas, y bajo costo. El sustrato del monolito cerámico es casi totalmente de cordierita, el cual es una fase del sistema 2MgO-Al₂O₃-5SiO₂. Los beneficios de éste material son:

- Resistencia a la fractura por choque térmico, por su bajo coeficiente de expansión térmica ($8-12 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)
- Un alto punto de fusión, 1460°C
- Su porosidad y la distribución de tamaño del poro, 4-15 micrones
- Suficiente fuerza de compresión
- El material es crudo, por lo cual es económico, disponible y de propiedades aceptables.

Los monolitos cerámicos se han producido[10] en celdas de varias densidades y geometrías. Los estándares de la industria automotriz son de 400/6 celdas de forma cuadrada y algunas de 236/12 triangulares. El diseño inicial de 1975 fueron de 200/12 pero luego se pudo aumentar el número de celdas y adelgazar las paredes.

RESISTENCIA AL CHOQUE TERMICO. Una propiedad clave del monolito de cordierita[10] es la habilidad para resistir a la fractura por esfuerzos térmicamente inducidos. En el escape, los rangos de temperatura y flujo de los gases cambian muy rápidamente. En muchos diseños de convertidor, el panel no estará uniformemente caliente debido a que el flujo de gas no es distribuido por toda la sección transversal, sino que es concentrado y el área periférica tiende a permanecer fría. El gradiente de radiación térmica también ocurre en la dirección longitudinal durante el periodo de calentado. La composición del cordierita minimiza la fractura térmica de esos esfuerzos por virtud de un bajo coeficiente de expansión térmica.

USO EFECTIVO DEL METAL. El monolito de la cordierita provee una superficie porosa uniforme, por lo que se ha provisto él mismo, como un sustrato efectivo para el washcoat. La cantidad de alúmina elegida como washcoat depende de la cantidad total de poros, y de su distribución, forma y tamaño. También, la cantidad de metal elegido depende de la cantidad de poros en el sustrato. Todo esto ha implicado optimizar las propiedades típicas del sustrato en las capas catalíticas.

RESISTENCIA A LA TEMPERATURA. La temperatura de fundido (1460°C) es mejor que la alcanzada en la operación normal en el escape del auto, pero los productos de combustión no quemados y la reacción catalítica (es exotérmica), originan un incremento potencialmente drástico de la temperatura en la cama catalizadora. El monolito fundido es una experiencia conocida, aunque no a nivel serio.

Mejorando la resistencia a la temperatura permitirá: reducir el número de incidentes de fundido en uso, acoplamiento del convertidor cerca del múltiple de escape, cambiar las aplicaciones del catalizador con altas temperaturas de escape en operación, y permitirá condiciones de operación como alta velocidad de conducción. Se ha logrado aumentar la resistencia a alta temperatura usando una fase de cordierita combinada con una fase refractaria, mullite. Pero la cordierita fundirá a 1450°C y solo se logra un incremento marginal, mientras que la adición de mullite en la cordierita degrada la resistencia al choque térmico.

Resulta difícil desarrollar alta temperatura de los materiales, sin sacrificar la resistencia al choque térmico, y eso ha llevado las investigaciones por otro rumbo, como examinar el control de la micro-estructura. Así, se logra la resistencia al esfuerzo térmico por un gran número de microgrietas actuando como un mínimo relevo de esfuerzo.

FLEXIBILIDAD DEL DISEÑO. El desarrollo de las nuevas aplicaciones llevó el interés al tamaño físico y a la limitación de la forma del panel. Previamente era redondo; pero sus actuales configuraciones muestran una sección transversal irregular que permite el posicionamiento del convertidor en una localización inusual en el auto[10].

CONTRAPRESION. La contrapresión es producida por la presencia del convertidor en el sistema de escape. Es importante porque afecta directamente la eficiencia volumétrica del motor y la economía del combustible. El cambio de presión es una función, entre otras, de la fricción por la resistencia del sustrato al flujo. Esa fricción puede reducirse por un diseño con gran área abierta frontal y un gran diámetro hidráulico de las celdas, lo cual puede lograrse por el uso de paredes delgadas.

RAPIDO LIGHTOFF. Ya que el metal catalizador se hace activo hasta llegar a 400-500°F y que la transferencia de calor desde la entrada de los gases es la única fuente de energía, una clave para el funcionamiento efectivo es cortando el intervalo de arranque frío. La contribución del monolito para un corto lightoff[10] ha sido muy estudiada. La respuesta térmica del monolito se incrementa conforme su red disminuye su espesor, debido a que los sustratos con paredes delgadas permiten un rápido calentamiento de la parte frontal, y tienen un bajo gradiente térmico en la región posterior. Ambos logran rápido lightoff.

MATERIAL EX-21. Es un nuevo desarrollo de la composicion actual, EX-20, que logra rapido lightoff y baja contrapresion, por sus paredes de celda especialmente delgadas. Tambien logra reducir la porosidad total del cuerpo ceramico en un 20%, resultando en un incremento de la fuerza de la pared El EX-21 (Tabla 11) tiene la ventaja de que la fuerza aumenta por la produccion de la pared delgada apropiada (de la celda), sin sacrificar la integridad mecanica general del monolito de cordierita.

Se han hecho mejoras en el arreglo del soporte del monolito de cordierita sin el metal contenedor. Actualmente se usa extensamente un filtro capaz de contener alta temperatura, compuesto de fibra ceramica en una base vermiculita, y que es capaz de calentar el monolito de cordierita El metal puede tambien actuar como un sello de gas para evitar su escape en el catalizador monolito[10].

TABLA 11 COMPARACION DE PROPIEDADES FISICAS

PROPIEDAD	EX-20	EX-21
Coef. Expansión térmica(in/in°Cx10 ⁻⁶)	7.6	5.8
Esfuerzo a romper (PSI) eje a	4163	6138
eje b	779	1053
eje c	48	53
Absorción de agua (EM/in ³)	1.23	1.03
Punto de softening	1400°C	1440°C
% apertura de porosidad	0.34	0.28

Copyright © JOHN S. HOWITT "ADVANCES IN AUTOMOTIVE CATALYSTS SUPPORTS"

CONVERTIDORES PELETIZADOS. El catalizador se ha usado efectivamente como un sustrato catalizador en otras aplicaciones, tal como la industria del petróleo, mucho antes de que fueran adaptados para los autos. Tienen buena capacidad para un gran volumen, y para baja velocidad del motor con baja temperatura del gas de escape. Los pellets tienen forma esférica o cilíndrica de diámetro entre 1/8" y 1/10". Las ventajas de éste convertidor son:

- 1 Gran área superficial geométrica
- 2 Alta resistencia térmica
- 3 Habilidad catalizadora para reemplazos
- 4 Resistencia al choque térmico.

Las medidas tomadas desde 1975[10] para mejorar el diseño y funcionamiento del convertidor peletizado, han dado como ventajas:

- 1 Mejoría del funcionamiento y de la durabilidad, lo cual es en gran parte el resultado de la resistencia al ataque y ha sido logrado con solo un sistema de posicionamiento de varios catalizadores de metal a diferentes niveles de la subsuperficie.
- 2 Mejorías del funcionamiento en el calentamiento transitorio del catalizador por el uso de pequeños sustratos de gran área superficial
- 3 Mejorías en el tamaño y el peso del convertidor, que han sido reducidos por el uso de pellets de baja densidad en una cama lo cual logra también incrementar la porosidad

Los nuevos diseños de convertidores peletizados están produciéndose específicamente para cambiar aplicaciones y para bajar la contrapresión, usando aceros de alta temperatura.

METAL MONOLITO El soporte del monolito de cordierita de aleaciones metálicas, ha sido poco desarrollado. Ofrecen numerosas ventajas potenciales, pero no tienen éxito en la producción para autos. El metal monolito constituye básicamente el diseño celular del monolito de cordierita, pero el panal está formado normalmente por ventallas espiralmente alternadas y metal corrugado, en laminas del piso. Ofrecen como ventajas importantes:

- 1 una pared ultra delgada (0.04mm), estructurada para rápida catálisis de lightoff y una gran área superficial geométrica,
- 2 resistencia al esfuerzo mecánico y al choque térmico,
- 3 flexibilidad del diseño para tamaños y formas,
- 4 potencial ensamble simplificado, y
- 5 Baja contrapresión

La aleación del metal para esta propuesta está disponible de varias fuentes. Se ha dirigido considerable atención al problema de aplicar el catalizador en el metal superficial, pero el mayor problema generalmente es el costo competitivo con materiales existentes, larga adhesión térmica para el catalizador washcoat en la superficie del metal y el fundido a alta temperatura.

5.8 CONVERTIDOR MONOLÍTICO.

El convertidor monolítico (CM) {FIG. 13} es el más fascinante y complicado reactor químico[22]. Similarmente al reactor catalítico de la industria química, busca alta conversión de los reactivos; pero no se tiene un lote de variables de operación tales como el tiempo, la velocidad y la temperatura de enfriamiento; solo se cuenta con los "parámetros de operación".

REGIMEN DE FLUJO.

El régimen de flujo en los tubos de escape y los canales se da por los números de Reynolds; el flujo es laminar si $Re < 2500$. En los canales de un CM típico $Re < 1000$, pero el flujo casi siempre es turbulento en la entrada/salida de los tubos.

El cambio del régimen de flujo en los conos convergente/divergente resulta en una distribución de velocidades no uniforme por toda la sección transversal del CM. Consecuentemente, el tiempo de contacto entre los contaminantes y el catalizador varía de canal a canal.

La distribución de velocidades también afecta a los procesos de transferencia de masa y calor del volumen del gas al washcoat, y a la actividad del catalizador. Además, dado que la temperatura local depende de la convección axial, la conducción radial, la pérdida de calor en la frontera del convertidor, y la generación de calor por las reacciones, se deduce que están íntimamente ligados los campos de temperaturas y velocidades.

Los factores clave que rigen al patrón de flujo se pueden resumir en los siguientes resultados:

- 1 La alta razón de flujo distorsiona el perfil radial de velocidad
- 2 Los tubos, mofle y cono convergente localizados aguas abajo del CM no afectan al patrón de flujo
- 3 El diámetro de la entrada del tubo rige la distribución radial de velocidades. Una entrada pequeña hace menos uniforme la distribución de la velocidad y es responsable de una velocidad máxima en el centro del CM.
- 4 Un apropiado deflector de flujo, localizado en el cono divergente, puede hacer más uniforme la distribución de velocidades, elevar la conversión de estado estable y reducir el deterioro del catalizador. Contrariamente, la caída de presión generalmente crece, y el lightoff es delinado respecto a un CM con un deflector.

Al visualizar la sensibilidad de la conversión de CO y de HC, para el patrón de flujo, por comparación de un convertidor estándar y uno equipado con un deflector en el cono divergente {FIG. 14}, se ve que la velocidad alta del fluido en el centro del CM sin el deflector es responsable del deterioro de las conversiones y de la rápida desactivación.

TRANSFERENCIA DE MASA Y CALOR.

Debido al régimen de flujo laminar en los canales, los reactivos se difunden radialmente hacia el washcoat, mientras la transferencia de calor desde el volumen de gas al washcoat ocurre por conducción.

Similarmente a las resistencias a la transferencia de masa y de calor en la fase gas, hay posibles resistencias en el washcoat. El problema es más complicado porque las resistencias están íntimamente ligadas con las reacciones químicas. Si la temperatura del washcoat es radialmente uniforme y no hay convección, se concluye que al aumentar el radio de reacción, o espesura del washcoat, se refuerza la resistencia difusional interna.

Debido a la permeabilidad finita del washcoat, el flujo de gas puede inducir convección en los poros del material. En el pellet del catalizador estándar ese efecto es despreciable, excepto para poros grandes. Con una capa catalítica muy delgada, la convección interna no siempre puede excluirse si los poros son cerrados. Aún así, la rugosidad de la superficie del washcoat puede mejorar la convección interna. En la delgada capa catalítica el proceso de convección reducirá la resistencia a la transferencia de masa.

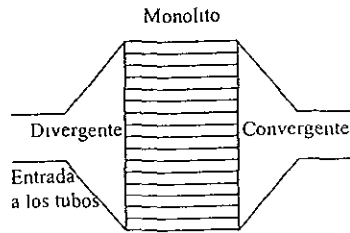


FIGURA 13. Esquema de convertidor catalítico monolítico

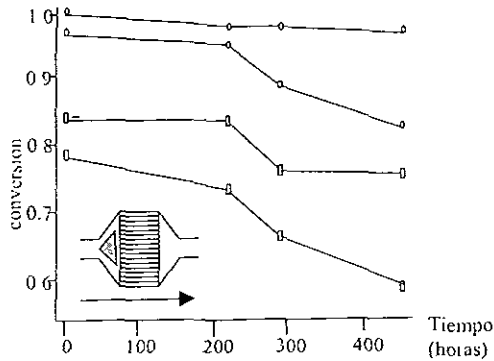


FIGURA 14. Conversión de CO (círculos) e HC (cuadros) contra tiempo en el flujo. Figuras llenas deflector cónico en el divergente. Figuras vacías sin deflector.

FUENTE[22]: D. SCHWEICH AND J. P. LECLERC "FLOW, HEAT, AND MASS TRANSFER IN A MONOLITHIC CATALYTIC CONVERTER" Catalysis and Automotive Pollution Control II

ESTADO ESTABLE MULTIPLE Y ESTADO TRANSITORIO.

Los CM están virtualmente en el estado transitorio (arrancar, acelerar, cambio de marcha), esto dificulta dar reglas generales respecto a la etapa que rige el proceso. El problema se complica porque la multitud de estados estables hacen variar al fenómeno. No importando el número de estados estables, el fenómeno de lightoff (LO) es responsable de los fuertes gradientes de temperatura. En el resumen de los procesos, y *asumiendo* que el reactor está inicialmente a la temperatura del gas de alimentación:

1. Cuando la temperatura de alimentación es baja, la reacción química es la etapa controlada. El catalizador trabaja a *baja temperatura* y la conversión es baja. Si la temperatura de alimentación es muy baja, entonces no puede haber LO. Para un rango intermedio de temperatura de alimentación, el LO ocurre en el interior del reactor. Cuando hay 2 posibles estados estables en el punto de LO, el catalizador salta desde un estado frío hasta un estado caliente.
2. Cuando hay un solo estado estable el salto es más gradual. *Aguas abajo del punto de LO*, la reacción química puede ser más rápida que el control de la transferencia de masa en la película, y la temperatura del sólido es *T₀ más la temperatura adiabática J₀*. La concentración del volumen de gas y la temperatura varían acorde a los *coeficientes de transferencia* de calor y de masa. Cuando la temperatura de alimentación es suficientemente alta, el LO ocurre a la entrada y todo el reactor puede estar bajo control en la película de transferencia.

ARRANQUE DEL CONVERTIDOR. El lightoff (LO) del convertidor puede obedecer a varios casos. Si el LO ocurre *aguas abajo*, entonces posiblemente se mueve hacia *atrás* cuando la *temperatura* de entrada aumenta. Pero, a arranque frío la temperatura inicial del convertidor es mucho menor que la de alimentación. Consecuentemente, los sólidos enfrían el gas y así evitan algún LO *aguas abajo*. Cuando la temperatura de entrada es lo *suficientemente alta*, el LO ocurre cerca de la entrada y entonces la zona caliente se extiende progresivamente *aguas abajo*. Para un rango limitado de temperatura de alimentación, el LO puede ocurrir en el reactor y entonces expandirse *aguas arriba* y *aguas abajo*.

FUGA TÉRMICA. Es responsable de la *destrucción del monolito*, pero la explicación de la fuga térmica es cualitativa. La falla del encendido del motor puede ser responsable de altas concentraciones de reactantes, lo cual resulta en un alto incremento de la temperatura adiabática que puede ser suficiente para alcanzar la temperatura de *fusión del sustrato*. Una alimentación rica de H₂ puede aumentar drásticamente la temperatura adiabática, J₀. El retraso del motor resulta en una disminución de temperatura del gas de escape y en un alto contenido de HC. La alta concentración de HC hace que el incremento de J₀ sea mayor. El calor previamente almacenado en el tubo de escape en el convertidor, puede calentar el gas de escape por unos pocos segundos, y así la temperatura de alimentación puede ser tan alta como *antes del retraso*. Cuando J₀ es del orden de 500K y la temperatura de alimentación cercana a 1000K, el monolito se funde al punto del LO.

CAPITULO VI. EXPERIMENTO.

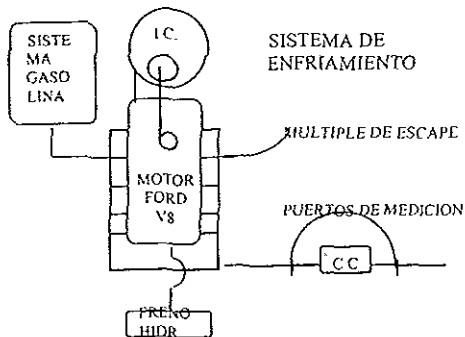
La solución de los problemas reales implica una combinación de la información analítica y de la experimental. En general, primero se aproxima la situación física real con un modelo matemático que sea suficientemente simple para obtenerse una solución. Después se efectúan mediciones experimentales para verificar la validez de los resultados analíticos. Basándose en estas mediciones se pueden hacer refinamientos al análisis; el procedimiento se puede continuar verificando cada vez que se obtienen los resultados. Los resultados experimentales constituyen una liga esencial en este proceso iterativo.

Un diseño empírico desarrollado sin análisis o sin una revisión cuidadosa de los datos experimentales de que se dispone, puede resultar costoso, pobre o inadecuado en su aplicación. Debido a que el trabajo experimental de laboratorio resulta costoso y tardado, el objetivo a seguir es obtener la mayor información posible del número más reducido de experimentos.

Cuando la prueba experimental de un prototipo de tamaño natural resulta imposible o prohibitiva en su costo (como generalmente sucede), el único camino viable para atacar el problema es a través de modelos en el laboratorio. Así entonces, para analizar el comportamiento del convertidor catalítico, se tiene al motor Ford V8, el cual es un modelo equipado para simular el funcionamiento de un motor operando en "condiciones reales".

6.1 SISTEMAS Y VARIABLES DE EXPERIMENTACION.

Los sistemas que permiten caracterizar el funcionamiento del convertidor catalítico tienen como base al Motor Ford V8, localizado en el Laboratorio de Máquinas Térmicas de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional Autónoma de México, estos sistemas son:



- 1 Sistema matriz, caracterizado por el motor Ford V8, de encendido por chispa
- 2 Sistema de Combustible, caracterizado por el tanque de gasolina.
3. Sistema de Simulación de Carga, caracterizado por el freno hidráulico.
- 4 Sistema de Enfriamiento, caracterizado por los tanques de enfriamiento de agua.
- 5 Sistema Catalizador de gases de escape, caracterizado por el convertidor catalítico

Dentro de las condiciones de operación más restrictivas se tiene que el motor está fijo al piso y no se encuentra dentro de un "cofre"

Los instrumentos que se utilizaron para la obtención de las variables del experimento fueron.

- 1 Medidor KAL, permite medir la concentración de los gases del escape CO_2 , CO , HC y O_2
- 2 Cronómetro, permite medir el tiempo de consumo de combustible para el evento
- 3 Tacómetro, permite medir la velocidad angular de la flecha
- 4 Báscula del freno, permite medir la carga aplicada en la flecha por el freno hidráulico
- 5 Lámpara estroboscópica, permite visualizar el ángulo de avance de la chispa
- 6 Termopar fluke, permite conocer las temperaturas de los tanques-depósito de agua de enfriamiento

Las variables medidas del experimento son.

1. Velocidad angular de la flecha del motor [$N=RPM$], permite conocer el régimen de operación del motor.
2. Carga aplicada en la flecha del motor [$F=Kg$], permite simular el trabajo desarrollado por el motor.
3. Ángulo de avance de la chispa [$\alpha=^\circ$], permite saber si la chispa ocurre antes o después del PMS.
4. Gasto de Combustible [$Gc=Kg$ de combustible/segundo], indica el consumo de combustible en las condiciones específicas del evento
 - Tiempo (t =segundos), es el tiempo que tarda en consumirse $100cm^3$ (75 gramos) de combustible gasolina magna sin
 - Altura (H =metros), es la diferencia de niveles en el depósito de combustible, $H=1$ cm define $100 cm^3$ de gasolina consumida.
5. Gases en el escape del motor, permite conocer la eficiencia de la combustión
 - Hidrocarburos, HC [PPM]
 - Bióxido de carbono, CO_2 [% volumen]
 - Monóxido de carbono, CO [% volumen]
 - Oxígeno molecular, O_2 [% volumen]

TABLA DE VARIABLES MEDIDAS EN EL EXPERIMENTO

SÍMBOLO	UNIDADES	DESCRIPCIÓN	TIPO DE VARIABLE (E/S)
F	Kilogramos	Carga en la flecha del motor	Entrada
N	RPM	Velocidad en la flecha del motor	Entrada
α	Grados	Ángulo de avance de la chispa	Entrada
H	Metros	$H=1$ cm es la diferencia de niveles en el depósito de combustible	Salida
t	Segundos	Tiempo de duración del evento	Salida
T	Grados °C	Temperatura del agua de enfriamiento	Salida
HC	Ppm	Hidrocarburos	Salida
CO_2	% volumen	Bióxido de carbono	Salida
CO	% volumen	Monóxido de carbono	Salida
O_2	% volumen	Oxígeno molecular	Salida

6.2 PROCEDIMIENTOS DE EXPERIMENTACION.

El conjunto de pasos a seguir para cada uno de los componentes de un sistema en cuestión constituyen los protocolos de experimentación. Tales pasos deben estar secuenciados lógicamente y encaminados hacia la consecución de un objetivo

6.2.1 SISTEMA DE COMBUSTIBLE

Al iniciar.

1. Llenar el depósito de combustible gasolina magna sin
2. Abrir la válvula de gasolina
3. Poner los interruptores en OFF
4. Revisar fugas de combustible

Al finalizar

1. Cerrar la válvula de paso de la gasolina
2. Poner los interruptores en ON

6.2.2 SISTEMA DE FRENO HIDRAULICO.

Al iniciar

1. Antes de encender el motor abrir la válvula de entrada y la de salida del agua del freno hidráulico
2. Nivelar agujas de la báscula hasta hacerlas coincidir y también cada vez que se aplica carga
3. Dar carga moviendo el volante horizontal en el sentido de las manecillas del reloj y hacer coincidir las agujas
4. Se pueden nivelar las agujas manipulando las válvulas de entrada y de salida

Al finalizar.

1. Reducir la carga al mínimo sin cerrar las válvulas
2. Apagar el motor
3. Cerrar las válvulas de agua

6.2.3 SISTEMA DE ENFRIAMIENTO.

Al iniciar.

1. Si el termómetro de entrada marca 70°C, abrir la válvula de entrada al tanque 1/8 de vuelta y esperar hasta que empiece a salir agua caliente
2. Cuando el termómetro de entrada marque menos de 70°C, cerrar la válvula de entrada al tanque. Después de cerrada seguirá saliendo agua, por éste método se mantiene la temperatura del agua en su valor nominal.
3. Alternar 2 y 3 conforme sea necesario para mantener la temperatura.

Al finalizar

1. Apagar el motor
2. Si la temperatura es mayor a 70°C dejar correr el agua por unos minutos; pero si es menor a 70°C cerrar la válvula.

6.2.4 SISTEMA DE MEDICION DE GASES, KAL

Al iniciar

1. Antes de encender el motor se debe conectar el KAL a los bornes de la batería y se debe mantener encendido todo el día, ya que se deteriora el aparato si se prende y apaga constantemente.
2. Antes de cualquier medición se debe dejar "calentar" 20 minutos al menos, con la sonda fuera de cualquier emisión. Durante este periodo de calentamiento pueden haber ocurrido varias autocalibraciones.

3. Para hacer las mediciones se debe meter la sonda solamente en el instante de medición en el puerto, no es necesario que esté más de 3 minutos para que se estabilice. Dejarla mucho tiempo puede ocasionar que se acumulen condensados en el sistema.
4. Para tomar mediciones se presiona el botón "STANDBY/RUN" para que pase al modo de operación.
5. Cuando se retira la sonda del puerto se presiona de nuevo "STANDBY/RUN" para que pase al modo de espera.

Al finalizar.

1. Apagar el KAL, y desconectarlo de los bornes de la batería cuando se está seguro de no volverlo a usar.
2. Drenar la trampa de partes y secarla totalmente antes de guardarla

6.3 PRUEBAS

pruebas realizadas siguen 2 condiciones básicas, en la primera de ellas consiste en mantener constante la velocidad y aplicar cargas distintas, en la segunda condición se mantiene constante la carga y se varía la velocidad, es decir,

1. CARGA CONSTANTE ($F=CTE$), VELOCIDAD VARIABLE ($N \neq CTE$), permite evaluar las emisiones de un auto que acelera y lleva siempre la misma carga.
2. CARGA VARIABLE ($F \neq CTE$), VELOCIDAD CONSTANTE ($N=CTE$), permite evaluar las emisiones de un auto que mantiene su velocidad conforme el peso que "transporta" aumente.

Estas 2 condiciones se repiten para 3 ángulos de avance de la chispa elegidos, como se muestra en el siguiente cuadro:

ANGULO DE AVANCE DE LA CHISPA	5°		10°		20°	
NUMERO DE PRUEBA	1	2	3	4	5	6
CARGA EN LA FLECHA DEL MOTOR	CONSTANTE	VARIABLE	CONSTANTE	VARIABLE	CONSTANTE	VARIABLE
VELOCIDAD ANGULAR DE LA FLECHA DEL MOTOR	VARIABLE	CONSTANTE	VARIABLE	CONSTANTE	VARIABLE	CONSTANTE

6.3.1 PROTOCOLO DE MEDICION

1. Acelerar hasta $N=N1$
2. Aplicar carga $F=F1$
3. Repetir 1 y 2 hasta estabilizar condiciones (nivelar agujas ó regular flujos de agua de refrigeración)
4. Activar cronómetro y tomar lectura $h1$ del depósito de combustible
5. Parar cronómetro transcurridos "t" segundos y tomar $h2$, tal que $H1=h1-h2=1$ cm
6. Tomar lectura de tiempo transcurrido "t" segundos
7. Colocar sonda del KAL ANTES del convertidor, esta es la lectura llamada E (=entrada al convertidor)
8. Tomar lecturas del KAL transcurridos 60 segundos para emisiones de HC, CO, CO_2 y O_2
9. Colocar sonda del KAL DESPUES del convertidor esta es la lectura llamada S (=salida del convertidor)
10. Tomar lecturas del KAL transcurridos 60 segundos para emisiones de HC, CO, CO_2 y O_2
11. Repetir 1-9 según la cantidad de eventos

6.3.2 TABLAS DE MEDICIONES

De acuerdo al protocolo de medición, inciso 6.3.1, se tienen las siguientes tablas de mediciones. En la primera tabla se encuentran las pruebas 1 y 2 para un ángulo de avance de la chispa de 5°. La prueba 1 consta de 5 eventos, correspondientes a la aplicación de una carga de 5 Kg_r en la flecha del motor para 5 velocidades. Para cada velocidad se midieron las emisiones de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico. La segunda prueba consta de 16 eventos, 4 para cada velocidad. En cada velocidad se aplicaron 4 cargas, y se tomo para cada una de ellas la emisión de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico.

ANGULO DE AVANCE DE LA CHISPA 5°													
	N	F	H	t	HC, [ppm]		CO ₂ , [%vol]		CO, [% vol]		O ₂ , [% vol]		
	RPM	Kgr	Cm	Seg.	E	S	E	S	E	S	E	S	
PRUEBA 1	750	5.0	1.0	138	313	331	13.9	14.2	2.20	1.97	1.0	0.8	
	1000			101	235	189	15.5	16.4	0.77	0.10	0.7	0.1	
	1250			88	189	120	15.4	16.1	0.45	0.04	0.9	0.3	
	1500			73	172	105	15.4	16.0	0.33	0.03	1.1	0.6	
	1750			68	152	102	15.2	15.8	0.24	0.03	1.3	0.9	
PRUEBA 2	900	1.0	150	234	238	13.7	13.9	2.62	2.36	0.2	0.0		
		4.4	106	213	194	14.7	15.7	1.05	0.32	0.6	0.0		
		6.3	86	214	116	14.8	16.0	0.76	0.04	0.8	0.0		
		12.5	52	205	98	14.0	14.8	0.12	0.03	1.8	1.5		
	1000	1.0	136	208	211	14.0	14.3	2.20	2.00	0.2	0.1		
		4.8	115	181	108	14.9	15.9	0.76	0.04	0.8	0.0		
		7.0	101	173	89	14.8	15.6	0.39	0.03	1.0	0.5		
		10.5	83	168	65	14.3	14.9	0.16	0.02	1.5	1.1		
	1300	1.8	132	120	81	14.9	15.9	0.69	0.03	0.5	0.0		
		6.0	112	140	66	14.9	15.4	0.32	0.02	0.9	0.6		
		10.2	83	162	65	14.0	14.8	0.18	0.02	1.9	1.4		
		13.7	65	170	63	14.0	14.8	0.14	0.02	1.7	1.3		
	1500	2.2	74	115	82	15.0	15.8	0.50	0.02	0.6	0.2		
		4.5	67	125	74	15.0	15.8	0.37	0.02	0.8	0.4		
		8.5	49	162	82	14.4	15.0	0.16	0.02	1.7	1.1		
		10.0	47	168	87	14.1	15.0	0.16	0.02	2.1	1.3		

En la segunda tabla se encuentran las pruebas 3 y 4 para un ángulo de avance de la chispa de 10°.

La prueba 3 consta de 5 eventos, correspondientes a la aplicación de una carga de 5 Kg_r en la flecha del motor para 5 velocidades. Para cada velocidad se midieron las emisiones de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico.

La cuarta prueba consta de 16 eventos, 4 para cada velocidad. En cada velocidad se aplicaron 4 cargas, y se tomó para cada una de ellas la emisión de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico

ANGULO DE AVANCE DE LA CHISPA 10°												
	N	F	H	t	HC, [ppm]		CO ₂ , [%vol]		CO, [% vol]		O ₂ , [% vol]	
	RPM	Kgr	cm	seg.	E	S	E	S	E	S	E	S
PRUEBA 3	750	5.0	1.0	139	472	410	12.7	13.2	3.59	3.00	0.7	0.6
	1060			125	335	333	14.6	15.5	1.40	0.88	0.5	0.0
	1250			96	255	120	14.7	15.8	0.73	0.05	1.0	0.1
	1500			71	215	98	14.8	15.6	0.42	0.02	1.1	0.5
	1750			60	196	107	14.8	15.4	0.28	0.02	1.3	0.7
PRUEBA 4	900	1.0	150	460	400	11.2	10.6	5.79	5.08	1.7	0.7	
		4.4	118	340	337	11.0	12.1	3.50	3.44	4.2	3.1	
		6.3	100	229	218	11.9	12.6	1.61	1.06	4.6	4.3	
		12.5	80	216	41	13.2	13.2	0.38	0.10	4.4	4.5	
	1000	1.0	136	319	311	12.2	11.0	5.48	4.82	0.7	1.2	
		4.8	120	189	186	12.1	11.9	1.71	1.14	4.2	4.8	
		7.0	100	200	172	12.5	12.1	1.25	0.59	4.1	3.0	
		10.5	92	190	30	13.2	12.8	0.49	0.08	3.9	3.8	
	1300	1.8	96	234	230	14.5	15.3	1.42	0.86	0.6	0.0	
		6.0	85	236	108	14.7	15.6	0.38	0.03	1.0	0.3	
		10.2	56	276	104	14.4	15.1	0.18	0.03	1.4	1.0	
		13.7	47	297	111	14.0	14.5	0.14	0.03	2.1	1.4	
	1500	2.2	108	199	154	15.0	15.9	0.95	0.28	0.7	0.1	
		4.5	88	215	101	15.1	16.0	0.58	0.04	0.4	0.3	
		8.5	74	258	117	14.8	15.5	0.21	0.03	1.6	0.7	
		10.0	68	262	117	14.4	15.3	0.17	0.04	2.0	1.2	

En la tercera tabla se encuentran las pruebas 5 y 6 para un ángulo de avance de la chispa de 20°

La prueba 5 consta de 5 eventos, correspondientes a la aplicación de una carga de 5 Kg_r en la flecha del motor para 5 velocidades. Para cada velocidad se midieron las emisiones de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico

La sexta prueba consta de 16 eventos, 4 para cada velocidad. En cada velocidad se aplicaron 4 cargas, y se tomó para cada una de ellas la emisión de HC, CO₂, CO y O₂, antes y después del convertidor catalítico

ANGULO DE AVANCE DE LA CHISPA 20°

	N	F	H	t	HC _i [ppm]		CO ₂ [% vol]		CO [% vol]		O ₂ [% vol]	
					Seg.	E	S	E	S	E	S	E
PRUEBA 5	750	5.0	1.0	72	395	385	11.7	12.2	3.80	2.80	2.2	2.6
	1000			69	299	280	14.0	14.6	1.34	0.61	1.6	1.3
	1250			67	210	116	15.3	15.9	0.60	0.05	0.8	0.5
	1500			64	244	97	15.4	16.0	0.45	0.03	1.0	0.5
	1750			60	198	85	15.2	15.8	0.36	0.03	1.1	0.6
PRUEBA 6	900	1.0	146	381	379	10.8	11.4	5.00	4.70	1.5	1.2	
		4.4	125	308	304	14.3	14.8	2.03	1.62	0.5	0.2	
		6.3	96	304	304	14.7	15.6	1.39	0.80	0.6	0.1	
		12.5	75	270	87	14.7	15.4	0.21	0.04	1.6	1.0	
	1000	1.0	168	308	310	13.4	13.3	3.14	3.14	0.5	0.6	
		4.8	97	267	264	14.9	15.7	1.27	0.80	0.6	0.1	
		7.0	86	267	152	15.0	16.2	0.67	0.07	0.9	0.1	
		10.5	70	258	91	14.9	15.7	0.28	0.04	1.4	0.7	
	1300	1.8	92	198	198	14.9	15.7	1.30	0.92	0.6	0.1	
		6.0	72	207	95	15.2	15.9	0.50	0.03	1.1	0.4	
		10.2	70	266	95	14.9	15.5	0.21	0.03	1.5	1.0	
		13.7	59	259	91	14.1	14.9	0.14	0.03	2.2	1.6	
	1500	2.2	94	162	122	15.1	16.1	0.83	0.13	0.8	0.1	
		4.5	87	171	91	15.2	16.0	0.49	0.03	1.0	0.3	
		8.5	67	228	90	14.8	15.5	0.19	0.03	1.5	1.0	
		10.0	63	231	88	14.6	15.1	0.17	0.03	2.1	1.3	

CAPITULO VII. ANALISIS DE RESULTADOS.

Para el análisis de resultados, se usarán las gráficas de las emisiones contra el consumo específico de combustible (CEC), por ser éste último un parámetro que involucra a las 3 variables más importantes medidas del experimento: carga aplicada en la flecha del motor (F), velocidad angular en la flecha del motor (N), y consumo de combustible (Mc).

7.1 TABLAS DE RESULTADOS.

LAS EMISIONES tanto a la entrada del convertidor catalítico como a la salida del mismo, se sintetizan por el índice de emisiones, donde:

$$\text{INDICE DE EMISION} = \text{IE} = \frac{\text{(Emisiones en la SALIDA del convertidor)}}{\text{(Emisiones en la ENTRADA)}} = \text{S / E.}$$

IE < 1 INDICA CONVERSION DEL ELEMENTO MEDIDO, DISMINUYE EL CONTAMINANTE.

IE > 1 INDICA PRODUCCION DEL ELEMENTO MEDIDO, AUMENTA EL CONTAMINANTE.

IE = 1 INDICA NULA ACTIVIDAD DEL CONVERTIDOR SOBRE EL ELEMENTO MEDIDO.

CONFORME IE → 0 MEJORA LA ACTIVIDAD EL CONVERTIDOR PARA EL CO, EL O₂ Y LOS HC.

CONFORME IE → 1 EMPEORA LA ACTIVIDAD EL CONVERTIDOR PARA EL CO, EL O₂, LOS HC Y EL CO₂.

EL CONSUMO ESPECIFICO DE COMBUSTIBLE, CEC, viene dado por el cociente entre el consumo de combustible y la potencia:

$$\text{CEC} = \frac{Mc}{W} = \frac{Mc}{\tau \omega} = \frac{Mc}{(F \times d) \times (2\pi N / 60)}$$

- Donde
- Mc es el gasto de combustible, en Kg/s
 - W es la potencia mecánica en la flecha, en W
 - τ es el par en la flecha del motor, en Kg_f * metro
 - ω es la velocidad angular en la flecha del motor, en s⁻¹
 - F es la carga aplicada en la flecha del motor, en Kg_f
 - d es el brazo de palanca del freno hidráulico, (d=0.64 metros)
 - N son las revoluciones de la flecha por minuto, en revoluciones por minuto

TABLAS DE RESULTADOS.

Las siguientes tablas de resultados muestran los datos procesados de las variables medidas correspondientes de las tablas de mediciones

La primera tabla incluye, para el ángulo de avance de 5°, la potencia (W), el consumo de combustible (Mc) y el consumo específico de combustible derivado de ambas (CEC)

5°	N		F		W		Mc		CEC	INDICE DE EMISION= IE = S/E			
	RPM	Kg	Watts	Kg/seg	g/W-hr	HC	CO ₂	CO		O ₂			
PRUEBA 1	750	5.0	2457.99	5.43E-04	0.796	1.058	1.022	0.895	0.800				
	1000		3277.32	7.43E-04	0.816	0.804	1.058	0.130	0.143				
	1250		4096.65	8.52E-04	0.749	0.635	1.045	0.089	0.333				
	1500		4915.98	1.03E-03	0.752	0.610	1.039	0.091	0.545				
	1750		5735.30	1.10E-03	0.692	0.671	1.039	0.125	0.692				
PRUEBA 2	900	1.0	589.92	5.00E-04	3.051	1.017	1.015	0.901	0.000				
		4.4	2595.64	7.08E-04	0.981	0.911	1.068	0.305	0.000				
		6.3	3716.48	8.72E-04	0.845	0.542	1.081	0.053	0.000				
		12.5	7373.96	1.45E-03	0.708	0.478	1.057	0.250	0.833				
	1000	1.0	655.46	5.51E-04	3.029	1.014	1.021	0.909	0.500				
		4.8	3146.22	6.51E-04	0.745	0.597	1.067	0.053	0.000				
		7.0	4588.24	7.45E-04	0.585	0.514	1.054	0.077	0.500				
		10.5	6882.37	9.05E-04	0.473	0.387	1.042	0.125	0.733				
	1300	1.8	1533.78	5.68E-04	1.334	0.675	1.067	0.043	0.000				
		6.0	5112.61	6.70E-04	0.472	0.471	1.034	0.063	0.667				
		10.2	8691.45	8.99E-04	0.372	0.401	1.057	0.111	0.737				
		13.7	11673.80	1.15E-03	0.356	0.371	1.057	0.143	0.765				
	1500	2.2	2163.03	1.01E-03	1.687	0.713	1.053	0.040	0.333				
		4.5	4424.38	1.12E-03	0.911	0.592	1.053	0.054	0.500				
		8.5	8357.16	1.53E-03	0.659	0.506	1.042	0.125	0.647				
10.0		9831.95	1.60E-03	0.584	0.518	1.064	0.125	0.619					

La segunda tabla incluye, para el ángulo de avance de 10, la potencia (W), el consumo de combustible (Mc) y el consumo específico de combustible derivado de ambas (CEC)

10°	N	F	W	Mc	CEC	INDICE DE EMISION= IE = S/E			
	RPM	Kg	Watts	Kg/seg	g/W-hr	HC	CO ₂	CO	O ₂
PRUEBA 3	750	5.0	2458.0	5.40E-04	0.791	0.869	1.039	0.836	0.857
	1000		3277.3	5.98E-04	0.807	0.994	1.062	0.629	0.000
	1250		4096.6	7.81E-04	0.687	0.471	1.075	0.068	0.100
	1500		4916.0	1.06E-03	0.774	0.456	1.054	0.048	0.455
	1750		5735.3	1.25E-03	0.785	0.546	1.041	0.071	0.538
PRUEBA 4	900	1.0	589.9	5.00E-04	3.051	1.000	0.946	0.877	0.412
		4.4	2595.6	6.35E-04	0.880	0.991	1.100	0.983	0.738
		6.3	3716.5	7.50E-04	0.726	0.952	1.059	0.658	0.935
		12.5	7374.0	9.38E-04	0.458	0.190	1.000	0.263	1.023
		4.8	3146.2	6.25E-04	0.715	0.984	0.983	0.667	1.143
	1000	1.0	655.5	5.51E-04	3.029	0.975	0.902	0.880	1.714
		7.0	4588.2	7.50E-04	0.588	0.860	0.968	0.472	1.220
		10.5	6882.4	8.15E-04	0.426	0.158	0.970	0.163	1.231
		6.0	5112.6	8.82E-04	0.621	0.458	1.061	0.273	0.300
		10.2	8691.4	1.34E-03	0.555	0.377	1.049	0.167	0.714
	1300	13.7	11673.8	1.59E-03	0.491	0.374	1.036	0.214	0.667
		2.2	2163.0	6.94E-04	1.156	0.774	1.060	0.295	0.143
		4.5	4424.4	8.52E-04	0.693	0.470	1.060	0.069	0.750
		8.5	8357.2	1.01E-03	0.437	0.453	1.047	0.143	0.438
		10.0	9832.0	1.10E-03	0.403	0.447	1.063	0.235	0.600

La tercera tabla incluye, para el ángulo de avance de 20, la potencia (W), el consumo de combustible (Mc) y el consumo específico de combustible derivado de ambas (CEC).

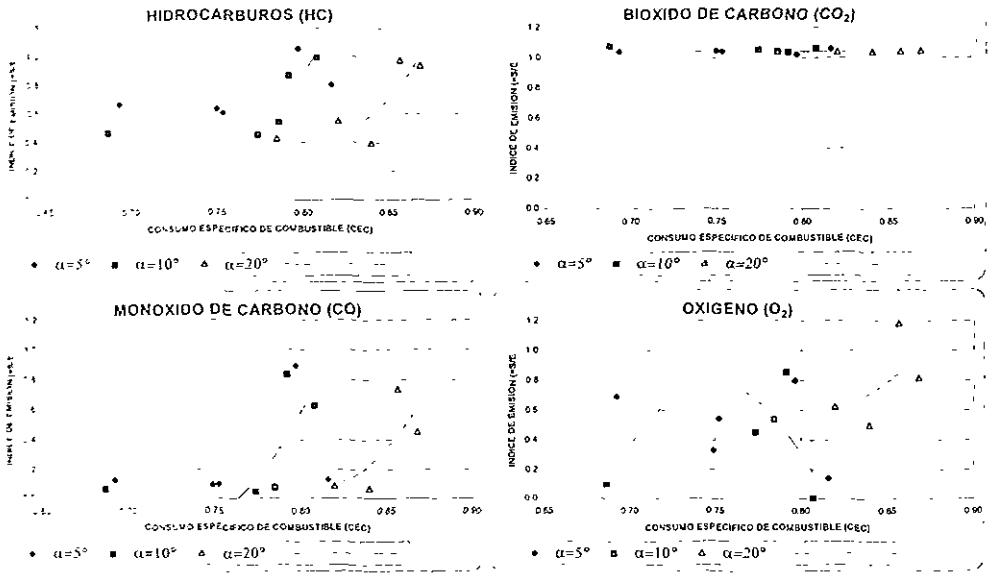
20°	N	F	W	Mc	CEC	INDICE DE EMISION=IE = S/E			
	RPM	Kg	Watts	Kg/seg	g/W-hr	HC	CO ₂	CO	O ₂
PRUEBA 5	750	5.0	2457.99	1.04E-03	0.856	0.975	1.043	0.737	1.182
	1000		3277.32	1.09E-03	0.868	0.936	1.043	0.455	0.813
	1250		4096.65	1.13E-03	0.819	0.552	1.039	0.083	0.625
	1500		4915.98	1.17E-03	0.840	0.398	1.039	0.067	0.500
	1750		5735.30	1.25E-03	0.785	0.429	1.039	0.083	0.545
PRUEBA 6	900	1.0	589.92	5.14E-04	3.135	0.995	1.056	0.940	0.800
		4.4	2595.64	6.00E-04	0.832	0.987	1.035	0.798	0.400
		6.3	3716.48	7.79E-04	0.755	1.000	1.061	0.576	0.167
		12.5	7373.96	1.00E-03	0.488	0.322	1.048	0.190	0.625
	1000	1.0	655.46	4.46E-04	2.452	1.006	0.993	1.000	1.200
		4.8	3146.22	7.74E-04	0.885	0.989	1.054	0.630	0.167
		7.0	4588.24	8.72E-04	0.684	0.569	1.080	0.104	0.111
		10.5	6882.37	1.07E-03	0.560	0.353	1.054	0.143	0.500
		13.0	8111.11	1.15E-03	0.475	0.285	1.054	0.143	0.500
	1300	1.8	1533.78	8.15E-04	1.913	1.000	1.054	0.708	0.167
		6.0	5112.61	1.04E-03	0.732	0.459	1.046	0.060	0.364
		10.2	8691.45	1.07E-03	0.444	0.357	1.040	0.143	0.667
		13.7	11673.80	1.27E-03	0.392	0.351	1.057	0.214	0.727
		15.0	12666.67	1.35E-03	0.357	0.285	1.054	0.143	0.500
		17.0	14000.00	1.40E-03	0.321	0.232	1.054	0.143	0.500
1500	2.2	2163.03	7.98E-04	1.328	0.753	1.066	0.157	0.125	
	4.5	4424.38	8.62E-04	0.701	0.532	1.053	0.061	0.300	
	8.5	8357.16	1.12E-03	0.482	0.395	1.047	0.158	0.667	
	10.0	9831.95	1.19E-03	0.436	0.381	1.034	0.176	0.619	

7.2 GRAFICAS Y ANALISIS DE RESULTADOS

COMPORTAMIENTO DE $CEC = Mc/W \propto Mc / (F \cdot N)$

La variación de los parámetros que definen al CEC tiene dos efectos:

- A Cuando la carga (F) es constante, el CEC aumentará conforme baje la velocidad (N) o conforme aumente el gasto de combustible (Mc).
- B Cuando la velocidad (N) es constante, el CEC aumentará conforme baje la carga (F) o conforme aumente el gasto de combustible (Mc).



CASO 1. F=CONSTANTE = 5Kg_r N≠ CTE = 750, 1000, 1250, 1500 RPM. α≠CTE = 5, 10, 20°

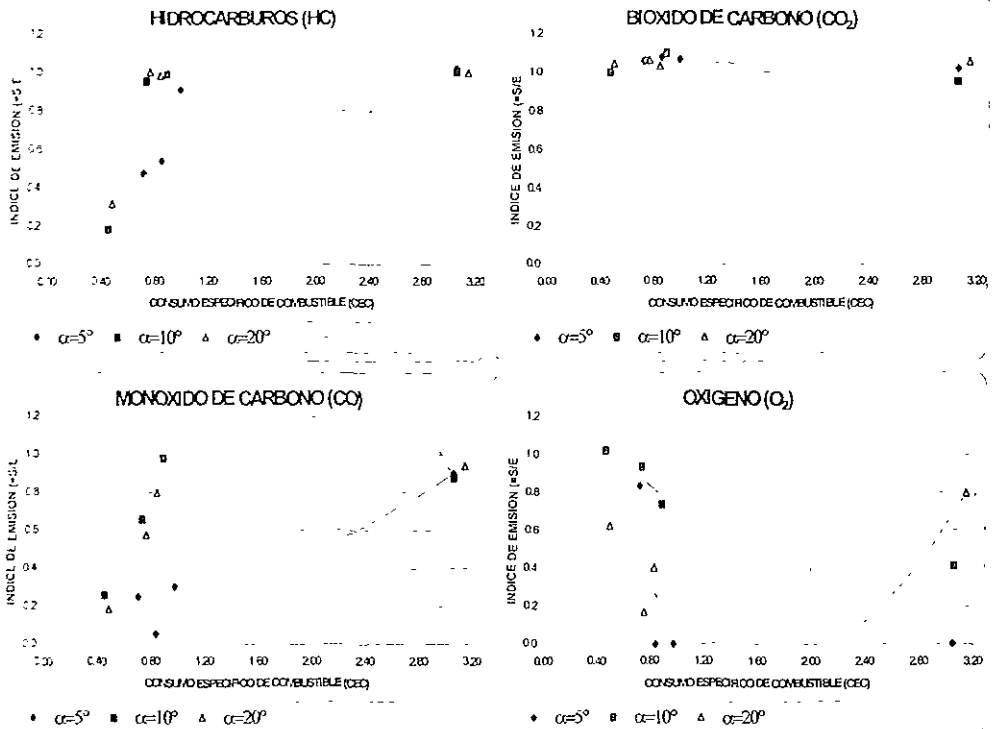
El INDICE DE EMISION (IE) para HC y CO aumenta y se aproxima a la unidad conforme el CEC aumenta, lo cual indica que el CCTV no está funcionando adecuadamente mientras el CEC aumenta. Esto ocurre en un rango muy corto de CEC

Esta pérdida de efectividad del CCTV se debe, de acuerdo con A, a que se está trabajando con bajas velocidades, las cuales implican una baja temperatura. Inversamente, los IE del CO y de los HC son bajos cuando el CEC es bajo porque se está trabajando a una alta velocidad, misma que implica una alta temperatura.

Como la potencia mecánica (W) es proporcional a la velocidad, se tiene que altas potencias producen bajos IE de CO y HC porque las altas temperaturas permiten reaccionarlos en el CCTV, permitiendo superar la temperatura de lightoff del CCTV y logrando reducir los contaminantes en al menos 50%.

La influencia del ángulo de avance (α) se aprecia mejor para α=20°. Indica que conforme se adelante la chispa el CEC será mayor, aunque las emisiones no varíen de modo significativo para los distintos ángulos.

Se puede analogar este caso con un auto que está frío y se va a utilizar, manteniendo la misma carga y aumentando la velocidad gradualmente: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas; conforme se aumente la velocidad el CEC será menor, porque aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrecerá, los IE del CO y los HC serán bajos, mostrando mejor funcionamiento el CCTV.



CASO 2 N=CONSTANTE = 900 RPM $F \neq$ CTE = 1, 4.4, 6.3, 12.5 Kg/r $\alpha \neq$ CTE = 5, 10, 20°.

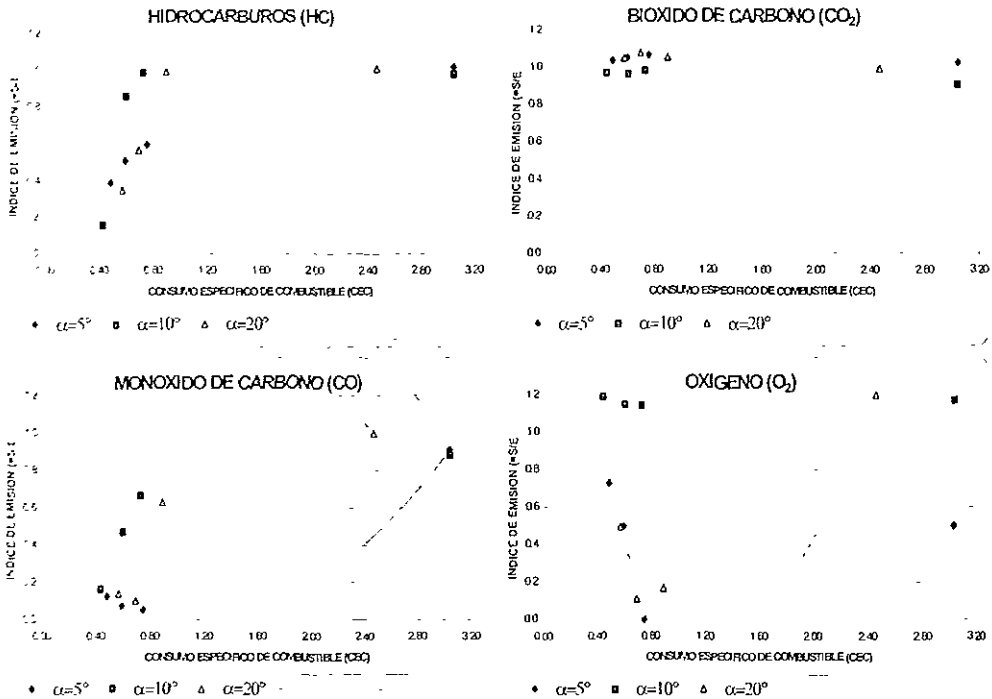
A medida que el CEC aumenta, el IE de HC y CO aumenta y tiende a la unidad, lo cual significa una operación cada vez peor del CCTV. Esto se debe a que las cargas con que se está trabajando son bajas o los gastos de combustible son altos. Cabe observar que hay un rango de CEC donde el CCTV pierde su efectividad, y que hay un punto separado de este conjunto de datos, el cual representa una nula actividad del CCTV.

Como B indica, la mejor conversión de HC y CO se da cuando las cargas son altas. En efecto, una carga pequeña significa una baja temperatura y por eso los HC y el CO no serán eficazmente convertidos; a medida que se incrementa la carga, el IE de HC y CO disminuirá porque aumentará la temperatura en el CCTV, haciéndolo efectivo una vez que alcanzó y rebasó su temperatura de lightoff.

La potencia mecánica (W) es directamente proporcional a la carga, así se tiene que altas potencias producen bajos IE de CO y HC porque las altas temperaturas permiten reaccionarlos en el CCTV; mientras, bajas potencias producen temperaturas bajas que no se puede asegurar superen la temperatura de lightoff del CCTV y ayuden a reducir los contaminantes efectivamente.

La importancia del ángulo de avance (α) se aprecia para $\alpha=5^\circ$. Aunque tiene mayores CEC, realiza de mejor modo la conversión del CO y de los HC. En este caso, adelanta la chispa se traduce en menores CEC.

Para este caso se puede analogar al motor analizado con un auto que está "levantando" pasajeros, aumenta su carga sin variar la velocidad: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas. conforme se aumente la carga el CEC será menor, aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrece, los IE del CO y los HC serán bajos, mostrando mejor funcionamiento el CCTV.



CASO 3 N=CONSTANTE = 1000 RPM $F \neq$ CTE. = 1, 4.8, 7, 10.5 Kg_r $\alpha \neq$ CTE. = 5, 10, 20°

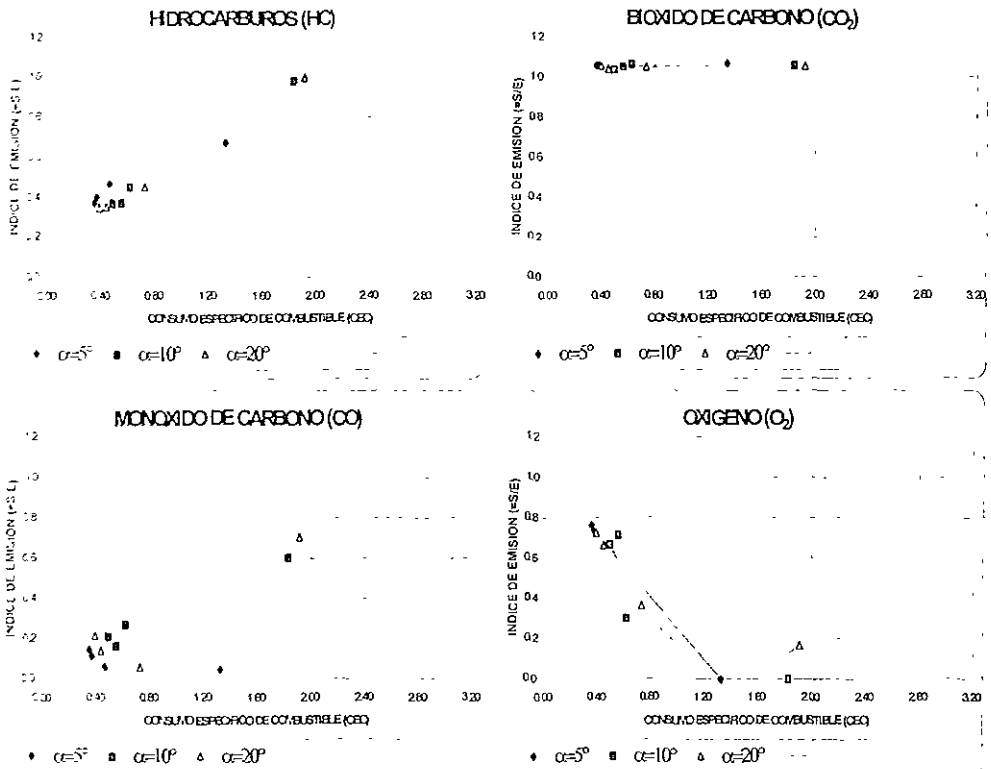
Este caso es muy similar al anterior debido a que las condiciones de operación son muy parecidas, también se distingue el rango de CEC donde el CCTV opera peor cada vez que el CEC aumenta, y un punto alejado de nula efectividad

Esto se debe a que las cargas con que se está trabajando son bajas. Una carga pequeña significa una baja temperatura y por eso los HC y el CO no serán eficazmente convertidos, a medida que se incrementa la carga, el IE de HC y CO disminuirá porque aumentará la temperatura en el CCTV, haciéndolo efectivo una vez que alcanzó y rebasó su temperatura de lightoff

Las altas potencias producidas por las altas cargas producen bajos IE de CO y HC porque las altas temperaturas permiten reaccionarlos en el CCTV; a su vez, bajas potencias producen temperaturas bajas que no se puede asegurar superen la temperatura de lightoff del CCTV y ayudan a reducir los contaminantes efectivamente.

También en este caso el aumento del ángulo de avance de la chispa hace que el CCTV pierda efectividad de conversión, y se identifica al caso de $\alpha=5^\circ$ como el mejor. Sin embargo, en la prueba para $\alpha=10^\circ$ de avance, no está ocurriendo producción de CO₂, si no que, contradictoriamente, se está produciendo O₂ y convirtiendo CO₂. Esto puede explicarse con la reducción del NO, para lo cual el catalizador reacciona al NO con HC, CO o H₂ mejor que con el O₂. Así, se deduce que se está operando al motor en condiciones pobres de estequiometría, hay exceso de oxígeno

Igualmente, se puede analogar al motor anahizado con un auto que está "levantando" pasajeros, aumenta su carga sin variar la velocidad: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas, conforme se aumente la carga el CEC será menor, aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrecerá, los IE del CO y los HC serán bajos, mostrando mejor funcionamiento el CCTV.



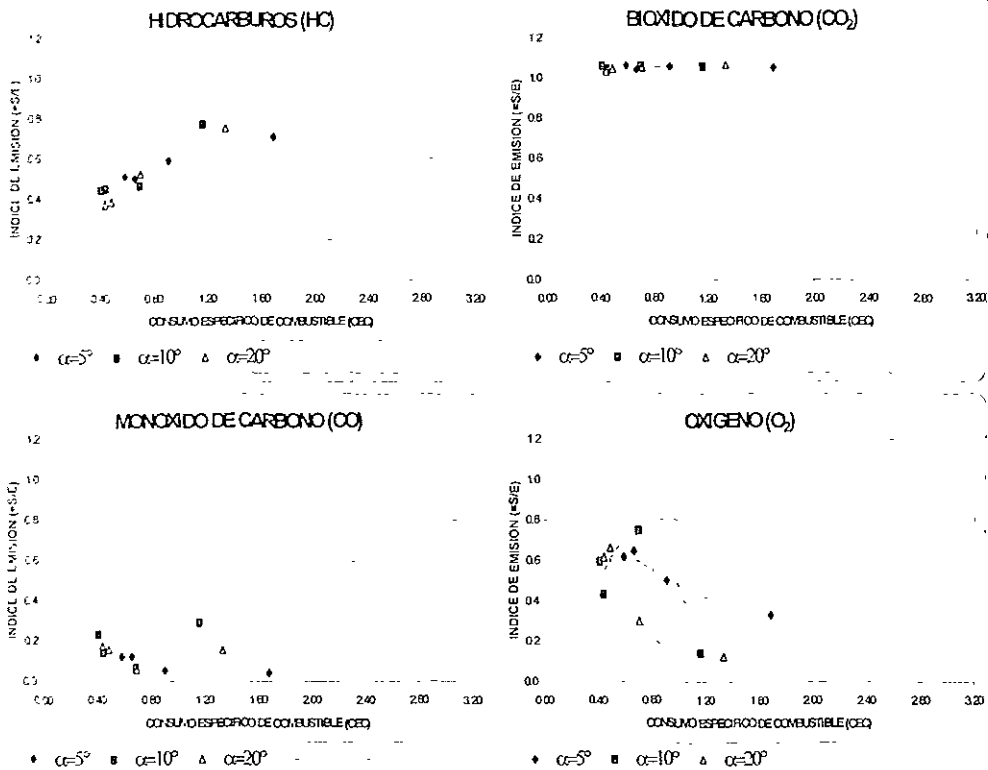
CASO 4. $N=CONSTANTE = 1300 \text{ RPM}$ $F \neq CTE. = 1.8, 6, 10, 2, 13.7 \text{ Kg/l}$ $\alpha \neq CTE = 5, 10, 20^\circ$.

Aquí también prevalece la conducta de peor operación del CCTV conforme el CEC aumenta, así, el IE de HC y CO aumenta y tiende hacia la unidad. Esto se debe a que las cargas con que se está trabajando. La particularidad es que las altas potencias debidas a una velocidad alta "estrecan" el rango del CEC en el que los IE aumentan para CO y HC y disminuyen para O₂.

Las potencias tienen como base una alta velocidad, así que habrá altas temperaturas que permitan reaccionar al CO en el CCTV para producir CO₂; mientras, el IE de HC solo es alto en el último evento, lo cual señala buena conversión. Se puede ver que el CCTV tiene una alta eficiencia para la disminución del IE de HC y CO, en un régimen de operación del auto a velocidad constante, es decir, sin aceleraciones o desaceleraciones que causen incrementos de la emisión de contaminantes.

Aunque en menor grado, aquí se nota igualmente que las emisiones aumentan cuando aumenta el ángulo de avance de la chispa, como muestra el IE de CO. Aquí es menor es la diferencia entre los distintos ángulos probados, debido a que se encuentran altas temperaturas con mezclas pobres, pero prevale el ángulo $\alpha=5$ como el mejor.

Del mismo modo, para este caso se puede analogar al motor analizado con un auto que está "levantando" pasajeros, aumenta su carga sin variar la velocidad: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas, conforme se aumente la carga el CEC será menor, aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrecerá, los IE del CO y los HC serán bajos, funcionando mejor el CCTV.



CASO 5. N=CONSTANTE = 1500 RPM $F \neq$ CTE. = 2.2, 4.5, 8.5, 10 Kg_r $\alpha \neq$ CTE. = 5, 10, 20°.

Las gráficas muestran un rango del CEC muy estrecho en el que el CCTV pierde eficiencia conforme el CEC aumenta. Esto se debe a que las potencias con que se está trabajando son altas. Las altas potencias hacen que el aumento del IE de HC sea gradual y no pase de 0.8. Pero en CO es mucho mejor. Para el CO₂ se conserva su comportamiento de aumento de IE, y de disminución en el caso del O₂.

Las altas potencias encontradas producen bajos IE de CO y HC porque las altas temperaturas permiten reaccionarlos en el CCTV, superando la temperatura de lightoff del CCTV y ayudando a reducir los contaminantes efectivamente.

En suma, las condiciones de operación para este caso permiten ver el mejor comportamiento del CCTV, quien pierde paulatinamente la efectividad en un corto rango de CEC para la disminución de los IE de los contaminantes.

Respecto a la variación del ángulo de avance de la chispa y su influencia, no se puede decir en qué ángulo trabaja mejor, respecto de los otros, el CCTV. En todo caso, es buena la operación para todos y cada uno de ángulos probados. La razón es la misma que la señalada en el caso anterior, se tienen altas temperaturas y mezclas pobres. También para este último caso se puede analogar al motor analizado con un auto que está "levantando" pasajeros, aumenta su carga sin variar la velocidad: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas, conforme se aumente la carga el CEC será menor, aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrece, los IE del CO y los HC serán bajos, mostrando mejor funcionamiento el CCTV.

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

7.3 CONCLUSIONES

- 1 Cuando la carga (F) es constante y la velocidad (N) es variable, EL INDICE DE EMISION (IE) para HC y CO aumenta y se aproxima a la unidad conforme el CEC aumenta, lo cual indica que el CCTV no está funcionando adecuadamente a mayores CEC. Esto se debe a que se está trabajando con bajas potencias producto de las bajas velocidades, las cuales implican bajas temperaturas.
Se puede comparar este caso con un auto que está frío y se va a utilizar, manteniendo la misma carga y aumentando la velocidad en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas, conforme se aumente la velocidad el CEC será menor, porque aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrecerá, los IE del CO y los HC serán bajos, mostrando mejor funcionamiento el CCTV.
- 2 Cuando la velocidad (N) es constante y la carga (F) es variable, a medida que el CEC aumenta, el IE de HC y CO también aumenta y tiende a la unidad, lo cual significa una operación cada vez peor del CCTV. Esto se debe a que se está trabajando con bajas potencias producto de bajas cargas.
Para este caso el motor analizado se puede comparar con un auto que está "levantando" pasajeros, aumenta su carga sin variar la velocidad: en el arranque, la poca evaporación de combustible obliga a enriquecer la mezcla, por lo que el CEC será alto, y se tendrán altos IE de HC y CO debido a que también las temperaturas en el CCTV son bajas, conforme se aumenta la carga el CEC será menor, aumentará la temperatura del CCTV, y como la mezcla se empobrecerá, los IE del CO y los HC serán bajos, funcionando mejor el CCTV.
- 3 El CCTV trabaja deficientemente a bajas potencias, donde las cargas y/o las velocidades son bajas, debido a que se opera con bajas temperaturas. Estas temperaturas no son suficientes para que el CCTV alcance rápidamente su temperatura de lightoff y pueda convertir los contaminantes en 50% al menos.
4. El CCTV trabaja eficientemente a potencias altas, sean producidas por altas cargas y/o velocidades, debido a que se producen elevadas temperaturas. Estas temperaturas permiten al CCTV alcanzar rápidamente su temperatura de lightoff y convertir los contaminantes de modo eficiente. Mientras mayores sean las potencias va a ser mejor el funcionamiento del CCTV para convertir los contaminantes, como lo ilustran los casos 4 y 5.
5. Los 3 ángulos probados muestran el comportamiento señalado en las conclusiones precedentes. El mejor ángulo de trabajo se da para $\alpha=5^\circ$ ya que o son más eficientemente convertidos o son bajos los IE del CO y los HC, el peor ángulo es para $\alpha=20^\circ$ ya que muestra altos IE de HC, por tanto, el CCTV trabaja de modo más eficiente en ángulos cercanos al ángulo de sincronización de la chispa (que es $\alpha=7^\circ$).
- 6 La conducta de oxidación del CCTV es más eficiente para el CO que para los HC, lo cual permite concluir que éste CCTV es adecuado para operar con combustibles cuyo contenido de HC no incluya moléculas difíciles de oxidar, como metanos (gas natural) o propanos (gas L P).
- 7 En contraste con la buena conducta de oxidación del CCTV para el CO y los HC, la conducta del CCTV para formar CO₂ es muy deficiente.
- 8 El aprovechamiento del O₂ cuando se tienen bajas potencias es muy dispar, tal como aparece en los casos 1,2 y 3, no así en los casos 4 y 5, donde se tiene el mejor aprovechamiento.
- 9 Por todo lo anteriormente expuesto, el CCTV analizado tiene un comportamiento aceptable, es recomendable su uso como un dispositivo que ayuda a reducir el monto de las emisiones contaminantes.

APENDICE A. CURVAS DE DESTILACION PARA LOS COMBUSTIBLES.

La curva de destilación se obtiene calentando lentamente una muestra de combustible hasta hacerlo vaporizar, el vapor se condensa y se mide el condensado; los HC más volátiles vaporizan primero y la temperatura de las fracciones que aún no han vaporizado, contra la cantidad de vapor condensado, y por tanto es una indicación de la volatilidad del combustible[2]. En cuanto a estructura, la familia de las parafinas se organiza en cadena saturada, y las diolefinas en cadena no saturada. El nafteno tiene las mismas fórmulas que las olefinas, pero su estructura es de anillo saturado en vez de cadena no saturada, la estructura de los aromáticos es en anillo no saturado, incluye la serie del benceno y la del naftaleno. Los tipos principales de estructura, se refieren a la ramificación, un HC no saturado tiene 2 o más átomos de C adyacentes, unidos por una ligadura doble o triple, y un HC saturado tiene todos sus átomos de C ligados entre sí por ligaduras sencillas. Los isómeros se dan si dos HC tienen los mismos átomos de carbono e hidrógeno pero distinta estructura. Así, hay varios octanos (C₈H₁₈), que tienen cada uno 8 átomos de C y 18 de H, pero diferentes estructuras.

FIGURA A1. Diferentes ramificaciones

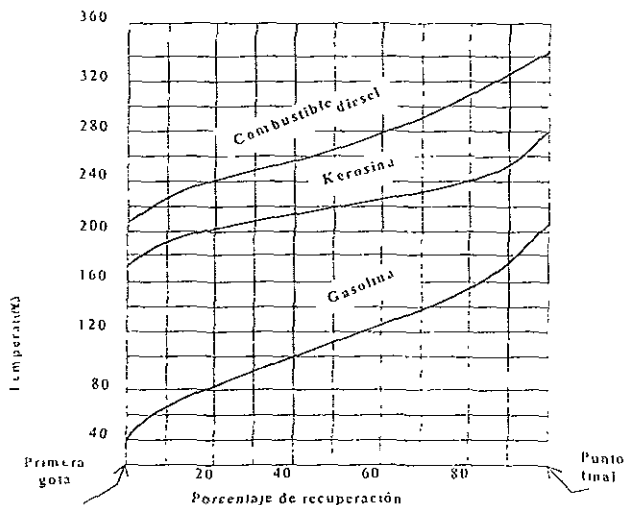
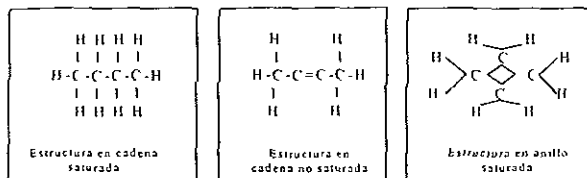


FIGURA A2 Curvas de destilación características de algunos Hidrocarburos combustibles

FUENTE[18] GORDON J. VAN WYLEN Y RICHARD E. SONTAG FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA

APENDICE B. METODOS PARA DETERMINAR LA RAZON AIRE/COMBUSTIBLE.

1. Ejemplo de determinación de la razón A/C, por diferentes métodos[1]

Si CO₂=8.7% O₂=0.3% CO=8.9% H₂=3.7% CH₄=0.3% se tiene N₂=100-(8.7+0.3+8.9+3.7+0.3)=78.1 y si la composición es C₈H₁₇

a. Por balance del carbono la ecuación será
 $ZC_8H_{17} + (78.1/3.76)O_2 + 78.1N_2 \rightarrow 8.7CO_2 + 8.9CO + 0.3CH_4 + 3O_2 + 3.7H_2 + 78.1N_2 + FH_2O$ (condensada)
 el balance será $8Z = 8.7 + 8.9 + 0.3 = 17.9 \rightarrow Z = 2.238$
 A/C = peso del aire / peso del combustible = $\frac{(20.8 + 78.1) \times 2.238 \times 95}{(2.238 \times 113)} = \frac{98.9 \times 29}{2.238 \times 113} = \underline{11.3}$

b. Por balance de hidrógeno. $20.8 = 8.7 + 8.9/2 + 3 + F/2 \rightarrow F = 14.7$ para oxígeno
 $17Z = 0.3 \times 4 + 3.7 \times 2 + 14.7 \times 2 \rightarrow Z = 2.235$ para hidrógeno
 entonces $2.235C_8H_{17} + 20.8O_2 + 78.1N_2$
 A/C = $\frac{98.9 \times 29}{2.235 \times 113} = \underline{11.3}$

c. Por balance de C-H, COMBUSTIBLE DESCONOCIDO,
 $C_xH_y + (78.1/3.76)O_2 + 78.1N_2 \rightarrow 8.7CO_2 + 8.9CO + 0.3CH_4 + 3O_2 + 3.7H_2 + 78.1N_2 + XH_2O$ (condensada)
 el balance de C, O, H muestra que $x = 17.9$, $F = 14.7$ y $y = 38$
 la mezcla será C_{17.9}H₃₈+20.8O₂+78.1N₂ DE DONDE H/C = $\frac{38}{12 \times 17.9} = 0.177$ ó 2.12
 A/C = $\frac{98.9 \times 29}{(17.9 \times 12 + 38 \times 1)} = \underline{11.3}$

COMBUSTIBLE CONOCIDO, $ZC_8H_{17} + aO_2 + bN_2 \rightarrow 8.7CO_2 + 8.9CO + 0.3CH_4 + 3O_2 + 3.7H_2 + FH_2O$ (condensada) + bN₂
 del balance de C, $Z = 2.238$
 del balance de H, $2.238 \times 17 = 3X + 3.7 \times 2 + FX \rightarrow F = 14.7$
 del balance de O, $a = 8.7 + 8.9/2 + 3 + 14.7/2 = 20.8$
 del balance de N, $b = 3.764a = 3.764 \times 20.8 = 78.1$
 la mezcla será, $2.238C_8H_{17} + 20.8O_2 + 78.1N_2$
 A/C = $\frac{98.9 \times 29}{2.238 \times 113} = \underline{11.3}$

d. Escape oxidado, los gases del escape entran al oxidador, constan de.
 $8.7CO_2 + 0.3CO + 8.9CO + 0.3CH_4 + 3.7H_2 + 78.1N_2 + FH_2O$
 En el oxidador, las reacciones serán $8.9CO + 8.9O \rightarrow 8.9CO_2$
 $3.7H_2 + 3.7O \rightarrow 3.7H_2O$
 $0.3CH_4 + 1.2O \rightarrow 0.3CO_2 + 0.6H_2O$
 El gas que abandona el oxidador consta de $(8.7 + 8.9 + 0.3)CO_2 + (3.7 + 0.6 + F)H_2O + 78.1N_2$
 $\%CO_2 = 17.9 / (17.9 + 78.1) \times 100 = 18.6$
 como C₈H₁₇ tiene una relación H/C = 0.177 CO₂ = 18.6% A/C = 11.35 {FIG. B1}

e. Por Tablas como CO₂ = 8.7 se tiene {FIG. B2} que A/C = 10.8 y que {FIG. B3} C/A = 0.086 \rightarrow A/C = 11.6

f. Con la ecuación general presentada en el micro. $y = b/a = 17/8 = 2.125$ ----- A/C = 11.63

APENDICE C. DEFINICIONES ÚTILES Y GLOSARIO.

- **Absorción**, es la penetración de sustancias en el volumen del sólido o líquido
- **Adsorción** es la retención superficial en un sólido, de moléculas átomos o iones de un líquido o gas
- **Alúmina**, Al_2O_3 óxido de aluminio.
- **Alvéolos** cavidad en el tejido del lobulo pulmonar
- **Aromáticos**, compuesto químico cuya molécula encierra al menos un núcleo bencénico.
- **Arteria coronaria**, vaso que conduce la sangre desde el corazón a los órganos.
- **Benceno**, combustible y primer termino de la serie de hidrocarburos aromáticos
- **Carboxihemoglobina**, combinación del óxido de carbono con la hemoglobina, se forma en la intoxicación por óxido de carbono
- **Cardiovasculares**, relativo al corazón y los vasos sanguíneos
- **Catálisis enzimática**, catálisis por enzimas
- **Catalisis heterogénea**, los reactantes y catalizadores se encuentran en fases diferentes, las moléculas reaccionantes se absorben y reaccionan sobre la superficie del catalizador
- **Catálisis homogénea**, el catalizador está en la misma fase que los reactivos.
- **Catalizador**, sustancia que aumenta la velocidad de la reacción química sin consumirse.
- **Cerámica**, material no metálico ni orgánico, resistente a altas temperaturas
- **Ceria**, óxido de cerio
- **Coloidal**, sistema en que las partículas se encuentran en suspensión en un líquido sin disolverse, de tamaño medio entre 0.2 y 0.002 micras
- **Coronarios**, cada uno de los vasos sanguíneos que alimentan al corazón
- **Cracking**, fragmentación de moléculas grandes por el efecto combinado de la presión y temperatura en un catalizador.
- **Degradación catalítica**, destrucción o alteración macromolecular del catalizador
- **Dermatitis**, inflamación de la dermis
- **Desorción**, es el proceso de remover una sustancia, es el inverso de adsorción o absorción.
- **Destilación**, vaporizar un líquido parcialmente y condensar los vapores formados para separarlos.
- **Difusión**, cuando las moléculas de gas o de un soluto en solución están en movimiento continuo y tienden a asumir una distribución uniforme por todo el espacio disponible
- **Disociación**, ruptura de un compuesto químico en elementos susceptibles de volverse a combinar de la igual manera o de otra.
- **Enfisema**, pulmonar, dilatación excesiva y permanente de los alvéolos, con ruptura de los tabiques interalveolares.
- **Enzimas**, sustancia orgánica soluble, que provoca o acelera una reacción bioquímica
- **Estequiometría**, proporciones químicamente correctas según las cuales los cuerpos se combinan entre sí.
- **Estratosférico**, se encuentra entre la troposfera y la mesosfera.
- **Estructura**, disposición espacial de átomos, moléculas o iones en una especie química
- **Expiración**, exhalar el aire
- **Hemoglobina**, pigmento de los glóbulos rojos que garantiza el transporte del oxígeno y el gas carbónico entre el aparato respiratorio y las células del organismo.
- **Hipoxia**, disminución de la concentración de oxígeno en la sangre.
- **Isquemia arterial**, disminución brusca e intensa de la circulación sanguínea en un órgano o tejido.
- **Leucemia**, exceso de glóbulos blancos y presencia de células anormales, alterando médula ósea, ganglios, bazo.
- **Molibdena**, óxido de molibdeno
- **Monolítico**, está hecho de un solo bloque de material.
- **Mutagénica**, puede provocar mutaciones en los seres vivos.
- **Nafteno**, hidrocarburo aromático C_8H_{10} .
- **Octano**, hidrocarburo saturado. El índice de octano mide el valor antidetonante de los combustibles.
- **Olefinas**, hidrocarburo etilénico.
- **Parafinicos**, alcanos.
- **Patológico**, sintomático.
- **Pellet**, bola de mineral de hierro u otro metal aglomerado
- **Polar**, es una molécula asimilable a un dipolo eléctrico
- **Policíclicos**, compuesto orgánico cuya molécula está formada por más de un anillo de átomos.
- **Promotor**, sustancia que aumenta la actividad de un catalizador
- **Protocolo**, serie ordenada de escrituras matrices y otros documentos que un notario o escribano autoriza y custodia con ciertas formalidades.
- **Quimiosorción**, adsorción química, proceso de acción de un catalizador heterogéneo, donde las moléculas del reactivo adsorbido se retienen sobre la superficie del catalizador mediante enlaces similares en potencia a los enlaces químicos, y en el proceso se activan las moléculas adsorbentes
- **Radicales libres**, parte de un compuesto molecular que puede existir en estado no-combinado.
- **Saturnismo**, intoxicación crónica por las sales de plomo
- **Sinérgica**, acción combinada de diversas acciones tendentes a lograr

- | | | |
|---|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • un efecto único con economía de medios • Sinterizado, realizar objetos solidos mediante el prensado de la mezcla de polvos metálicos y materias plásticas no fusibles • Smog fotoquímico, mezcla de nebla y humo debida a la radiación solar • Soporte catalizador, base donde se deposita el catalizador. | <ul style="list-style-type: none"> • Sustrato, base que sirve de asiento al catalizador. • Taquicardia, aceleración del ritmo cardiaco. • Tracto respiratorio, conjunto de fibras o de órganos largos • Troposfera, primer capa atmosférica a partir de la tierra y hasta 12 km, donde empieza la estratosfera | <ul style="list-style-type: none"> • Volatilidad, aptitud de la gasolina para vaporizarse • $Y-Al_2O_3$, alúmina en fase Y. • Zeolita, silicato natural complejo de ciertas rocas volcánicas. |
|---|--|---|

GLOSARIO.

- CC, convertidor catalítico.
- CCIV, convertidor catalítico de tres vías
- COx, óxidos de carbono
- ESR, estructura sensible a reacciones
- HC, hidrocarburo
- MCI, motor de combustión interna
- MECH, motor encendido por chispa.
- MGP, metal del grupo platino
- NOx, óxidos de nitrógeno.
- PEMI, presión efectiva media indicada.
- PMS, punto muerto superior.
- PPM, partes por millón.
- RGE, recirculación del gas del escape
- SCH, sincronización de la chispa
- SOx, óxidos de azufre.

BIBLIOGRAFIA Y HEMEROGRAFIA

- [1] TORRES, DANIEL "SEVEROS CAMBIOS CLIMATICOS POR EL CALENTAMIENTO GLOBAL" INTERNACIONAL EL UNIVERSAL", MEXICO 4 DE JULIO DE 1997 PÁGS. 1 Y 4.
- [2] PONCE, MANUEL Y CHAVARRIA, ROSAMARIA "DAÑAN LA SALUD PARTICULAS SUSPENDIDAS" NUESTRA CIUDAD "EL UNIVERSAL", MEXICO 16 DE MAYO DE 1998, PAG. 5
- [3] M. CHIRON "EFFECTS OF MOTOR VEHICLE POLLUTANTS ON HEALTH" CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL, A. CRUCQ AND A. FRENNET (EDITORS), 1987 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B V, AMSTERDAM- PRINTED IN THE NETHERLANDS PÁGS 1-10
- [4] "GASOLINE ENGINE ANALYSIS FOR CAD", CAP. 124, 125 EDITED BY JONH FENTON MEI (MECHANICAL ENGINEERING PUBLICATION LTD LONDON J. FENTON 1986 CAP. II PERFORMANCE AND COMBUSTION PAG. 356
- [5] A. K. OPPENHEIM "THE FUTURE OF COMBUSTION IN ENGINES" COMBUSTION IN ENGINES TECHNOLOGY, APPLICATIONS AND THE ENVIRONMENT THE INSTITUTION OF MECHANICAL ENGINEERS, 1992 FIRST ED PAG 187
- [6] RICARDO ORTIZ QUINTERO "REDUCCION DE HC Y COx EN LOS GASES DE EMISION DE UN MOTOR A GASOLINA, MEDIANTE UN CONVERTIDOR DE ZEOLITA " TESIS DE LICENCIATURA DIRECTOR ING. ESTEBÁN BARRIOS BONILLA, ENERO/1997
- [7] HEYWOOD JOHN B "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS" NEW YORK MCGRAW-HILL, 930 PP
- [8] K. C. TAYLOR "AUTOMOBILE CATALYTIC CONVERTERS" CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL, A. CRUCQ AND A. FRENNET (EDITORS), 1987 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B V, AMSTERDAM- PRINTED IN THE NETHERLANDS PÁGS. 97-115
- [9] H. S. GANDHI AND M. SHELF. "THE ROLE OF RESEARCH IN DEVELOPMENT OF NEW GENERATION AUTOMOTIVE CATALYSTS" CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL, A. CRUCQ AND A. FRENNET (EDITORS), 1987 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B V, AMSTERDAM- PRINTED IN THE NETHERLANDS PÁGS 199-213
- [10] JOHN S. HOWITT. "ADVANCES IN AUTOMOTIVE CATALYSTS SUPPORTS" CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL, A. CRUCQ AND A. FRENNET (EDITORS), 1987 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B V, AMSTERDAM- PRINTED IN THE NETHERLANDS PÁGS. 301-311
- [11] MICHAEL L. CHURCH, BARRY J. COOPER, AND PHILIP J. WILLSON, JOHNSON MATTHEY, INC. "CATALYSTS IN AUTOMOBILES A HISTORY" AUTOTIVE ENGINEERING, VOLUMEN 97, NUMBER 6 JUNE 1989
- [12] RODOLFO R. LEYVA HASHIMOTO Y OTROS. "APUNTES DE LA INGENIERIA Y EL MEDIO AMBIENTE" FACULTAD DE INGENIERIA, 1985 CAP. 5 CONTAMINANTES DEL AIRE Y DE LA ATMÓSFERA, P. 177-182
- [13] MARTIN DEL CAMPO, EDUARDO LOPEZ. "EVALUACION DE LAS EMISIONES DE UN MOTOR A GASOLINA CON CONVERSION A GAS LP Y EFICENCIA DEL CONVERTIDOR CATALITICO " TESIS DE LICENCIATURA DIRECTOR ING. ESTEBÁN BARRIOS BONILLA, NOVIEMBRE/1995
- [14] JIMENEZ, SERGIO JAVIER "CIRCULARIAN TAXIS IMPULSADOS POR AIRE" NUESTRA CIUDAD "EL UNIVERSAL", MEXICO 14 DE JUNIO DE 1998. PÁGS 1 Y 2
- [15] GARZA, ADOLFO. "AUTOMAKERS SEEK SOLUTIONS TO DT POLLUTION PROBLEM" UNIVERSAL JOURNAL "EL UNIVERSAL", MEXICO 14 DE JUNIO DE 1998, PÁGS 1 Y 2
- [16] ALFARO I, BEATRIZ "CUAUHTEMOC CARDENAS PROPONE MEJORAR COMBUSTIBLES". UNIVERSO AMBIENTAL "EL UNIVERSAL", MEXICO. 7 DE JUNIO DE 1997 PAG 2

- [17] LESTER C. LICHTY "PROCESOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTION"
PROCESOS DE LOS MOTORES DE COMBUSTION. MCGRAW-HILL, 1970 EDICIONES DEL CASTILLO.
- [18] GORDON J. VAN WYLEN Y RICHARD E. SONTAG. "FUNDAMENTOS DE TERMODINAMICA".
LIMUSA, 1986 Cap. 12 Reacciones Químicas, p. 501-515
- [19] RICHARDSON, JAMES T. "PRINCIPLES OF CATALYST DEVELOPMENT" "CATALYTIC FUNCTIONS. What the Catalyst Does" UNIVERSITY OF HOUSTON, H. TEXAS. PLENUM PRESS New York And London, 1989. PÁGS. 1-21
- [20] DR. M. C. F. STEEL JOHNSON MATTHEY PLC. "SUPPLY AND DEMAND OF PRECIOUS METALS FOR AUTOMOTIVE AND OTHER USES"
Catalysis and Automotive Pollution Control II, A. Crucq (editor), 1991
Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam PÁGS. 105-117.
- [21] GALEN B. FISHER, MICHAEL G. ZAMMIT, WILLIAM J. LABARGE. "RHODIUM ALTERNATIVES IN EMISSIONS CATALYSTS" AUTOMOTIVE ENGINEERING, JULIO/1992 VOLUMEN 100, NÚM. 7 PÁGS. 37-40
- [22] D. SCHWEICH AND J. P. LECLERC "FLOW, HEAT, AND MASS TRANSFER IN A MONOLITHIC CATALYTIC CONVERTER" CATALYSIS AND AUTOMOTIVE POLLUTION CONTROL II, A. CRUCQ (EDITOR), 1991 ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V., AMSTERDAM PÁGS. 437-463
- [23] FOX, R. W. McDONALD, A. T. "INTRODUCCION A LA MECANICA DE FLUIDOS"
MCGRAW HILL, 1989 MEXICO. Cap. 7 Análisis Dimensional y Semejanza, pág. 305-328
- [24] VILLASEÑOR, GONZALEZ JESUS. "CONTAMINACION INDUSTRIAL: ¿PROBLEMA U OPORTUNIDAD?"
SIMPOSIO SOBRE PREVENCIÓN DE LA CONTAMINACION INDUSTRIAL. SERIE DOCUMENTOS TECNICOS, 7 FONDI. FONDO DE EQUIPAMIENTO INDUSTRIAL BANCO DE MEXICO, S.A.
Fondo de Equipamiento Industrial. Banco de México, S.A. Insurgentes Sur 1106, 1er. Piso, 03100 México, D.F. Tel. 559 8266
- [25] BLANCO JESUS/ LINARTE, RICARDO "CATALISIS. Fundamentos y aplicaciones industriales"
TRILLAS, 1976 MEXICO 169PP
- [26] MANRIQUE, JOSE A./ CARDENAS, RAFAEL S. "TERMODINAMICA"
HARLA 1981 MEXICO, D.F. 330PP
- [27] MODERN PETROLEUM TECHNOLOGY - 5TH EDITION.
EDITOR, G. D. HOBSON.
WILEY ISBN 0-471-26249-8 (1984).
CHAPTER 1. G. D. HOBSON
- [28] BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY - JUNE 1995
PROVED RESERVES AT END 1994 P. 2
- [29] 1995 NATIONAL ASSESSMENT OF U.S. OIL AND GAS RESOURCES
U.S. GEOLOGICAL SURVEY CIRCULAR 1118
U.S. GEOLOGICAL SURVEY INFORMATION SERVICES
P.O. BOX 35286, FEDERAL CENTER
DENVER, CO 80225
- [30] KIRK-OTHMER ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY - 4TH EDITION
EDITOR M. HOWE-GRANT
WILEY ISBN 0-471-52681-9 (1993-)
VOLUME 1 ALCOHOL FUELS
- [31] C. F. KETTERING "THE EFFECT OF THE MOLECULAR STRUCTURE OF FUELS ON THE POWER AND EFFICIENCY OF INTERNAL COMBUSTION ENGINES"
IND. ENG. CHEM., V. 36 P. 1079-1085 (1944).
- [32] K. SPRINGER, L. SMITH "EXPERIMENTS WITH MTBE-100 AS AN AUTOMOBILE FUEL"
TENTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ALCOHOL FUELS
PROCEEDINGS V. 1 P. 53 (1993)

- [33] JOHN WILEY AND SONS (1995) "ENCYCLOPEDIA OF ENERGY TECHNOLOGY AND THE ENVIRONMENT (TRANSPORTATION FUELS - AUTOMOTIVE GASOLINE)"
I M GIBBS P 2675-2698
- [34] REFERENCE 27. CHAPTER 20 K OWEN
- [35] K OWEN AND T COLEY. "AUTOMOTIVE FUELS REFERENCE BOOK - 2ND EDITION"
SAE ISBN 1-56091-589-7 (1995)
- [36] REFERENCE 30. VOLUME 12 GASOLINE AND OTHER MOTOR FUELS
- [37] E M GOODGER "ALTERNATIVE FUELS"
MACMILLAN ISBN 0-333-25813-4 (1980)
APPENDIX 4
- [38] AUTOMOTIVE GASOLINES - RECOMMENDED PRACTICE
SAE J312 JAN93
SAE HANDBOOK, VOLUME 1. ISBN 1-56091-461-0 (1994)
- [39] STANDARD SPECIFICATION FOR AUTOMOTIVE SPARK-IGNITION ENGINE FUEL.
ASTM D 4814-94D.
ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDS, V.05.03 ISBN 0-8031-2218-7 (1995)
- [40] R MATTHEWS "THE RISE AND RISE OF GLOBAL WARMING".
NEW SCIENTIST, 26 NOVEMBER 1994. P 6
- [41] R A KERR "STUDIES SAY - TENTATIVELY - THAT GREENHOUSE WARMING IS HERE"
SCIENCE, V 268 P 1567-1568 (1995)
- [42] ALTERNATIVE AUTOMOTIVE FUELS - SAE INFORMATION REPORT
SAE J1297 MAR93
SAE HANDBOOK, VOLUME 1. ISBN 1-56091-461-0 (1994)
- [43] TECHNICAL PUBLICATION - MOTOR GASOLINES
CHEVRON RESEARCH AND TECHNOLOGY COMPANY (1990)
- [44] J A HARRINGTON "WATER ADDITION TO GASOLINE - EFFECT ON COMBUSTION, EMISSIONS, PERFORMANCE,
AND KNOCK"
SAE TECHNICAL PAPER 820314 (1982)
- [45] REFERENCE 37 CHAPTER 7
- [46] JOSEPH M KUCHTA. "INVESTIGATION OF FIRE AND EXPLOSION ACCIDENTS IN THE CHEMICAL, MINING AND
FUEL-RELATED INDUSTRIES - A MANUAL"
US DEPT OF THE INTERIOR BUREAU OF MINES BULLETIN 680 (1985)
- [47] R D FLEMING AND J R ALLSUP. "NATURAL GAS AS AN AUTOMOBILE FUEL. AN EXPERIMENTAL STUDY"
US DEPT OF THE INTERIOR BUREAU OF MINES REPORT 7806 (1973)
- [48] G A KARIM AND I WIERZBA. "COMPARATIVE STUDIES OF METHANE AND PROPANO AS FUELS FOR SPARK
IGNITION AND COMPRESSION IGNITION ENGINES"
SAE PAPER 831196. (1983)
- [49] G A KARIM "SOME CONSIDERATIONS OF THE SAFETY OF METHANE, (CNG), AS AN AUTOMOTIVE FUEL -
COMPARISON WITH GASOLINE, PROPANO, AND HYDROGEN OPERATION"
SAE PAPER 830267 (1983).
- [50] R D FLEMING R L BECHTOLD. "NATURAL GAS (METHANE), SYNTHETIC NATURAL GAS AND LIQUIFIED
PETROLEUM GASES AS FUELS FOR TRANSPORTATION".
SAE PAPER 820959 (1982)
- [51] N S MAYERSOHN "THE OUTLOOK FOR HYDROGEN"

POPULAR SCIENCE OCTOBER 1993. P 66-71,111

- [52] A B ALLAN "HYDROGEN AS THE FUEL FOR A SPARK IGNITION OTTO CYCLE ENGINE"
SAE PAPER 821200 (1982).
- [53] K S VARDE, G G LUCAS. "HYDROGEN AS A FUEL FOR VEHICLE PROPULSION"
PROC INST MECH ENGRS V 188 26/74 P 365-372 (1974)
- [54] REFERENCE 30 VOLUME 13 HYDROGEN ENERGY.
- [55] REFERENCE 30 VOLUME 11 FUEL CELLS
- [56] R H WILLIAMS "THE CLEAN MACHINE"
TECHNOLOGY REVIEW, APRIL 1994 P 21-30.
- [57] S KARTHA, P GRIMES. "FUEL CELLS: ENERGY CONVERSION FOR THE NEXT CENTURY"
PHYSICS TODAY, NOVEMBER 1994 P.54-61
- [58] M VALENTI. "HYBRID CAR PROMISES HIGH PERFORMANCE AND LOW EMISSIONS"
MECHANICAL ENGINEERING, JULY 1994. P.46-49
- [59] B D PETERS, R F STEBAR "WATER-GASOLINE FUELS -- THEIR EFFECT ON SPARK-IGNITION ENGINE
EMISSIONS AND PERFORMANCE"
SAE TECHNICAL PAPER 760547 (1976)
- [60] AUTOMOTIVE INDUSTRIES MAGAZINE, DECEMBER 1994
- [61] H H WILLARD, L L MERRITT, J A DEAN, F A SETTLE "INSTRUMENTAL METHODS OF ANALYSIS - 6TH EDITION"
D VAN NOSTRAND ISBN 0-442-24502-5 (1981)
- [62] A Z GOLLAN M H KLEPER "RESEARCH INTO ASYMMETRIC MEMBRANE HOLLOW FILTER DEVICE FOR
OXYGEN-ENRICHED AIR PRODUCTION"
DEPT OF ENERGY REPORT DOE/ID/12429-1 (1985)
- [63] H C WATSON, C E MILKINS, G R RIGBY "NEW LOOK AT OXYGEN ENRICHMENT. I THE DIESEL ENGINE "
SAE TECHNICAL PAPER 900344 (1990)