

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE INGENIERÍA

21/02/00  
11:00 AM

"PROPUESTA DEL USO DE MEMBRANAS SELECTIVAS (DE O<sub>2</sub>)  
PARA INYECCIÓN DE AIRE ENRIQUECIDO EN LA CARBURACIÓN DE  
COMBUSTIBLES, DESTINADOS A MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO MECÁNICO

ELECTRICISTA

P R E S E N T A:

ENRIQUE BERNAL MARTÍNEZ

276407

DIRECTOR: M.I. J. ESTEBAN BARRIOS BONILLA.



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.

**A mis padres...**

*¡A quienes agradezco su amor, la oportunidad de acceder a una educación superior y por todo el tiempo y esfuerzo que dedicaron a cada uno de sus hijos!*

**A Silvia, Regina e Itzel...**

*¡Mis tres amores!*

**A la U.N.A.M. ...**

*¡Porque ha sabido forjar en mi persona el hábito del estudio y las ganas de ser cada día mejor!*

## **AGRADECIMIENTOS:**

*Al M. I. Esteban Barrios Bonilla por el tiempo que dedicó en dirigir y revisar este trabajo.*

*Al. Dr. Rogelio Soto Ayala por la asesoría técnica en este trabajo.*

*¡A todos y cada uno de mis profesores durante la carrera, los cuales dejaron huella en mi vida!*

	<b>Símbolos</b>	<b>Página</b>
		<b>III</b>
<i>i</i>	<b>Introducción</b>	1
1.1	Objetivos	3
<b>1</b>	<b>Historia y Perspectiva de las Membranas Selectivas</b>	<b>5</b>
1.1	Historia de las Membranas	5
1.2	Perspectiva de las Membranas	7
<b>2</b>	<b>Transporte de Gases a través de Membranas</b>	<b>11</b>
2.1	Propiedades fundamentales de las Membranas	12
2.2	Membranas Porosas	14
2.3	Membranas Densas	18
2.3.1	Membranas con estructura similar al hule	19
2.3.2	Membranas con estructura similar al vidrio	21
2.3.3	Absorción	21
2.3.4	Difusión	23
2.4	Teoría del Volumen Libre	24
2.5	Permeabilidad, Permeación y Factor de separación	31
<b>3</b>	<b>Polímeros para la fabricación de Membranas</b>	<b>34</b>
3.1	Estructura Química de las Membranas	34
3.1.1	Propiedades Estéricas	35
3.1.2	Moldes Permanentes	36
3.1.3	Moldes Transitorios	38
3.1.4	Polaridad	39
3.2	Arquitectura Macromolecular	40
3.3	Estructura Física de las Membranas	42
3.3.1	Películas Densas Homogéneas	43
3.3.1.1	Películas de Fundición Extruída	44
3.3.1.2	Películas de Solución Colada	45
3.4	Membranas Asimétricas	46
3.4.1	Membranas Cubiertas Íntegramente Mediante el Método de Inversión de Fase	48
3.5	Configuraciones	49
3.5.1	Membranas de Fibra Porosa	50
3.5.2	Membranas de Hoja Plana	51
3.6	Ensamblado	52
3.6.1	Tubo y Coraza	52

<b>4</b>	<b>Uso en motores de encendido por chispa</b>	56
4.1	Estequiometría de la Combustión	59
4.2	Composición del Gas de Escape	61
4.2.1	Mecanismo de Formación de NO	62
4.2.2	Mecanismo de Formación del CO	67
4.2.3	Hidrocarburos no Quemados	68
4.3	Determinación de la Relación de Equivalencia a partir de los Constituyentes del Gas de Escape	69
4.4	Entalpía de Formación	70
4.5	Temperatura de Combustión Adiabática	71
4.6	Rendimiento Volumétrico	72
4.7	Recirculación del Gas de Escape	73
<b>5</b>	<b>Desarrollo experimental y Conclusiones</b>	78
5.1	Prueba en Motor VW de cuatro cilindros	79
5.2	Prueba en Motor Ford de ocho cilindros	84
5.3	Análisis de los efectos de enriquecimiento	89
5.4	Conclusiones	92
	<b>Referencias</b>	95
	<b>Apéndice A</b>	98
	<b>Apéndice B</b>	100

---

## SIMBOLOS

---

$u$	Velocidad molecular principal [m/s]
$b$	Constante de afinidad al hueco [cmHg <sup>-1</sup> ]
$C$	Concentración del gas en el polímero [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> polímero]
$C'_H$	Constante de saturación del hueco [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> polímero]
$C_D$	Concentración en los sitios de Henry [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> polímero]
$C_L$	Concentración en los sitios de Langmuir [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> polímero]
$D$	Coefficiente de difusividad [cm <sup>2</sup> /s]
$D_i$	Diámetro interno de la fibra porosa [cm]
$D_e$	Coefficiente efectivo de difusión [cm <sup>2</sup> /s]
$D_k$	Coefficiente de difusión de Knudsen [cm <sup>2</sup> /s]
$D_T$	Coefficiente termodinámico de difusión [cm <sup>2</sup> /s]
$J$	Flujo de gas [Kg <sub>mol</sub> /m <sup>2</sup> s]
$k$	Constante de proporcionalidad [adim]
$l$	Espesor de la membrana [cm]
$M$	Masa molecular [g/mol]
$M_D$	Movilidad de los penetrantes [adim]
$n_1$	Número de moléculas del gas aguas abajo [mol]
$n_0$	Número de moléculas del gas aguas arriba [mol]
$P$	Permeabilidad [Barrer] = 10 <sup>-10</sup> [cm <sup>3</sup> (STP)*cm/cm <sup>2</sup> *s*cmHg]
$p$	Presión [Pa], [cmHg]
$p_0$	Presión del gas aguas arriba [Pa], [cmHg]
$p_1$	Presión del gas aguas abajo [Pa], [cmHg]
$Q$	Flujo de permeación [cm <sup>3</sup> (STP)/s]
$q$	Flujo de permeación por unidad de área [cm <sup>3</sup> (STP)/s*m <sup>2</sup> ]
$R$	Constante universal de los gases [J/Kg* <sup>3</sup> K]
$R$	Constante particular del gas [J/Kg*K]
$r$	Radio del poro [cm]
$S$	Constante de solubilidad de la ley de Henry [cm <sup>3</sup> (STP)/cm <sup>3</sup> *cmHg]
$t$	Espesor de pared [cm]
$T$	Temperatura [K]
$T_g$	Temperatura de transición vítrea [K]
$V'$	Volumen extrapolado [cm <sup>3</sup> ]
$V_e$	Volumen total de la membrana [cm <sup>3</sup> ]
$V_f$	Volumen libre [cm <sup>3</sup> ]
$V_{Lf}$	Volumen libre fraccional [adim]

$V_{Lfg}$	Volumen libre fraccional a la temperatura $T_g$ [adim]
$V_o$	Volumen ocupado por las moléculas [cm <sup>3</sup> ]
$x$	Dirección coordinada de permeación en la película de polímero [cm]
$X$	Fracción molar del gas aguas arriba [adim]
$Y$	Fracción molar del gas aguas abajo [adim]
$\alpha$	Factor de separación [adim]
$\beta_f$	Coefficiente de expansión térmica del volumen libre [K <sup>-1</sup> ]
$\beta_g$	Coefficiente de expansión térmica del vidrio [m <sup>3</sup> /K]
$\varepsilon$	Porosidad
$\phi$	Relación de equivalencia [adim]
$\lambda$	Trayectoria libre media [cm]
$\mu$	Viscosidad del gas [Pa*s]
$\rho$	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]
$\sigma$	Esfuerzo cortante permitido por la pared [N/m <sup>2</sup> ], [kgf/cm <sup>2</sup> ]
$\tau$	Característica molecular
$\tau$	Tortuosidad



---

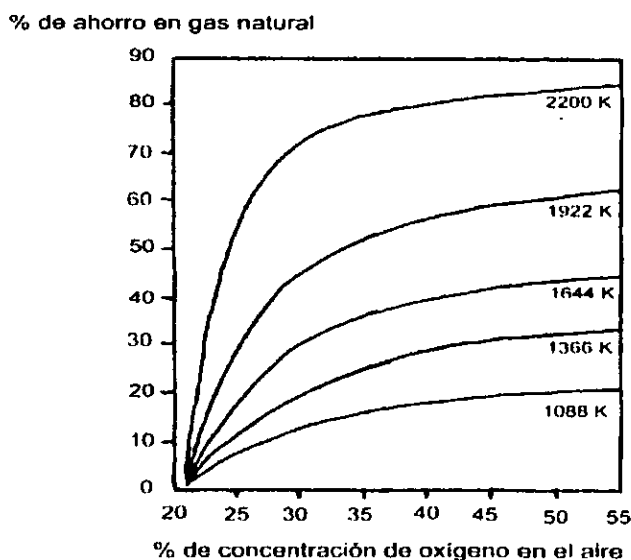
## INTRODUCCIÓN

---

En los países desarrollados del mundo aumenta la tendencia de enriquecer de oxígeno al aire utilizado en las diversas aplicaciones industriales que requieren de la combustión. Esto se debe al aumento del precio de los combustibles y también a que el uso de aire enriquecido puede incrementar el calor obtenido de los sistemas de combustión o puede mantener la productividad durante periodos de escasez, así como mejorar su calidad, en cuanto a sus emisiones.

El método criogénico fue el más utilizado en la obtención industrial de  $O_2$  a lo largo del siglo XX, pero su principio de funcionamiento hace pensar que es enteramente perfectible o superable, lo cual se puede realizar con el empleo de membranas para la separación de gases, las cuales no tienen que estar a temperaturas muy bajas para poder efectuar la separación. En el presente trabajo se estudiará el enriquecimiento de aire con membranas, con la finalidad de proponer su aplicación en un motor de combustión interna.

Un ejemplo es la cantidad de gas natural que puede ahorrarse en una fundición en función de la cantidad de concentración de oxígeno en el aire. La siguiente figura muestra tal comportamiento, para varias temperaturas de chimenea [17].



**Figura 1.1. Efecto de la concentración de oxígeno en el ahorro de gas natural en fundiciones [17].**

De la figura se observa que aparentemente el ahorro de energía puede obtenerse de dos formas: a) utilizando recuperadores de calor o b) con enriquecimiento de oxígeno.

Según la referencia [17], al extrapolar el estudio anterior a otros equipos, se puede llegar a resultados similares, además debe considerarse que es más fácil implementar la combustión con aire enriquecido que utilizar recuperadores de calor en calderas o cámaras de combustión. Por otra parte, es fundamental considerar el efecto que tiene el incremento de la temperatura en la disponibilidad del equipo.

En el trabajo reportado de la referencia [7], el cual se realizó con un motor de combustión interna de encendido por chispa, de cuatro cilindros marca VW, se encontró una reducción en las emisiones de  $\text{NO}_x$  y de hidrocarburos no quemados, así como un ahorro en el consumo de combustible, enriqueciendo en oxígeno al aire de combustión. Sus resultados muestran que el efecto de enriquecimiento del oxígeno en el aire, presenta un comportamiento similar al de la figura 1.1, lo cual es un aliciente en el desarrollo de nuevas tecnologías para la obtención de aire enriquecido.

En el primer capítulo de este trabajo menciona la historia y analizará la perspectiva de las membranas aplicadas en la industria (calderas y motores de combustión interna).

El segundo capítulo trata acerca del fenómeno de transporte de gases a través de membranas porosas y densas, donde se definirán términos tales como volumen libre, muy importante en el transporte de gases. También se mencionará la teoría de la difusión de Fick para membranas gomosas (arriba de su temperatura de transición vítrea), o su conjunción con la teoría de Langmuir para intersticios en membranas vítreas (abajo de su temperatura de transición vítrea).

Dentro del contexto del tercer capítulo se estudian las características tanto químicas como físicas que deben tener las membranas, para la separación de gases. Se hace una comparación entre diferentes clases de polímeros potencialmente utilizables para la

construcción de membranas para separación de gases (en particular  $O_2/N_2$ ) y se estudian las diversas combinaciones que puede haber entre ellos.

En el capítulo cuarto se dan las bases para el cálculo de diversas variables del motor (caudal, relación ( $A/C$ ) y relación de equivalencia, entre otras) a partir de las lecturas en volumen de los gases de escape. Una vez conocido el caudal de aire requerido por el motor se podrá conocer el área de membrana requerida para obtener cierto porcentaje de enriquecimiento en oxígeno, del aire atmosférico, lo cual se calcula en el último capítulo.

Una vez hechos los cálculos, se puede concluir sobre las posibles ventajas y desventajas del uso de membranas

## **1.1 OBJETIVOS**

El objetivo fundamental del presente trabajo es evaluar a aquellos polímeros (y mezclas de los mismos) que pueden servir para construir membranas para la separación de gases y particularmente aquellos que sirven para separar oxígeno y nitrógeno a partir del aire atmosférico.

La finalidad de obtener un aire enriquecido a partir de membranas es la de proponer un diseño de membrana que pueda aplicarse en motores de combustión interna, ya que existen resultados satisfactorios en pruebas hechas en este tipo de motores utilizando aire enriquecido (también conocida como combustión oxigenada)[7].

Para obtener el enriquecimiento del aire, la membrana debe tener determinadas dimensiones, siendo de suma importancia su área y su espesor, por lo que uno de los objetivos será hacer un cálculo teórico de la primera a partir de la suposición de la segunda y de variables tales como permeabilidad, selectividad, caudal que pasa a través de ella, etc.

Finalmente se observará la tendencia que pueden tomar los diferentes gases contaminantes en el escape, para poder llegar a una conclusión acerca de las ventajas y posibles desventajas del uso del aire enriquecido en motores de encendido por chispa.

---

# CAPÍTULO

# 1

---

## HISTORIA Y PERSPECTIVA DE LAS MEMBRANAS SELECTIVAS

El estudio de las membranas ha tenido un largo recorrido a través del tiempo para llegar hasta su desarrollo actual, donde su gama de aplicaciones parece no tener límites, teniendo lugar en usos tales como la separación de líquidos y la separación de gases, esta última de gran interés en el desarrollo del presente trabajo. El estudio de las membranas de polímero se ha realizado desde el siglo pasado, aunque no se descartan estudios anteriores no documentados. A continuación se hará una breve reseña histórica de las membranas.

### **1.1 Historia de las membranas**

Antes de iniciar con la reseña histórica, deberá tenerse en cuenta que ésta se aborda como una forma de conocer a aquellos investigadores que han trabajado con membranas. Muchos de los términos que se mencionarán aun no han sido descritos, pero en el transcurso del trabajo se definirán. Otros términos no son útiles y no se definen en este trabajo.

El nitrato de celulosa fue el primer polímero sintético (o semisintético), Schoenbein[34] lo estudió en 1846 y se produjo comercialmente en 1869. En 1855 Fick[1] empleó membranas de nitrato de celulosa en su estudio clásico *Ueber Diffusion*. En el mismo año Lhermite[18] contribuyó con el concepto de solución, el cual es la interacción entre una membrana y algún elemento penetrante dentro de la teoría de permeación de membranas. En 1860 Schumacher[39] sumergió tubos de ensayo en soluciones de nitrato de celulosa y preparó las primeras membranas tubulares. Las primeras membranas planas fueron preparadas por Baranetzky[11] en 1872; y las primeras series de membranas con graduación en el tamaño de poro para microfiltración fueron preparadas por Bechhold[9] en 1907, además, él fue también el primero en definir la relación existente entre el punto de ebullición, la tensión superficial y el radio del poro. El concepto de distribución del tamaño del poro fue desarrollado por Karplus[10] quien combinó las mediciones de permeabilidad y de punto de ebullición.

Los primeros intentos para controlar y variar la porosidad fueron meramente empíricos; Bechhold observó que la permeabilidad variaba inversamente con la concentración de polímero en la solución. Malfitano[20] varió la relación alcohol - éter en la solución principal y empleó el recocido como una técnica para incrementar la selectividad. Zsigmondi[24] y Elford[38] desarrollaron dos series de membranas de nitrato de celulosa con graduación del tamaño de poro. El formador fue la base para las primeras membranas comerciales de microfiltración. Entre 1916 y 1917 Brown[37] produjo series de membranas de nitrato de celulosa con graduación del tamaño de poro, con películas densas infladas inicialmente en soluciones de alcohol - agua con concentraciones variables; también fue el primero en utilizar acetato de celulosa como una membrana polimérica y en notar la falta de homogeneidad de su profundidad, lo cual más tarde fue de gran importancia en el desarrollo de la ósmosis inversa, de la ultrafiltración y de las membranas para la separación de gases.

Bartell y Van Loo[8], Elford[38] y Grabar[21], entre otros, fueron los primeros que intentaron describir los eventos ocurridos en las membranas en su etapa de formación, es decir, en las soluciones poliméricas antes, durante y después de la gelación. En 1960

el artículo de Maier y Scheuermann[15]: "*Ueber die bildungsweise teildurchlaessiger Membranen*", proporcionó el mecanismo básico para colocar a cada membrana de inversión de fase (húmeda, seca y térmica) dentro de su contexto general. La inversión de fase es un método de preparación de membranas muy versátil, el cual se describirá posteriormente.

La edad de oro de la membranología (1960-1980) inició con la invención, hecha por Loeb y Sourirajan[31], de la primera membrana de acetato de celulosa completamente cubierta, para ósmosis inversa. Este acontecimiento estimuló el interés tanto académico como comercial, primero en la desalinización con ósmosis inversa y después con otras aplicaciones de membranas y procesos. Durante este periodo se tuvieron notables progresos en la membranología, como fueron: diferentes tipos de configuraciones y empaquetados, estructuras físicas y químicas, procesos de formación de membranas, investigación de herramientas y aplicaciones, etc. Aunque en la década de los 80's se pensaba que el campo de las membranas se encontraba en su madurez, en el presente existen posibilidades reales de un inminente renacimiento, ahora en el campo de la separación de gases, donde el entendimiento fundamental y las mejoras tecnológicas de las membranas son los mayores objetivos.

## **1.2 Perspectiva de las membranas**

Debido a dos décadas de estudio intenso en el área de las membranas, al final de los 80's, emergió la separación de gases con membranas como un proceso comercial a gran escala y ahora existe un conocimiento suficiente de la relación existente entre su estructura y su función, lo cual permite nuevas líneas de investigación enfocadas, en lo particular, hacia la separación del oxígeno y el nitrógeno a partir del aire donde anteriormente sólo se aplicaba el método criogénico.

Kimura y Browall[17] hicieron en 1986 un estudio de la aplicación, a un horno de fundición, de aire enriquecido con una membrana hecha de óxido de polifenileno,

encontrando grandes ahorros de combustible (ver fig. 1.1). Primero hicieron pruebas de laboratorio por más de 1000 horas durante un periodo de 6 meses con un caudal inicial de 1300 L/min y una relación de presiones (razón entre la presión aguas arriba y aguas abajo de la membrana) de 5:1 de lo que obtuvieron una concentración de oxígeno del 33%. Al final de los seis meses la concentración del oxígeno se redujo a 31% debido a la deformación de los microporos, pero su desempeño fue el adecuado en la prueba de campo. Con ese 33% de enriquecimiento del aire se obtuvo una reducción del 40% en el consumo de gas natural.

Debido a que la industria moderna cada vez requiere de más oxígeno de alta calidad, y aunque en México se ha prestado poco interés hasta el momento, la industria de la separación de oxígeno y nitrógeno aún tiene mucho campo no explorado. Prueba de lo anterior es que en 1998 el secretario de energía de Estados Unidos anunció un proyecto conjunto entre el Departamento de Energía (DOE) y Air Products & Chemicals Inc., para desarrollar una nueva membrana que pueda separar al oxígeno con costos potencialmente menores y con mayor eficiencia energética que la tecnología actual[18]. En el proyecto, a desarrollar en tres años, se invertirán cerca de \$24.8 millones de dólares.

Pero ¿qué es lo que anima a estas instituciones a invertir en un proyecto de este tipo?, ellos mismos dan la respuesta:

- DOE ha propuesto una planta de energía futurista, denominada concepto "Visión 21", que funcionará con gasificación de carbón y con biomasa. Estos dos procesos tienen como base de funcionamiento al oxígeno.
- DOE cree poder reducir el costo de producción de oxígeno a un tercio, comparado con la tecnología convencional.
- El mercado para el oxígeno puro podría crecer notablemente debido a la construcción de nuevas plantas generadoras de potencia eléctrica y el del aire



enriquecido debido al control de la contaminación y a que los procesos industriales se verían beneficiados. Por otra parte, como en el ejemplo de la fundición, si se aumenta a más del 40% la concentración del oxígeno en el aire, el ahorro de combustible ya no crece tanto como antes de este valor. Esto quiere decir que para cada aplicación en particular deberá hacerse un estudio de la cantidad de enriquecimiento más conveniente.

- El oxígeno ya está siendo utilizado en las nuevas plantas de generación de potencia, las cuales funcionan con la gasificación del carbón y en el futuro podría utilizarse para mejorar el desempeño ambiental y económico de muchas plantas tradicionales que queman carbón en la actualidad.
- Una nueva y revolucionaria tecnología de producción de oxígeno también podría beneficiar a industrias tales como: acerera, vidriera, química y papelera, en las que se requiere de grandes cantidades de oxígeno o aire enriquecido.

Los anteriores son solamente unos cuantos ejemplos de toda la gama de aplicación del oxígeno puro o del aire enriquecido, pero la pregunta obligatoria que uno se hace es ¿tendrá aplicabilidad de igual manera en otro tipo de combustión como lo es la combustión interna?, ¿podría realmente reducir los niveles de emisiones contaminantes del escape?. Las preguntas anteriores suenan interesantes si consideramos que en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) se tiene un enorme parque vehicular y grandes problemas de contaminación. Lo anterior se agrava por la forma natural de la orografía de la ciudad que no permite una buena dispersión de contaminantes y éstos se concentran. Este problema aumenta durante los meses invernales en los que aparece con mayor frecuencia el fenómeno natural conocido como inversión térmica, muy dañino para la salud de las personas por la cantidad de contaminantes que se concentran en la ciudad.

Al parecer las investigaciones que se han desarrollado en cuanto a los beneficios de una combustión con aire enriquecido o de procesos con aire puro son notables[7],

comparados con los procesos actuales, pero hasta el momento el costo de producción del oxígeno por medios no criogénicos es elevado, lo que no permite que sea rentable. Sin embargo las investigaciones han avanzado y los costos cada vez se reducen más por lo que no sería extraño que en un corto plazo la tecnología de las membranas reemplazara a la criogenia. Actualmente ya se cuenta con plantas portátiles de  $O_2$  que funcionan con membranas selectivas, para la industria de la construcción (soldadura).

En síntesis, el aire enriquecido y el oxígeno puro tienen un mercado potencial que debería comenzar a explotarse, esto significa entonces identificar los diversos materiales que se utilizan en la fabricación de membranas y también la forma molecular de las mismas, así mismo conocer cual de ellas es más permeable o más selectiva al oxígeno.

---

## CAPÍTULO

# 2

---

### TRANSPORTE DE GASES A TRAVÉS DE MEMBRANAS.

Hasta el momento se ha hablado de las ventajas que puede presentar la separación de oxígeno y nitrógeno con membranas, pero no se ha comentado nada acerca de su estructura. El manejo de membranas se determina parcialmente por la percepción de cómo es que las atraviesan los gases penetrantes. La permeabilidad ( $P$ ) es un término que se utilizará bastante en el presente trabajo y se define como la proporción a la cual un penetrante atraviesa a una membrana y es una característica primaria de cualquier membrana que pretenda ser utilizada en la separación de gases. Otro término es la selectividad ( $\alpha_{1/2}$ ), que se define como la razón de las permeabilidades entre el gas 1 ( $P_1$ ) y el gas 2 ( $P_2$ ), el tercer término de suma importancia es la difusividad, que es la medida de la solubilidad del gas en la membrana. Los estudios realizados durante los años 60's y hasta mediados de los 80's revelaban que la permeabilidad y la selectividad estaban invariablemente acopladas, es decir, que una podía ser incrementada solamente a expensas de la otra. Sin embargo, los últimos estudios han mostrado que ambas se pueden incrementar simultáneamente, controlando el tamaño y rigidez del microporo y la anisotropicidad<sup>1</sup> de la capa densa[27].

---

<sup>1</sup> Las sustancias anisotrópicas presentan cuantitativamente diferencias en sus propiedades físicas según la dirección que se considere.

## 2.1 Propiedades fundamentales de membranas

Para comenzar, se deben definir las propiedades más importantes que permiten a una membrana realizar el proceso de separación de gases. Un buen método es considerar a la membrana como una caja negra de material no especificado, permeable a gases no condensables y vapores, que permite además el paso más rápido a unos que a otros. Se observa que si la membrana se hace más densa, aplicándole un exceso de presión, disminuye su permeabilidad y su selectividad podría aumentar. Por otro lado, si la membrana se hace menos densa someténdola primero al calor y luego enfriándola rápidamente, entonces aumenta su permeabilidad y al mismo tiempo su selectividad podría disminuir. De lo anterior se puede observar que la permeabilidad (P) es inversamente proporcional a la densidad de la membrana:

$$P = \frac{k}{\rho} \quad (2.1)$$

Donde k es una cte. de proporcionalidad y  $\rho$  es la densidad ( $\text{g/cm}^3$ ).

El recíproco de la densidad se conoce como volumen específico ( $V_e$ ) y es directamente proporcional a P:

$$P = kV_e \quad (2.2)$$

Sin embargo, ese volumen específico es el total de la membrana a la temperatura y presión especificadas y está compuesta por un volumen ( $V_{sm}$ ) con resistencia infinita ( $P=0$ ) y un componente de resistencia cero también llamado volumen libre ( $V_f$ ):

$$V_e = V_{sm} + V_f \quad (2.3)$$

Como P es proporcional a  $V_e$  y, además,  $P=0$  a través de  $V_{sm}$ , se puede concluir que P también es directamente proporcional a  $V_f$ :

$$P = kV_f \quad (2.3')$$

El volumen libre es *la primera propiedad fundamental* de membranas en la separación de gases. La selectividad tiende a aumentar cuando el volumen libre disminuye y viceversa; de aquí que *la segunda y tercera propiedades fundamentales* sean el tamaño de los microporos y su distribución en la membrana, los cuales tienen gran influencia sobre la selectividad. Como los tamaños de los microporos son muy pequeños, las fluctuaciones debidas a vibraciones térmicamente inducidas pueden afectar notablemente su tamaño y por tanto la selectividad. La frecuencia y amplitud de dichas fluctuaciones es la principal diferencia entre materiales rígidos y materiales móviles; de aquí que la rigidez sea considerada como *la cuarta propiedad principal*. Los gases no condensables se separan primero con base en su diferencia de difusividad, la cual es una función de sus propias movilidades y de las cuatro propiedades anteriores. Todos los factores mencionados anteriormente se conjuntan en un término conocido como difusividad ( $D$ ), el cual, a su vez, forma parte de la ecuación para calcular a la permeabilidad de la membrana:

$$P = DS \quad (2.4)$$

La solubilidad,  $S$ , aumenta en importancia cuando los segmentos de cadena adyacentes a la cadena principal se apartan más uno de otro como ocurre en los polímeros líquidos y en aquellos con estructura similar al hule, en tales casos, cualquier desigualdad en la distribución de nubes de electrones (polaridad) sobre la superficie de una cadena de polímero no puede minimizarse eficientemente por la interacción polímero - polímero. En la misma muestra, la habilidad de los grupos estéricos<sup>2</sup> para promover u obstaculizar un acceso entre los segmentos de cadena adyacentes puede minimizarse eficientemente. Esos dos factores aumentan la accesibilidad del polímero a penetrantes y promueven interacciones entre ellos. La polaridad se considera como *la quinta propiedad principal* y el arreglo estérico<sup>2</sup> como *la sexta*.

---

<sup>2</sup> Estérico se refiere al tipo de arreglo espacial de átomos en la molécula.

Las seis propiedades anteriores fijan una base a priori para la consideración de los efectos que tienen las hileras de estructuras submacromoleculares y macromoleculares en el desarrollo de las características funcionales de las membranas. La estructura de las membranas es muy importante en la comprensión de los mecanismos de permeación y separación de una pequeña molécula que penetre en ellas. A continuación describiremos los mecanismos de transporte que se utilizan en dos tipos diferentes de membranas poliméricas:

## 2.2 Membranas porosas

La permeación del gas a través de membranas porosas consta de dos procesos: difusión de Knudsen[42] y flujo de Poiseuille, con las proporciones entre ambos gobernadas por el cociente entre el radio de poro ( $r$ ) y la trayectoria libre promedio ( $\lambda$ ), esta última calculada a partir de:

$$\lambda = \frac{3\mu}{2p} \left( \frac{\pi RT}{2M} \right)^{1/2} \quad [\text{m}] \quad (2.5)$$

donde:  $M$  es la masa molecular del gas [Kg/Kgmol],  $p$  es la presión parcial del gas [Pa],  $\mu$  es la viscosidad del gas [Pa\*s],  $R$  es la constante universal de los gases [J/(Kgmol\*K)] y  $T$  es la temperatura a la que se efectúa la permeación [K].

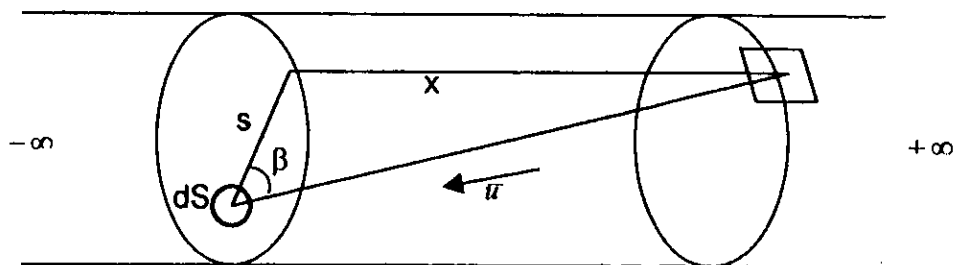


Figura 2.1 Modelo del tubo de Knudsen[45].

En el flujo de Knudsen el cociente  $r/\lambda$  [adimensional] es mucho menor que uno, por lo que hay más colisiones de las moléculas del gas con las paredes del poro que con otras moléculas; en cada colisión con las paredes del poro, las moléculas del gas son absorbidas momentáneamente y reflejadas en direcciones aleatorias; la figura 2.1 muestra el modelo de Knudsen. Aquí la separación se alcanza debido a que las diferentes especies del gas presentan distintas velocidades. El coeficiente de difusión de Knudsen ( $D_k$ ) se da como [42,45]:

$$D_k = \frac{\bar{u}}{4\pi} \int_0^{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^2 dx}{(s^2 + x^2)^2} s^2 d\beta / \int dS \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (2.6)$$

donde  $\bar{u}$  es la velocidad molecular principal dada por la siguiente ecuación:

$$\bar{u} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad [\text{m/s}] \quad (2.7)$$

Para un tubo circular de radio  $r$ :

$$D_k = \frac{2\bar{u}r}{3} \quad (2.8)$$

En consecuencia, sustituyendo la ecuación (2.7) en la (2.8):

$$D_k = \frac{4r}{3} \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Por lo tanto el flujo de gas en una membrana hecha de capilaridades cilíndricas para la difusión de Knudsen se obtiene mediante:

$$J = \frac{4r}{3} \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \left( \frac{n_0}{V} - \frac{n_1}{V} \right) \left( \frac{1}{l} \right) \quad (2.10)$$

Donde:  $J$  es el flujo de gas [ $\text{Kg}_{\text{mol}}/\text{m}^2 \text{ s}$ ],  $l$  es la longitud del poro,  $\frac{n_0}{V}$  es el número de moléculas del gas por unidad de volumen en la entrada del poro y  $\frac{n_1}{V}$  es el número de moléculas del gas por unidad de volumen en la salida del poro.

Utilizando la ecuación del gas ideal, la ecuación (2.10) se convierte en:

$$J = \frac{4r}{3} \left( \frac{2RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{p_0 - p_1}{lRT} \quad (2.11)$$

Donde  $p_0$  y  $p_1$  son las presiones en ambos lados de la membrana y  $p_0 > p_1$ .

El transporte real en las membranas porosas es diferente al modelo de tubos capilares de Knudsen, por lo que se utiliza el coeficiente efectivo de difusión que considera los efectos de la porosidad ( $\epsilon$ ) y de la tortuosidad ( $\tau$ ):

$$D_* = \frac{\epsilon}{\tau} D_K \quad (2.12)$$

En el flujo de Poiseuille *la relación  $r/\lambda$  [adimensional] es mucho mayor a uno*, esto quiere decir que habrá más colisiones entre las moléculas del gas que contra las paredes del poro. En este caso, el movimiento de cada especie de gas en la mezcla se acopla con el de las otras, lo que origina que todas las moléculas del gas se muevan con la misma velocidad promedio y por consiguiente la separación ya no sea posible. El flujo ahora se da mediante la ley de Poiseuille[44]:

$$J = \frac{r^2(p_0 - p_1)(p_0 + p_1)}{8\mu lRT} = \frac{r^2(p_0^2 - p_1^2)}{8\mu lRT} \quad (2.13)$$

La ecuación difiere de la ecuación común de Poiseuille para líquidos debido al término adicional  $(p_0 + p_1)$ , el cual se alcanza a partir de la expansión del gas en su movimiento



a través del gradiente de presión. Al aumentar la diferencia de presiones se debe reducir el tamaño del poro.

La figura 2.2 muestra el efecto del cociente  $r/\lambda$  en las proporciones relativas entre el flujo de Knudsen y el de Poiseuille en una capilaridad cilíndrica.

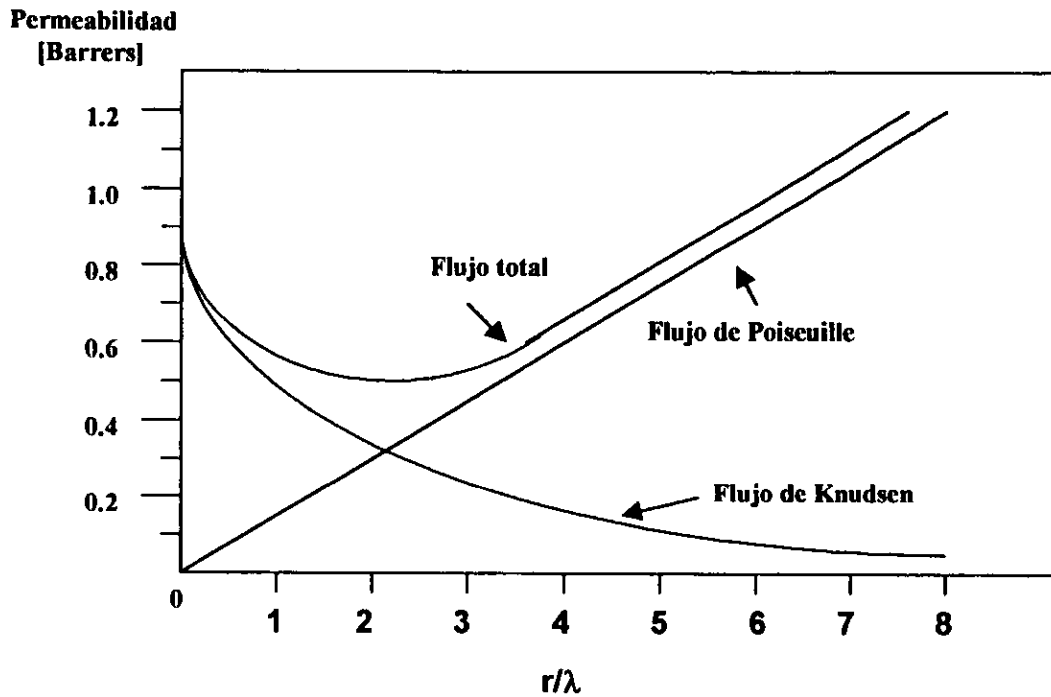


Figura 2.2 Proporciones entre los flujos de Knudsen y de Poiseuille como una función de  $r/\lambda$ [46].

La ecuación (2.11) muestra que el flujo de Knudsen depende de la masa molecular, por lo que la separación de gases en una muestra resulta de sus diferentes masas moleculares. Por lo tanto, para un par de gases dado y presión aguas abajo despreciable, la ecuación (2.11) se puede reescribir para cada componente como:

$$J_1 = \frac{kp_0 X}{M_1^{1/2}} \quad (2.14a)$$

$$J_2 = \frac{kp_0 (1-X)}{M_2^{1/2}} \quad (2.14b)$$

Donde  $k$  es una combinación de todas las constantes de la ecuación (2.11) excluyendo a  $M$  y  $X$  es la fracción molar del gas 1 aguas arriba. El factor de separación se define como:

$$\alpha' = \frac{J_1/J_2}{X/(1-X)} \quad (2.15)$$

Cuando se sustituyen las ecuaciones (2.14a) y (2.14b) en la (2.15) se obtiene:

$$\alpha' = \left[ \frac{M_2}{M_1} \right]^{1/2} \quad (2.15')$$

En separaciones reales no se obtiene el factor de separación ideal debido a situaciones tales como: difusión de retorno (contraflujo), membranas no ideales, polarización de la concentración en la superficie alimentada y fenómenos de flujo superficial. Ya que las selectividades obtenidas con este tipo de membranas son pequeñas, se requiere de varias etapas de separación. Otro tipo de aplicaciones de las membranas porosas es el soporte de membranas densas y deben resistir la fuerza de presión manejada. Las membranas porosas se preparan mediante el método de inversión de fase que se describirá posteriormente.

### 2.3 Membranas densas

El mecanismo de separación con membranas densas es diferente al de las membranas porosas, ya que en ellas las moléculas de gas se disuelven y difunden en la matriz, por lo que se considera que el mecanismo de permeación consta de tres pasos principales[32]:

1. Absorción en el límite del lado de la alimentación
2. Difusión activada a través de la membrana
3. Evaporación en el límite del lado permeado

El mecanismo mencionado anteriormente se maneja por una diferencia en la actividad termodinámica existente entre ambas caras de la membrana.

Las distintas permeabilidades no sólo resultan de las diferencias de difusividad entre los gases, sino también de sus diferencias en las interacciones fisico-químicas con el polímero. Las membranas densas se clasifican de acuerdo a si están por encima o por debajo de su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )<sup>3</sup> y se les conoce como membranas con estructura similar al hule y como membranas con estructura similar al vidrio, respectivamente. A continuación se describirá brevemente el funcionamiento de la permeación en ambos estados.

### 2.3.1 Membranas con estructura similar al hule

Cuando la temperatura de una membrana es superior a su temperatura de transición vítrea se dice que su estructura es similar a la de un hule. Para describir la solubilidad de algún gas de baja masa molecular a bajas concentraciones en el polímero, se utiliza la ley de Henry[17,27,32]:

$$C = Sp \quad (2.16)$$

Donde C es la concentración del gas en el polímero ( $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{cm}^3$  polímero), S es la constante de solubilidad de la ley de Henry ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3 \text{cmHg}$ ) y p es la presión del gas penetrante (cmHg). La difusión gaseosa a través de los polímeros con estructura similar al hule se describe por la primera ley de Fick[27,32]:

$$q = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.17)$$

---

<sup>3</sup> La temperatura de transición vítrea se define como la temperatura a la cual cambia el coeficiente de expansión térmica pasando de una estructura similar al hule a una similar al vidrio, y viceversa.

Donde  $q$  es el flujo de permeación por unidad de área ( $\text{cm}^3(\text{STP}) / \text{s cm}^2$ ),  $D$  es la difusividad de las especies penetrantes ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) y  $x$  es la dirección coordenada de permeación en la película de polímero (cm). En estado permanente y con difusividad constante se tiene que:

$$q = D \frac{C_0 - C_1}{l} \quad (2.17')$$

Donde  $C_0$  y  $C_1$  son las concentraciones del gas en los lados de alta y baja presiones de la membrana y  $l$  es el espesor de la misma. Al sustituir la ec. (2.16) en la ec. (2.17') se obtiene lo siguiente:

$$q = DS \frac{P_0 - P_1}{l} = P \frac{P_0 - P_1}{l} \quad (2.18)$$

Para gases más permanentes y propósitos prácticos, el coeficiente de permeabilidad  $P$  depende de la presión  $y$ , para este caso, la ec. (2.18) toma una forma equivalente:

$$P = \frac{ql}{P_0 - P_1} = \frac{ql}{-\Delta p} \quad (2.19)$$

El factor de solubilidad es un término termodinámico que depende de las interacciones entre polímero y penetrante y de la condensabilidad de este último. Los gases con punto de ebullición elevado exhiben un comportamiento no ideal a temperaturas menores que la temperatura crítica donde los aumentos en la permeabilidad con la presión son reflejo de un aumento en la constante de solubilidad. Al aumentar la temperatura generalmente aumenta la difusividad mientras que la solubilidad disminuye, por consiguiente la permeabilidad presenta una combinación de esos efectos. En las condiciones encontradas cotidianamente, predomina el efecto de la difusividad. Sin embargo, por debajo de ciertas temperaturas la solubilidad es tan alta que llega a ser predominante[27].

### 2.3.2 Membranas con estructura similar al vidrio

La presencia de defectos intersegmentales de llenado, fijos dentro de la estructura del polímero cuando éste se enfría por debajo de su temperatura de transición vítrea, ocasiona que falle el modelo de solubilidad que se basa solamente en la ley de Henry. Lo anterior quiere decir que la absorción de gases en polímeros con estructura similar al vidrio es más compleja y necesita describirse mediante una combinación de la ley de Henry y los términos de Langmuir[27].

La teoría de absorción dual postula la existencia de dos sitios de absorción en un polímero con estructura similar al vidrio: El primero acomoda las moléculas móviles del gas siguiendo la ley de Henry (absorción hacia regiones densificadas del polímero). El otro tipo de absorción, exclusivo de polímeros con estructura similar al vidrio, está asociado con microvacíos o exceso de volumen libre formado por defectos intersegmentales de empaquetado, los cuales están fijos en las membranas con estructura similar al vidrio durante la transición vítrea.

Las moléculas de penetrante absorbidas en los sitios de Langmuir son mucho menos móviles que aquellas en los sitios de absorción de la ley de Henry, sin embargo, las dos poblaciones de gas absorbido entran en rápido equilibrio a través de la membrana. En general, el segundo modo de absorción puede asociarse con cualquier mecanismo que inmovilice moléculas penetrantes en un medio microheterogéneo[25,27].

### 2.3.3 Absorción

La parte en equilibrio de la teoría de absorción se describe mediante la siguiente ecuación:

$$C = C_D + C_L = Sp + \frac{C_H bp}{1 + bp} \quad (2.20)$$

Donde  $C$  es la concentración total del penetrante,  $C_D$  es la concentración en los sitios de Henry,  $C_L$  es la concentración en los sitios de Langmuir,  $S$  es la cte. de solubilidad de la ley de Henry,  $b$  es la constante de afinidad al hueco,  $p$  es la presión y  $C'_H$  es la constante de saturación del hueco la cual es la medición de la capacidad de absorción del volumen no relajado. El valor de  $C'_H$  aumenta cuando la temperatura desciende por debajo de la temperatura de transición vítrea.

$C_D$  representa la absorción de las especies difundibles mientras que  $C_L$  representa la absorción en los microvacíos o defectos. La constante de afinidad al hueco representa la relación de las constantes de proporcionalidad de absorción y evaporación del penetrante en los huecos o defectos; por lo tanto, el parámetro  $b$  caracteriza la tendencia de un penetrante a ser absorbido en el modo de Langmuir.

Cuando se presenta la absorción de un gas en un polímero con estructura similar al vidrio a bajas presiones,  $b$  es mucho menor que uno, por lo que, considerando que en el numerador de la ecuación (2.20) el efecto de  $C'_H$  no permite que todo el segundo término sea cero, la ec. (2.20) se reduce a una expresión lineal:

$$C = (S + C'_H b)p \quad (2.21)$$

A presiones lo suficientemente elevadas como para saturar los microvacíos, el penetrante adicional no puede ser acomodado; por lo que, cuando  $b$  es mucho mayor que uno, la absorción en los sitios de Langmuir alcanza el límite de saturación ( $C'_H$ ) y, como el término  $b \cdot p$  es muy grande, se puede eliminar del cociente, por lo que la ec. (2.20) se reduce a:

$$C = Sp + C'_H \quad (2.22)$$

La concentración total de los gases en polímeros con estructura similar al vidrio es más alta que la de aquellos con estructura similar al hule, lo cual es consistente con la existencia de un sitio de absorción adicional en estos polímeros. La dependencia de  $S$  y

b con la temperatura  $(S=S_0e^{-(\Delta H_D/RT)}$ ,  $b=b_0e^{(\Delta H_H/RT)}$  permiten la determinación de las entalpías dentro de diferentes sitios de absorción[26,27].

### 2.3.4 Difusión

La parte cinética de la teoría de absorción dual la desarrollaron Vieth y Sladek[40] con un modelo para la difusión de gases en polímeros con estructura similar al vidrio. Con este modelo surgieron siete postulados:

1. Dos modos concurrentes de absorción de penetrantes son operativos en un medio micro heterogéneo.
2. La absorción de especies móviles dan lugar a una ley lineal.
3. El segundo modo de absorción se da mediante la inmovilización de un número fijo de sitios dentro del medio y puede representarse por una expresión no lineal de langmuir.
4. El equilibrio local entre las especies móviles e inmóviles se mantiene siempre a través del medio.
5. El penetrante absorbido mediante la segunda forma es completamente inmovilizado y además no contribuye con el flujo difusivo.
6. Solamente sucede la difusión de las especies móviles y se maneja mediante su gradiente de concentración.
7. El coeficiente de difusión verdadero es una constante independiente de la concentración o posición en el medio.

Si el gas absorbido en el modo de Henry se difunde libremente y el gas contenido en los sitios de Langmuir se inmoviliza, entonces el flujo unidireccional se da por la primera ley de Fick:

$$q = -D \left( \frac{dC_D}{dx} \right) \quad (2.23)$$

Y la ley de acumulación del penetrante por inmovilización en los lugares fijos dentro del polímero, así como la acumulación por disolución simple es:

$$\frac{d}{dt} (C_D + C_H) = \frac{d}{dx} \left( D \frac{dC_D}{dx} \right) \quad (2.24)$$

## 2.4 Teoría del volumen libre

El modelo dual de absorción y movilidad es de naturaleza fenomenológica. Sin embargo, también se han hecho intentos de explicar la difusión del gas en polímeros al nivel molecular utilizando las disciplinas de la mecánica clásica, cuántica y estadística:

1. La teoría de vacancia en el hueco, donde debe realizarse una determinada cantidad de trabajo en una matriz para crear o expandir un hueco y así acomodar al penetrante difusivo[47].
2. La teoría del complejo activado, en la cual debe suministrarse suficiente energía al penetrante para que sobrepase una barrera de energía potencial que lo separa de una región adyacente en el espacio de baja energía[48].
3. La teoría de la fluctuación, donde se cree que la activación térmica de la densidad o las fluctuaciones de volumen originan caminos para el movimiento de las moléculas en un gradiente de potencial químico[49].



Las tres aproximaciones generan ecuaciones que son similares en su forma funcional, debido a que todas ellas deben contener las relaciones empíricas de Arrhenius.

$$D = D_0 e^{(-E_D / RT)} \quad (2.25)$$

y

$$P = P_0 e^{(-E_P / RT)} \quad (2.26)$$

son casos especiales, donde  $D$  y  $P$  son la difusividad y permeabilidad,  $D_0$  y  $P_0$  son factores preexponenciales,  $E_D$  y  $E_P$  son energías de activación aparente. En suma, la definición de permeabilidad ( $P=DS$ ) proporciona la relación para la solubilidad:

$$S = S_0 e^{(-\Delta H_S / RT)} \quad (2.27)$$

Donde  $\Delta H_S = E_P - E_D$ .

El concepto de volumen libre encontró utilidad primero en la descripción de las propiedades de transporte de viscosidad y difusividad en líquidos[50], esto se debe a que el transporte difusivo de las moléculas penetrantes ocurre a través del volumen libre de una membrana, las propiedades anteriores se consideran función del volumen libre  $V_f$ , definido como:

$$V_f = V - V_0(T) \quad (2.28)$$

Siendo  $V$  el volumen macroscópico total y  $V_0$  el volumen ocupado por las moléculas. Desde un punto de vista matemático se tiene que:

$$V_0 = V' + \beta_v T \quad (2.29)$$

Siendo  $V'$  el volumen extrapolado del vidrio a la temperatura de cero absoluto y  $\beta_v$  el coeficiente de expansión térmica del vidrio. Para diversos polímeros se tiene que  $V_f / V = V_{Lf} \sim 0.025$  en la temperatura de transición vítrea.

$$V_{Lf} = V_{Lf_0} + \beta_f(T - T_g) \quad (2.30)$$

Siendo  $V_{Lf_0}$  el volumen libre fraccional a la temperatura de transición vítrea y  $\beta_f$  es el coeficiente de expansión térmica del volumen libre que permanece prácticamente constante en el intervalo de interés. En su forma más simple la teoría del volumen libre define al volumen macroscópico total como[51]:

$$V = V_0 \left[ 1 + e^{\left\{ \frac{(\epsilon_h + p\gamma_h)}{RT} \right\}} \right] \quad (2.31)$$

$\epsilon_h$  y  $\gamma_h$  son la energía y volumen de los huecos y  $p$  es la presión que actúa sobre ellos.

La ecuación de Williams – Landel – Ferry (WLF) se desarrolló para describir el comportamiento tiempo – temperatura respecto a las propiedades mecánicas[52]. Sin embargo, también ha sido parte importante en el desarrollo de la teoría del volumen libre. La ecuación WLF básica es:

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (2.32)$$

donde  $a_T$  es el factor de cambio, el cual es igual a  $\mu_T/\mu_{T_s}$  o  $\tau_T/\tau_{T_s}$ , donde  $\mu$  representa la viscosidad y  $\tau$  representa una característica molecular o la relajación segmental (tiempo de retraso). Aquí  $T_s$  es una temperatura de referencia, la cual al acercarse a la temperatura de transición vítrea hace que los valores de las constantes  $C_1$  y  $C_2$  sean casi universales para polímeros amorfos.

Aunque originalmente se dedujo empíricamente o semicuantitativamente, el tratamiento teórico se desarrolló de la ecuación de viscosidad de Doolittle[55].

$$\mu = a \exp\left(\frac{b}{V_{Lf}}\right) \quad (2.33)$$

donde a y b son constantes.

Combinando (2.33) con la definición del factor de cambio ( $a_T$ ), se obtiene la siguiente relación:

$$\ln a_T = b \left( \frac{1}{V_{lf}} - \frac{1}{V_{lfg}} \right) \quad (2.34)$$

sustituyendo (2.30) en (2.34):

$$\ln a_T = - \frac{(b/V_{lfg})(T - T_g)}{(V_{lfg}/\beta_f) + T - T_g} \quad (2.35)$$

La cual es también una forma de la ecuación WLF, o también.

$$\log a_T = - \frac{(b/2.303V_{lfg})(T - T_g)}{((V_{lfg}/\beta_f) + T - T_g)} \quad (2.36)$$

Por lo tanto se mostró que la ecuación WLF podría derivarse bajo la base de la teoría del volumen libre[55].

La ecuación WLF con  $T_g$  como temperatura de referencia se puede escribir así.

$$\log a_T = \frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)} \quad (2.37)$$

Los valores empleados, casi universales, de las constantes son:  $C_1 = -17.44$  y  $C_2 = 51.6$ . Debido a que  $a_T = \mu_T / \mu_{TS}$ , la ecuación WLF sugiere que en  $T = T_g - 51.6$ , la viscosidad del material polímero llegue a ser infinita.

Por tanto la difusión depende de la movilidad de los penetrantes ( $M_D$ ) dentro del polímero y también del volumen libre en el mismo, como lo mencionó Fujita[41] en una ecuación que es muy semejante a la ecuación de Doolittle (2.33):

$$M_D = A_D e^{(-B_D/V_f)} \quad (2.38)$$

$A_D$  y  $B_D$  son constantes que dependen de la geometría del penetrante, es decir, de su forma molecular y de su tamaño, pero no de la temperatura. Como se indica por sus diferentes signos exponenciales, mientras la viscosidad disminuye con el aumento del volumen libre, la movilidad del penetrante aumenta.

Similarmente, la ecuación (2.34) tiene una expresión análoga que relaciona las movilidades, la cual es válida en el intervalo de temperaturas desde  $T_g$  hasta  $T_g+100^\circ$ :

$$\ln \frac{M_D(T)}{M_D(T_g)} = -B_D \left[ \frac{1}{V_{fT}} - \frac{1}{V_{fT_g}} \right] \quad (2.39)$$

donde  $M_D(T)$  y  $M_D(T_g)$  son las movilidades en  $T$  y  $T_g$ , por consiguiente:

$$\ln \frac{M_D(T)}{M_D(T_g)} = -\frac{B_D}{b} \ln \frac{\mu}{\mu_g} \quad (2.40)$$

pero:

$$M_D = \frac{D_T}{RT} \quad (2.41)$$

donde  $D_T$  es el coeficiente termodinámico de difusión y  $R$  es la constante universal de los gases. Así, la ecuación (2.41) se puede reescribir como:

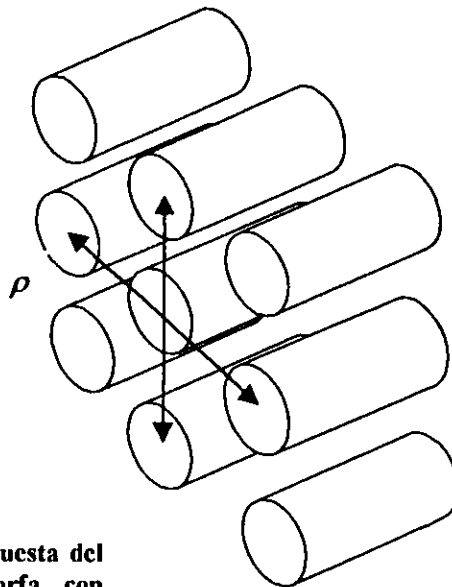
$$\log \frac{D_T/T}{D_g/T_g} = K \log \frac{\mu}{\mu_g} \quad (2.42)$$

con  $K=B_D/b = B_D/B_\mu$

$B_\mu$  es la constante  $b$  definida por Frisch y Rogers, quienes fueron los primeros en introducir el parámetro  $K$  [56], el cual se interpretó como "una medición de la eficiencia o ineficiencia de utilización del volumen libre en el transporte de masa comparado con su utilización en la transferencia de momentum en el mismo proceso[57]. La magnitud del parámetro  $K$  variará desde un valor pequeño hasta la unidad, dependiendo del tamaño de la molécula penetrante. Si la ecuación WLF es válida en el intervalo de tiempos desde  $T_g$  hasta  $T_g+100^\circ$ , entonces deberá mantenerse la siguiente ecuación:

$$\log \frac{D_T T_g}{T} = - \frac{kC_1(T-T_g)}{C_2+(T-T_g)} + \log D_g \quad (2.43)$$

Siendo  $D_g$  el coeficiente de difusión termodinámico en  $T = T_g$ . En el caso de la difusión de penetrantes ideales en polímeros amorfos, la cual envuelve interacciones no específicas entre penetrantes y polímeros,  $D_g$  en (2.43) se puede reemplazar por coeficientes difusivos calculados con las leyes de Fick[27].

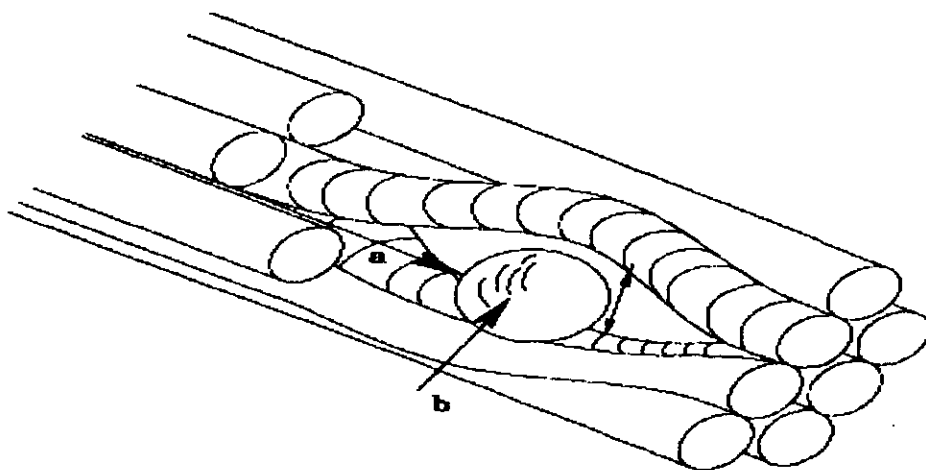


**Fig. 2.3.** Microestructura propuesta del polímero en la región amorfa con cadenas localmente paralelas y coordinación de cuatro.

Las teorías moleculares modelan el proceso de difusión en términos de postulados específicos del movimiento de las cadenas del polímero. Una de las más recientes es la de Pace y Datyner[53] que hace notables contribuciones para el entendimiento de la difusión al nivel molecular. La teoría supone que las regiones no cristalinas del polímero poseen un orden aproximadamente semicristalino con manojos de cadena localmente paralelas a lo largo de distancias de varios nanómetros. La teoría también supone un empaquetado con los cuatro vecinos más cercanos (figura 2.3).

Una molécula esférica incrustada en un manajo de cadenas localmente paralelas, se muestra en la figura 2.4. Esta molécula esférica se puede mover a través de la estructura en dos caminos diferentes: paralela o perpendicularmente el eje. El primer procedimiento es relativamente rápido y requiere de poca energía de activación para determinar el salto efectivo en la difusión. En contraste, el segundo proceso requiere de una energía de activación igual a la requerida para producir una mínima separación de la cadena que acomodará a la molécula y permitirá su transferencia.

La difusión a lo largo de los tubos es por lo menos tres veces más rápida que las velocidades de difusión observadas macroscópicamente. Por lo tanto, una molécula penetrante se mueve muchas veces hacia atrás y hacia delante a lo largo de su tubo antes de poder saltar a un tubo adyacente.



**Fig. 2.4** Movimientos de un penetrante esférico con relación a la microestructura local, siendo *a* el movimiento a lo largo de las cadenas paralelas y *b* el salto a un tubo adyacente.

## 2.5 Permeabilidad, Permeación y Factor de Separación.

En la sección 2.3.1 se observó que la ecuación para el cálculo de la permeabilidad de una membrana era la (2.19), la cual se puede reescribir, considerando que  $q = \frac{Q}{A}$ , de la siguiente manera:

$$P = \frac{Ql}{\Delta p A} \quad (2.44)$$

Donde Q es el caudal ( $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{s}$ ) del gas a temperatura y presión estándar, A es el área de la membrana ( $\text{cm}^2$ ), l es el espesor de la membrana (cm) y  $\Delta p$  es la diferencia entre las presiones en ambos lados de la membrana (cmHg). Suponiendo que se tuviera una membrana unitaria, es decir, un pequeño cubo de centímetro por lado, y una diferencia de presiones unitaria, se tendría que la permeabilidad sería igual al caudal<sup>(3)</sup>. Los coeficientes de permeabilidad se utilizan para evaluar las propiedades de permeación de una membrana hacia un gas en particular y no para la membrana misma. Las unidades del coeficiente de permeabilidad se dan en "Barrer" el cual es  $10^{-10}$   $\{\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}\}$ . El espesor de la membrana siempre es del orden de  $0.1 \mu\text{m}$  o menor[27,32,41], por eso necesitan un soporte poroso, muchas veces el espesor de la capa delgada no se conoce con exactitud y en este caso se usa el término razón de permeación ( $R = P/l$ ). El término anterior se utiliza para evaluar las propiedades de permeación al gas de la membrana. Se define a un factor de separación (SF) o permselectividad entre dos diferentes gases 1 y 2 de la siguiente manera:

$$SF = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2} = \frac{Y_1 X_2}{X_1 Y_2} \quad (2.45)$$

En este punto, buscando claridad, se modifica la nomenclatura utilizada en las primeras secciones de este capítulo para la concentración (C), utilizando la siguiente, para una mezcla de dos gases:  $X_1$  y  $X_2$  son las concentraciones molares en la mezcla de gases a

la entrada y  $Y_1, Y_2$  son las concentraciones molares en la mezcla de gases en el lado permeado de la membrana. El factor de separación depende de condiciones experimentales tales como diferencia de presión en el gas de alimentación. Además se requiere de otro valor que exprese la separación de propiedades, el cual es la selectividad ( $\alpha$ ) definido de la siguiente manera:  $\alpha = (P_1 / P_2)$ ; donde  $P_1$  y  $P_2$  son los coeficientes de permeabilidad de los componentes 1 y 2. Si los dos penetrantes permeados no interactúan el uno con el otro se puede decir que:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{P_1 \Delta p_1 A}{P_2 \Delta p_2 A} = \frac{P_1 (p_{10} - p_{11})}{P_2 (p_{20} - p_{21})} \quad (2.46)$$

Factorizando las presiones aguas arriba también se puede escribir la siguiente ecuación:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{P_1 [1 - (p_{11} / p_{10})]}{P_2 [1 - (p_{21} / p_{20})]} \quad (2.47)$$

En casos prácticos de separación de gas, la presión aguas abajo de la membrana no es pequeña y mucho menos cero; una ecuación para el flujo de permeación de cada componente ( $q$ ), que contiene una relación de presión en ambos lados de la membrana está disponible y se deriva como sigue para separación de una mezcla binaria por unidad de área y unidad de tiempo:

$$q_1 = \frac{P_1}{l} (p_0 X_1 - p_1 Y_1) \quad (2.48)$$

$$q_2 = \frac{P_2}{l} (p_0 X_2 - p_1 Y_2) \quad (2.49)$$

$$X_A + X_B = 1; \quad Y_A + Y_B = 1 \quad (2.50)$$



Haciendo combinación de ecuaciones se tiene que:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{q_1}{q_2} = \frac{P_1(p_0 X_1 - p_1 Y_1)}{P_2(p_0 X_2 - p_1 Y_2)} \quad (2.51)$$

$$\frac{Y_1}{1-Y_1} = \frac{P_1[X_1 - (p_1/p_0)Y_1]}{P_2[X_2 - (p_1/p_0)(1-Y_1)]} \quad (2.52)$$

Si se reescribe  $P_1/P_2 = \alpha$ ,  $p_1/p_0 = \gamma$  y se despeja  $Y_1$  se tiene:

$$Y_1 = \frac{\beta - [\beta^2 - 4\gamma(\alpha - 1)\alpha X_1]^{1/2}}{2\gamma(\alpha - 1)} \quad (2.53)$$

Donde  $\beta = (\alpha - 1)(X_1 + \gamma) + 1$ .

Las ecuaciones definidas en esta sección se utilizan en el capítulo 5 para realizar el cálculo para obtener el enriquecimiento deseado, una vez conocido el espesor de la membrana y el caudal que pasará a través de ella, así como la diferencia de presiones aguas arriba y aguas abajo.

---

# CAPÍTULO

# 3

---

## POLÍMEROS PARA FABRICACIÓN DE MEMBRANAS

En el capítulo anterior se estudió la difusión del gas a través de una membrana, por lo que ahora se verán las características de polímeros que cumplen con las condiciones necesarias para llevar a cabo el transporte. La estructura química es de gran importancia en este rubro, aunque como se verá no es la única.

### **3.1 Estructura química de las membranas**

Por estructura química se entiende a la combinación de las propiedades estéricas y polares de las membranas en el nivel submacromolecular, esto incluye a segmentos de cadena y grupos funcionales. Aunque se han hecho notables esfuerzos para tratar a todas las propiedades poliméricas como funciones aditivas al nivel de grupo químico, únicamente se han obtenido burdas aproximaciones[5] y existen varias razones para ello:

1. La estructura química es solamente una de las determinantes de la densidad y el orden de la membrana. La estructura física por lo general se encuentra al final en importancia y pocas veces más que eso.
2. Factores externos tales como procesamiento (extrusión contra colado, cinéticas de solidificación [gelación]), el envejecimiento físico, la naturaleza de los gases penetrantes, etc., pueden tener diversos y hasta decisivos efectos en la permeabilidad y selectividad. Por otra parte esto no quiere decir que la relación entre la estructura y la función de las membranas para la separación de gases pueda ser propiamente comprendida sin el entendimiento del nivel del grupo químico.

### **3.1.1 Propiedades estéricas**

Se refieren a la manera en que se arreglan espacialmente los átomos en la molécula y tienen influencia en la densidad de una membrana y por lo tanto en su permeabilidad, la cual, a su vez, está determinada por varios factores tales como la cinética de gelación y el envejecimiento físico, entre otros. Algunos de esos factores se encuentran intrínsecos a las moléculas mismas del polímero. Un ejemplo es la presencia de extremidades laterales voluminosas adheridas a la cadena principal del polímero, las cuales tienden a incrementar el espacio intercadenas y por tanto a disminuir la densidad de la membrana. Tales grupos actúan claramente como espaciadores y se les llama moldes permanentes. Sin embargo, las membranas en proceso de creación no constan de cadenas principales sencillas pero sí de macromoléculas, las cuales están rodeadas por una cubierta de solvente. No obstante que la capa de solvente es solamente transitoria y está ausente al final de la membrana, durante su presencia también actúa como un espaciador y por lo tanto puede influir en la densidad de la membrana; de aquí tenemos que a varios solventes se les conoce como moldes o espaciadores transitorios[27].

### 3.1.2 Moldes Permanentes

El tamaño y figura de las extremidades voluminosas en la cadena principal del polímero determinan sus características fundamentales tales como su densidad, rigidez de los segmentos de cadena y la accesibilidad y por tanto la participación de grupos funcionales en la interacción membrana - penetrante. También la ausencia de tales grupos puede ocasionar un incremento en la regularidad estructural, lo cual en casos extremos puede resultar en la condición de densidad máxima y orden, conocido como el estado cristalino.

La regularidad estructural generalmente favorece un empaquetado reducido y puede ocasionar un incremento en la densidad y rigidez tanto en la fase cristalina como en la amorfa, por lo tanto, a mayor regularidad estructural, la densidad de la membrana será más grande y el volumen libre (y por consiguiente la permeabilidad) será más pequeño.

Por ejemplo, considere tres diferentes membranas; la primera fabricada de poliétersulfona (PES), en la cual sus monómeros se basan en bisfenol S, la segunda de polisulfona (PSU) que contiene bisfenol A y bisfenol S y es menos regular que la PES, porque el bisfenol A contiene al alifático isopropilideno  $[-C(CH_3)_2]$ , cuyos componentes son menos polares y menos densos y por consiguiente más móviles que sus contrapartes aromáticas. Lo anterior significa que la PES es más densa que la PSU y con un volumen libre menor. La tercer membrana a considerar se compone de polifenilsulfona (PPS) y no obstante que no cuenta con componentes aromáticos exhibe un menor grado de regularidad estructural que la PES y por lo tanto tiene una permeabilidad intermedia entre la PSU y la PES.

En la tabla 3.1 se muestran algunas características de las tres clases de polímero. Las densidades de PES y PPS son idénticas, lo cual sugeriría una estrecha correspondencia en sus permeabilidades; sin embargo, sus temperaturas de transición vítrea son diferentes[28]. Esto sugiere que la rigidez de los segmentos de cadena juega su papel respecto a las diferencias de permeabilidad observadas. Tanto la PPS como la PES

deberían tener una mayor tendencia a formar dominios amorfos ordenados de la que tendría la PSU, pero cuando un cuerpo amorfo inicialmente desorientado, llega a orientarse parcialmente, con su correspondiente aumento de densidad, cualquier región remanente no orientada puede llegar a ser susceptible a fuerzas de relajación inducidas resultando en que la amplitud de la distribución de los tamaños del microporo en esas regiones puede aumentar, reduciendo la permeabilidad; esto podría explicar que la selectividad de la PES ( $O_2/N_2$ ) sea menor que la esperada.

**Tabla 3.1 Características para separación de aire en membranas de polisulfona aromática**

TIPO DE POLÍMERO	DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	T <sub>g</sub> (°C)	$\alpha$ O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>
PSU	1.23	190	4.7
PSU	1.25	--	5 - 5.2
PES	1.37	220	3.4
PES	--	--	5.1
PPS	1.37	217	5.2
PPS	--	--	4.4

La existencia de una estructura principal en el polímero es una característica clave de un polímero lineal, el cual distingue sus propiedades de aquellas sustancias de baja masa molecular.

Las propiedades de los átomos a partir de los cuales se construye la estructura principal del polímero tienen una fuerte influencia en las características totales del mismo. La sustitución de un heteroátomo flexible tal como oxígeno o azufre para un grupo metileno en la estructura principal de una poliamida alifática reduce su rigidez y como resultado se disminuye su regularidad estructural, aumentando la permeabilidad y volumen libre[17,27,41].

### 3.1.3 Moldes Transitorios

Las macromoléculas lineales se pueden ver como cilindros largos tipo espagueti cuyos diámetros de base aumentan en las regiones donde los grupos laterales de cadenas están presentes. Tales grupos son moldes permanentes, los cuales determinan la densidad de la membrana y la regularidad del desplazamiento intercadenas. Aunque la introducción de moldes permanentes es eficiente, involucra la síntesis de nuevos polímeros y se presenta algunas veces acompañada de un aumento en el costo de los materiales, vinculándoseles además con problemas de procesamiento y con la reducción de las propiedades mecánicas[27].

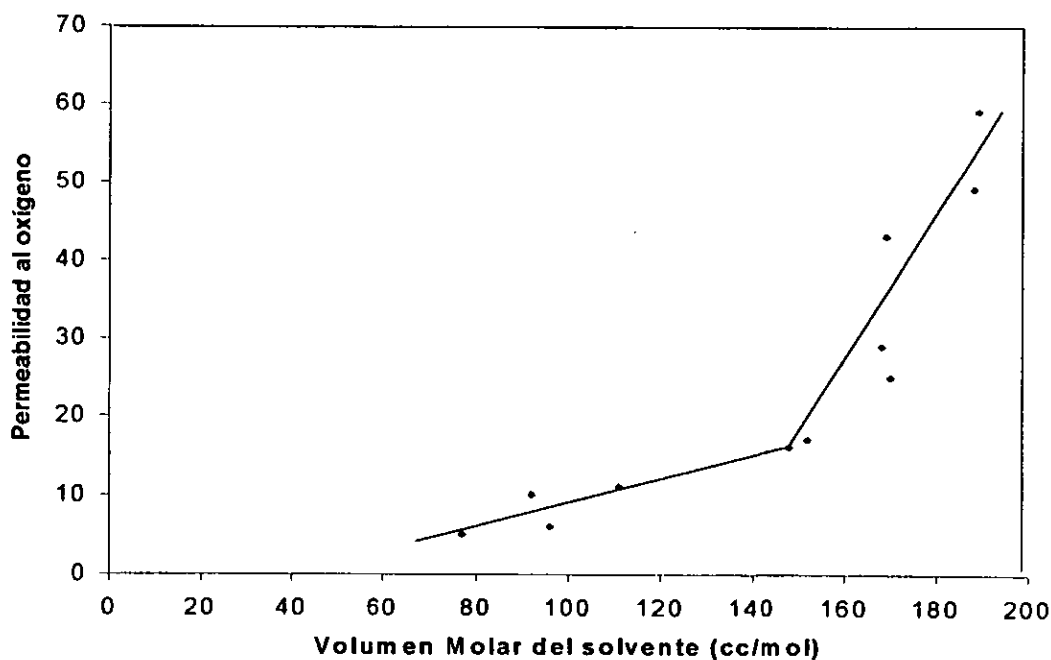


Figura 3.1 Relación Permeabilidad - Tamaño del Solvente

Tales desventajas pueden reducirse utilizando polímeros disponibles comercialmente junto con una capa de solvente que envuelva a las macromoléculas en la solución (membrana naciente). La capa de solvente actúa como un patrón transitorio, es decir, controla la densidad macromolecular del relleno en la membrana final, pero una vez ocurrida la gelación se remueve rápida y completamente, lo que resulta en la

incorporación de un nivel de volumen libre en la membrana final, el cual es proporcional al desplazamiento intercadenas. Como una consecuencia de la correlación del volumen libre de una membrana y con el tamaño del solvente en la colada, también existe una correlación de la permeabilidad del gas y el tamaño del solvente, como se muestra en la figura 3.1.

De la figura 3.1 es aparente que los primeros incrementos en el tamaño del solvente hasta un volumen molar de aproximadamente  $150 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , tienen poco efecto en la permeabilidad del gas, pero si el tamaño del solvente está por encima de  $150 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , tiene efectos mucho mayores, esto puede racionalizarse imaginando que las cubiertas de solvente adelgazador actúan para cubrir el mínimo diámetro de los cilindros macromoleculares tipo espagueti, pero no las regiones de diámetro más grande.

Si una vez ocurrida la gelación se remueve rápida y completamente la capa solvente, entonces se aumenta el volumen libre de la membrana final, lo cual es proporcional al desplazamiento intercadenas. La relación entre la permeabilidad del gas y el tamaño del solvente parece no considerarse si la entidad solvente consta de moléculas de un solvente neto (círculos cerrados) o si consta de complejos formados entre sus diferentes constituyentes (cuadros abiertos). Después de diversos estudios[5] se ha encontrado que el origen de las diferencias notables en el desempeño total de las membranas de separación de gas se basa en ciertas propiedades más que en la fuerza del solvente.

#### **3.1.4 Polaridad**

En el sentido más general, la polaridad es un término que se relaciona con la irregularidad en la distribución de electrones alrededor de los átomos, de los grupos funcionales y de las moléculas. La mayor diferencia entre la carga de un electrón en un "punto alto" de una superficie y aquella, en un "punto bajo", es la entidad más polar. Las regiones con electrones de carga elevada de los grupos polares son atraídas hacia las regiones con electrones de poca carga de otros grupos polares en un grado

proporcional a las diferencias de sus cargas. Entre más polares sean los grupos, mayor será la fuerza de atracción entre ellos. La polaridad origina que las fuerzas netas de atracción entre macromoléculas, o de desplazamiento intercadenas y en el volumen libre, tiendan a ser más pequeñas y algunas veces iguales a como son en polímeros no polares. Lo anterior significa que la permeabilidad tenderá a ser menor y la selectividad mayor en películas de polímeros polares.

### **3.2 Arquitectura macromolecular**

Existen varios aspectos de la construcción de macromoléculas que son más difíciles de clasificar como netamente físicos o químicos, por lo que es común considerar una categoría diferente separada de la estructura, conocida como arquitectura macromolecular. Bajo este título se encuentran propiedades tales como la masa molecular y su distribución, conformación, configuración, composición y arreglo del copolímero.

Los efectos de la masa molecular en la estructura del gel en las membranas cubiertas integralmente, probablemente sean muy profundos. Sin embargo, debido a la falta de datos relevantes, en este momento sólo pueden deducirse de un estudio de las propiedades de la solución (viscosidad y concentración del polímero) y su relación con el estado de los macrovacíos de subestructuras porosas de las membranas y de la selectividad total de la membrana. Esta última es una función de la estructura de la película densa (cubierta de la membrana)[17,27,32,41].

Se piensa que el enmarañado de la cadena también es un factor que puede influir en la selectividad. Cuando la interacción polímero - polímero se incrementa respecto a la relación polímero - solvente, aumenta la probabilidad de que se enrede la cadena y que con ello se aumente la regularidad estructural; lo contrario también es cierto. La concentración crítica de cadena enmarañada disminuye a medida que aumenta la masa molecular. Por otra parte, la concentración requerida de polímero para alcanzar la



viscosidad mínima de la solución también se reduce con el incremento en la masa molecular[26].

**Tabla 3.2. Viscosidades intrínsecas de los PPO's utilizados[54]**

No.	CÓDIGO	VISCOSIDAD INTRÍNSECA [dL/g]
a	BU-4850	0.25
b	GE	0.70
c	BU-4863	0.75
d	AK20	0.90
e	BU-4902	1.05
f	BU-4903	1.20
g	BU-4912	1.40

Smid et. al.[54] han mostrado recientemente que se puede aumentar la permeabilidad del O<sub>2</sub> (mientras que la selectividad O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> permanece sin cambios) al aumentar la viscosidad intrínseca del óxido de polifenileno (PPO) utilizado para construir membranas asimétricas de fibra porosa. Variaron las viscosidades intrínsecas entre 0.25 y 1.4 (dL/g), tabla 3.2. Lo anterior no fue el resultado de un incremento en la pendiente de la viscosidad, la cual se incrementa con el aumento de la masa molecular, porque, de otra manera, un incremento de la concentración del polímero con masa molecular constante habría producido el mismo efecto –y no lo hizo. En lugar de eso, la pendiente de la viscosidad aumentó por el incremento de la concentración del polímero, resultando en una disminución de la permeabilidad.

Los autores atribuyeron el aumento de la permeabilidad a la disminución del espesor aparente de la cubierta con el aumento de la masa molecular, como se muestra en la figura 3.2. Ellos hicieron la suposición normal pero incorrecta de que la morfología de la cubierta es igual a aquella de las películas densas, pero de lo que se ha visto en el presente trabajo, hay evidencia suficiente para observar que el volumen libre de las películas densas y por lo tanto la permeabilidad del gas a través de las mismas, varía considerablemente con el tipo de solvente y con las condiciones ambientales durante la

preparación, por lo que se debe tener mucho cuidado en la consideración de su morfología.

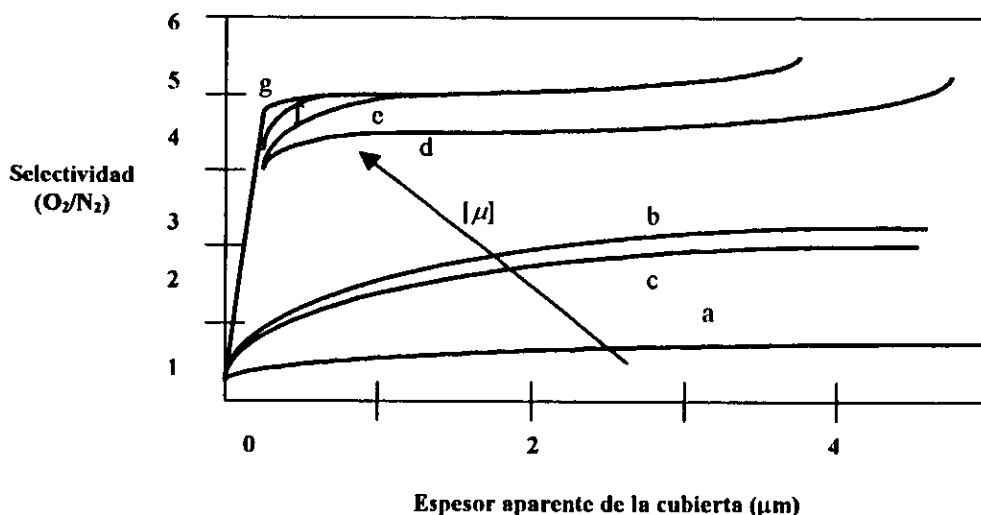


Figura 3.2 Selectividad O<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> como función del espesor aparente de la corteza para los siguientes polímeros: a, Bu-4850; b, GE; c, Bu-4863; d, AKZO; e, Bu-4902; f, Bu-4903; g, Bu-4912, [54].

La temperatura de transición vítrea de una membrana con estructura similar al vidrio que se ha formado rápidamente de los estados fundido o de estructura similar al hule, será mayor que aquella de una membrana con estructura similar al vidrio a la que se le ha permitido enfriarse lentamente.

### 3.3 Estructura física de las membranas

Una macromolécula lineal puede existir en cualquiera de los cinco estados mecánicos. En orden decreciente de volumen libre y ascendente de densidad son: líquido < goma < cuero < vidrio < cristalino. Los primeros cuatro son polímeros amorfos (sin orden) y el quinto sí presenta un orden. Para la separación de gases solamente se utilizan las gomas, vidrios y polímeros semicristalinos, de ellos los vidrios son los que ofrecen un mejor balance entre permeabilidad y selectividad, así como la menor densidad y el mayor volumen libre. Este último puede verse como la distribución de huecos o

microporos disponibles para los saltos de los segmentos de polímero y para la difusión de gas. Si los segmentos de cadena son suficientemente móviles como para sufrir saltos Brownianos, entonces los microporos serán de naturaleza transitoria y su tamaño y distribución podrá cambiar con el tiempo, con la temperatura y con la presión. Este es el caso para líquidos, gomas y cueros. La movilidad de los segmentos es mucho menos pronunciada en las membranas con estructura similar al vidrio y cristalino donde la viscosidad es esencialmente infinita[26].

### 3.3.1 Películas densas homogéneas

A principio de los 90's aún existían membranólogos que creían que una película densa era del mismo orden que otra. Las películas con estructura similar al vidrio pueden ser diferentes entre sí por su densidad debido a factores tales como: su método de formación (fundición extruída, solución colada), su masa molecular y la concentración del polímero, el tamaño y fuerza del solvente, factores ambientales y cinéticas de solidificación. Cualquier película con estructura similar al vidrio gruesa, difiere en tipo, de la cubierta delgada de una membrana asimétrica integralmente cubierta, en que el formador se puede preparar libre de defectos, mientras que para la última, inevitablemente contiene defectos debidos a la unión incompleta ocasional de agregados nodulares en la cubierta[32,41].

Considere que soluciones de polímeros preformados (polímeros que han sido preparados antes de su disolución para la colada) pueden utilizarse para construir películas ultradelgadas. Si la interacción polímero - solvente tiene la suficiente fuerza, las cadenas del polímero tenderán a extenderse por si mismas como serpentines aleatorios. La evaporación de las soluciones puede originar una película compuesta de una mata<sup>5</sup> de serpentines aleatorios colapsados. Por otra parte, si la interacción polímero - polímero es más fuerte que la interacción polímero - solvente, se puede doblar la cadena durante la extracción y se pueden formar agregados

---

<sup>5</sup> Producto impuro

macromoleculares. Si las macromoléculas dentro de los nódulos presentan cierto margen de simetría, entonces esos nódulos pueden representar microcristalitos laminares. Si las macromoléculas son menos simétricas o si el tiempo de cristalización es insuficiente, los nódulos pueden constar de una estructura similar al vidrio menos ordenada. A cualquier velocidad parece ser que un paso en el camino hacia la cristalinidad sea el estado amorfo ordenado. En esta última situación la película será la corteza de una membrana asimétrica cubierta integralmente[27]. Existen tres tipos de membranas densas con estructura similar al vidrio: de fundición extruída, de solución colada y películas polimerizadas interfacialmente. En el presente trabajo sólo se mencionarán las dos primeras ya que la tercera tiene poca aplicación en la separación de gases.

### **3.3.1.1 Películas de fundición extruída**

Si se compara a las películas de fundición extruída con las hechas mediante solución colada, las primeras son más densas y, generalmente, menos permeables y (algunas veces) más selectivas[26,27]. Una fundición se puede ver como una solución en la cual el polímero es tanto el solvente como el soluto y por ello se maximizan las interacciones segmento-segmento. Por ejemplo, en los nylons la concentración de amida<sup>6</sup> y la simetría molecular son importantes ya que la velocidad de cristalización aumenta generalmente con el incremento en la concentración de amida. Por encima de cierta masa molecular la velocidad de cristalización, o en polímeros amorfos, la compactación, se relaciona inversamente con la masa molecular debido al aumento de viscosidad que a su vez reduce la movilidad de la cadena.

Cuando se calienta un polímero pesado se está agregando energía al sistema, lo cual permite tanto a los segmentos de cadena más pequeños como a los más grandes moverse, ya que cualquier líquido, incluyendo a un polímero fundido, puede considerarse como una colección de huecos moviéndose en diferentes direcciones

---

<sup>6</sup> Compuesto orgánico que contiene al grupo estructural  $-\text{CONH}_2-$

dentro de la materia. La fundición puede considerarse como el proceso de ocupación de huecos, el cual se presenta cuando hay suficiente energía para vencer las fuerzas atractivas entre las moléculas del polímero. Si la extrusión de las moléculas se realiza bajo condiciones de temperatura de fundición relativamente baja y el esfuerzo se aumenta, entonces las macromoléculas pueden alinearse a sí mismas en la dirección de la máquina en forma de microfibrillas, para ayudar a la formación de una región laminar de microcristalitos perpendiculares a la dirección de la máquina. El efecto de la arquitectura molecular en la cristalinidad se ejemplifica haciendo referencia al polietileno, cuyo grado de cristalinidad varía con el número de ramas que contiene. El polietileno a alta presión (30-70% cristalino) contiene en promedio dos ramas por 100 átomos de carbón. El polietileno a baja presión (60-90% cristalino) puede ser lineal completamente, pero frecuentemente contiene 0.1-0.5 ramas cortas por 100 átomos de carbón. La cristalinidad se determina por el número de ramas en la cadena, como se muestra en la figura 3.2, debido a que la ruptura de la cristalinidad se presenta alrededor de las ramas. Además de las ramas, la velocidad de temple puede variar notablemente el grado de cristalinidad, particularmente para muestras viscosas de masa molecular grande[54].

### **3.3.1.2 Películas de solución colada**

Las membranas densas de soluciones de polímero se preparan por disolución de un polímero en un solvente para formar una solución, seguido de la aplicación de una película de la solución sobre un molde y de la evaporación completa del solvente. La estructura nodular resultante es similar a aquella encontrada en la corteza de algunas membranas cubiertas integralmente. El hecho de que los agregados macromoleculares se encuentren en las películas de las soluciones concentradas y diluidas con solventes puros, sugiere que la formación de nódulos es común y que las películas de solución colada probablemente consten de una mata de nódulos empaquetados conjuntamente. Deberá notarse que la formación de una película densa isotrópica de nódulos empaquetados estrechamente no es el único resultado posible de la extracción de una

solución consistente de un soluto macromolecular en un solvente[28]. Las películas densas isotrópicas se presentan bajo las siguientes circunstancias:

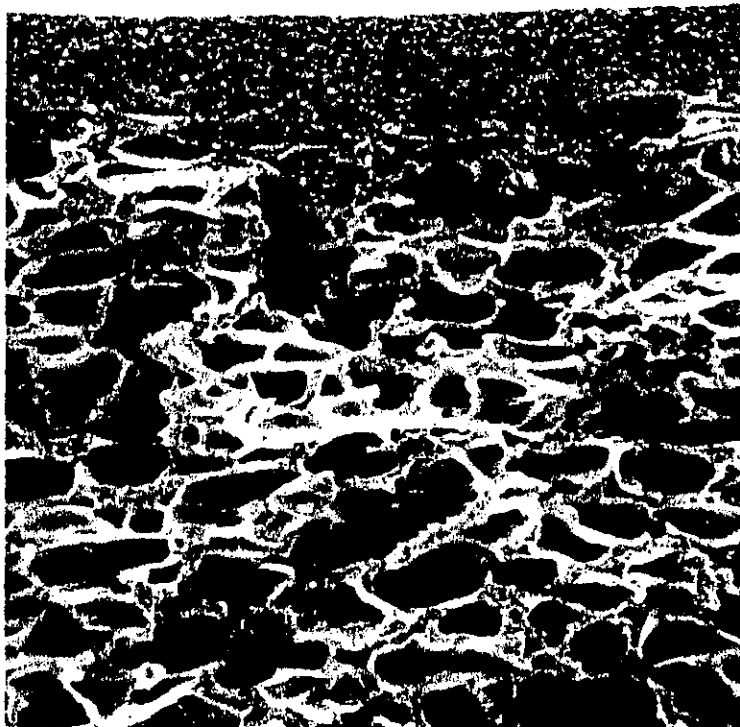
1. Evaporación relativamente lenta de una solución diluida en un solvente puro (en un ambiente de baja humedad).
2. Evaporación relativamente lenta de una solución concentrada en un solvente puro (en un ambiente de baja humedad).
3. Evaporación relativamente lenta de una solución concentrada en un solvente que consta de alta concentración de material puramente solvente y baja concentración de formadores de poros (generalmente no disolventes) (en un ambiente de baja humedad).

En las películas densas isotrópicas, la selectividad no se verá afectada por el espesor, mientras que la permeabilidad será inversamente proporcional al mismo. Por otra parte, bajo condiciones de evaporación rápida y/o humedades relativas elevadas, pueden resultar películas densas anisotrópicas. En tales casos los microporos no se distribuirán uniformemente en la película porque lo estrecho del empaquetado de los nódulos disminuirá con el aumento de la distancia a la superficie.

### **3.4 Membranas asimétricas**

Antes de la década de los 80's se utilizaban membranas densas homogéneas relativamente anchas ( $\sim 50\mu\text{m}$ ) para separación de gas. Un ejemplo son las membranas de etil celulosa, silicón y policarbonato[32]. Desde entonces comenzaron a emerger membranas heterogéneas que exhibían asimetría en su interior y hoy en día dominan totalmente el campo[26]. Las membranas asimétricas constan (en el caso más simple) de 2 capas estructuralmente distintas, una de las cuales es densa y delgada, mientras que la otra es una capa gruesa de matriz porosa cuya función principal es dar un soporte físico a la cubierta delgada. Se reconocen dos tipos de membranas asimétricas: cubiertas integralmente y compuestas con película delgada.

Como se ha visto, las membranas de una sola capa tienen acopladas a la permeabilidad con la selectividad, ya que al aumentar la primera disminuye la segunda y viceversa. Sin embargo, Loeb y Sourirajan[30] las desacoplaron reemplazando a la membrana de acetato de celulosa de una sola capa con otra asimétrica bicapa.



**Figura 3.3** Microfoto de un corte transversal de una membrana de acetato de celulosa con una capa de transición[30].

Si ahora se considera el caso de una corteza asimétrica en serie con soporte poroso, en dicha corteza la densidad disminuye cuando se incrementa la distancia a la superficie. En ese caso la membrana total puede conceptualizarse como una membrana cubierta integralmente de tres capas (tricapa). En la figura 3.3 se muestra una microfotografía del corte transversal de una membrana asimétrica de acetato de celulosa.

Ya se ha visto tanto la estructura química como la física que deben tener las membranas para poder llevar a cabo la separación de gases y en la tabla 3.3 se enumeran la

permeabilidad y selectividad de una serie de membranas construidas a partir de diferentes polímeros.

**Tabla 3.3 Permeabilidad y selectividad de algunas membranas.**

MEMBRANA	TEMP (°C)	P <sub>O<sub>2</sub></sub> (barrers)	P <sub>N<sub>2</sub></sub> (barrers)	$\alpha = (P_{O_2} / P_{N_2})$
POLI{1-(TRIMETILSILIL)-1-PROPINO}	—	10400	6745	1.49
	—	1963 (fluorado)	413(fluorado)	4.75(fluorado)
POLY(DIMETILSILOXANE)	25	605	300	2.2
POLI(4-METILPENTENO)	25	32	8	4
GOMA NATURAL	25	17.7	6.12	2.89
CELULOSA ETÍLICA	25	15	3	5
POLUESTIRENO	20	2.01	0.32	6.28
POLICARBONATO	25	1.4	0.30	4.67

De la tabla anterior nos podemos dar cuenta de que hay materiales que presentan una gran permeabilidad, pero su selectividad es muy pequeña, por el contrario hay otros que presentan una selectividad aceptable pero con una permeabilidad pequeña. Existe otro tipo de membranas, las cuales han logrado desacoplar selectividad y permeabilidad; estos tipos de membranas ya son más balanceadas, como es el ejemplo de la primera membrana de la tabla 3.3, ya que con base en un tratamiento de fluoración se ha logrado un aumento de su selectividad, de 1.49 a 4.75. Una membrana de este tipo será la base que se utilizará en el presente trabajo para realizar los cálculos de enriquecimiento.

### 3.4.1 Membranas cubiertas integralmente mediante el método de inversión de fase

La inversión de fase se refiere al proceso mediante el cual una solución (donde el solvente es la fase continua) cambia hacia un gel o red tridimensional macromolecular porosa (donde el polímero es la fase continua). En la forma de película delgada diseñada para usarse como una capa selectiva, el gel constituye una membrana de inversión de fase. La inversión de fase inicia con una solución homogénea de una sola



fase (sol. 1) conteniendo nódulos, la cual en algún punto antes de la gelación propicia una transición hacia una solución heterogénea (sol. 2) que contiene también nódulos y consta de dos fases líquidas interdispersas (una rica en polímero y otra pobre en él).

La anterior es la esencia de la inversión de fase y del crecimiento y nucleación simultáneos de los nódulos presentes inicialmente y de nódulos en los nódulos que detienen lentamente su crecimiento después de que la sol. 2 se transforma en un gel inmóvil.

En el caso de la variación seca del proceso de inversión de fase, el "gel primario", que existe inicialmente después de la transición a gel de la sol. 2, difiere sólo infinitesimalmente de aquel de la sol. 2 justo antes de la gelación. Por lo tanto, la estructura y función de la membrana final de inversión de fase está controlada en un principio por los ajustes hechos a la estructura de la sol. 2 (termodinámicos) y en segundo lugar por la modificación del gel primario una vez que éste se ha formado.

En las variaciones de inversión de fase húmedas y térmicas, las cinéticas de gelación y limpieza de poros pueden variarse por adición de un solvente y por variación de las proporciones de enfriamiento. Bajo tales circunstancias, la estructura de la solución no solamente se determina por la composición, también los factores cinéticos pueden influir fuertemente en la densidad de la cubierta, así como su homogeneidad e integridad, además de la presencia o ausencia de grandes irregularidades estructurales conocidas como macrovacíos[26,27,28].

### **3.5 Configuraciones**

Las membranas se pueden construir en diferentes configuraciones, pero para la separación de gases únicamente se utilizan las de fibra porosa o las de hoja plana, de las que a continuación se tratarán algunas características.

### 3.5.1 Membranas de fibra porosa

Generalmente el área que se requiere en una membrana para separar gases es grande. Las membranas de fibra porosa tienen la ventaja de que pueden empacarse en un volumen normalmente adecuado; también son autosoportables y los dispositivos que contienen una multiplicidad de este tipo de membranas sólo tienen que sujetarse en uno o ambos extremos. Además, el cociente entre el espesor de pared y el diámetro interno de la fibra porosa fija la presión externa permitida y se puede calcular como sigue[57]:

$$\frac{t}{D} = \frac{1}{2} [e^{p/2\sigma} - 1] \quad \text{[adimensional]} \quad (3.1)$$

Donde  $p$  es la presión aplicada a la pared y  $\sigma$  es el esfuerzo cortante permitido por la misma. Esto quiere decir que, sin importar el diámetro del poro, las fibras porosas que tengan el mismo cociente  $t/D$  resistirán la misma presión externa, lo que es ventajoso para cierto tipo de configuraciones pequeñas.

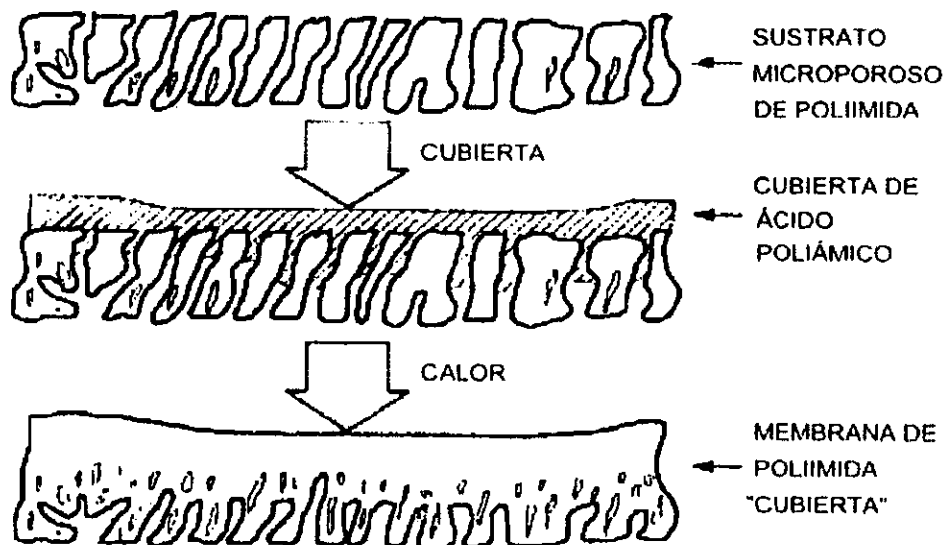
Cuando las membranas de fibra porosa se someten a presión externa, pueden aplastarse si se supera el esfuerzo cortante predeterminado para la pared de la fibra y la membrana deja de ser permeable. Si lo anterior ocurre con una membrana asimétrica, la compactación suele presentarse más pronto. En general, el espesor de pared de las fibras debería mantenerse en los límites de 1/3 a 1/8 del diámetro externo de las fibras porosas.

Las membranas de fibra porosa se fabrican por extrusión o forzando a una solución de polímero concentrado a través del orificio de un tubo hilador (pasta semifluida).

Las membranas cubiertas integralmente constan de un soporte poroso (100 - 150  $\mu\text{m}$  de espesor) con una cubierta muy delgada (0.1 - 1.0  $\mu\text{m}$ ) de baja porosidad. La separación de la mezcla de gas se presenta en la cubierta, mientras que el sustrato microporoso proporciona la fuerza mecánica a la membrana. El requerimiento básico en la

preparación de membranas potencialmente comerciales es obtener un mínimo de resistencia al flujo con un acoplamiento de selectividad máxima, lo que no se logra si el espesor efectivo de la capa de separación no se minimiza[57].

Debido a los defectos inherentes en la estructura de las membranas de inversión de fase, rara vez se utilizan en la separación de gases y en su lugar se pueden emplear diferentes estructuras híbridas, una de las cuales es la película delgada de Ube[62], en la que se prepara un soporte de fibras porosas de poliimida que posteriormente se cubre con una capa de ácido poliámico. El ácido poliámico se va convirtiendo en una capa de poliimida mediante un tratamiento térmico, como se muestra en la figura 3.4. La capa delgada efectúa la separación del gas, mientras que la otra actúa como un soporte poroso[58].



**Figura 3.4** Diagrama esquemático del proceso de formación de una membrana híbrida mediante el cubrimiento del sustrato microporoso de poliimida con ácido poliámico y una subsecuente conversión térmica de la cubierta en poliimida.

### 3.5.2 Membranas de hoja plana

Este tipo de membranas no se fabrican de forma comercial debido al espesor requerido para tener las propiedades físicas necesarias en la fabricación de membranas auto

soportadas. Con tal espesor las velocidades del gas son tan lentas que la membrana no puede llegar a ser competitiva comercialmente. El uso comercial de membranas de hoja plana se restringe a membranas cubiertas integralmente, asimétricas, no selladas y a varias clases de compuestos de película delgada. Las características superficiales del soporte poroso son extremadamente críticas. La presencia de poros grandes facilita la formación de óvalos durante la presurización. Por ejemplo, una membrana ultradelgada con espesor efectivo de 95 nm con soporte de poros de 50 nm puede tolerar un  $\Delta p$  de 18.7 bar, pero sobrepasar esta presión puede dañar a la membrana.

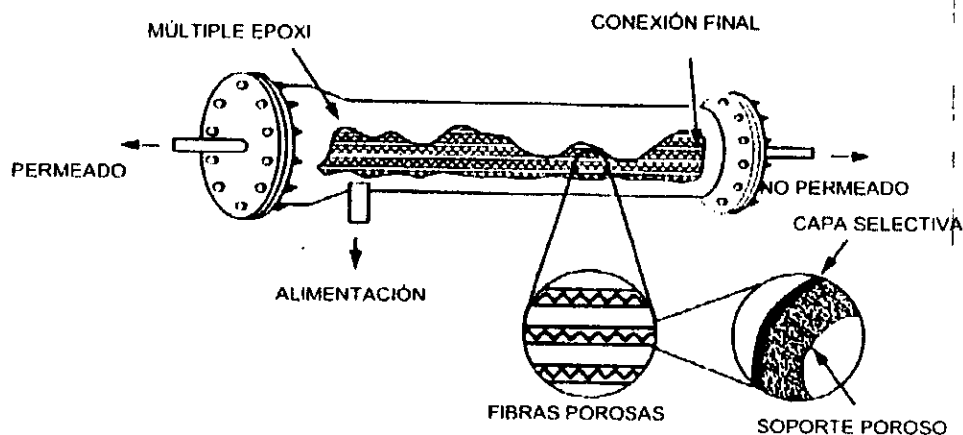
### **3.6 Ensamblado**

Obviamente ninguna membrana puede utilizarse hasta haberse incorporado en un ensamble adecuado, tales ensambles son diseños de tubo y coraza para un permeador de fibra porosa o de elementos espirales, de disco, o de placa y coraza para membranas de hoja plana. Para los fines de este trabajo solamente se hará la descripción del ensamble en tubo y coraza, ya que las demás configuraciones se utilizan en casos especiales y sirven muy poco para separación de gases.

#### **3.6.1 Tubo y coraza**

Este dispositivo puede empacar arreglos geométricos que le dan una compactación elevada, lo que produce un área superficial máxima de membrana por unidad de volumen y minimiza los canales de alimentación del fluido cuando pasa entre los filamentos. Este tipo de dispositivos se construyen con base en dos maneras distintas de funcionamiento: de alimentación axial y de alimentación transversal. Los dispositivos de alimentación axial se producen en diseños de extremo simple y extremo doble. Sin embargo, los módulos de separación de las fibras porosas se diseñan de manera que los filamentos se enrollen en forma de espiral alrededor de un núcleo.

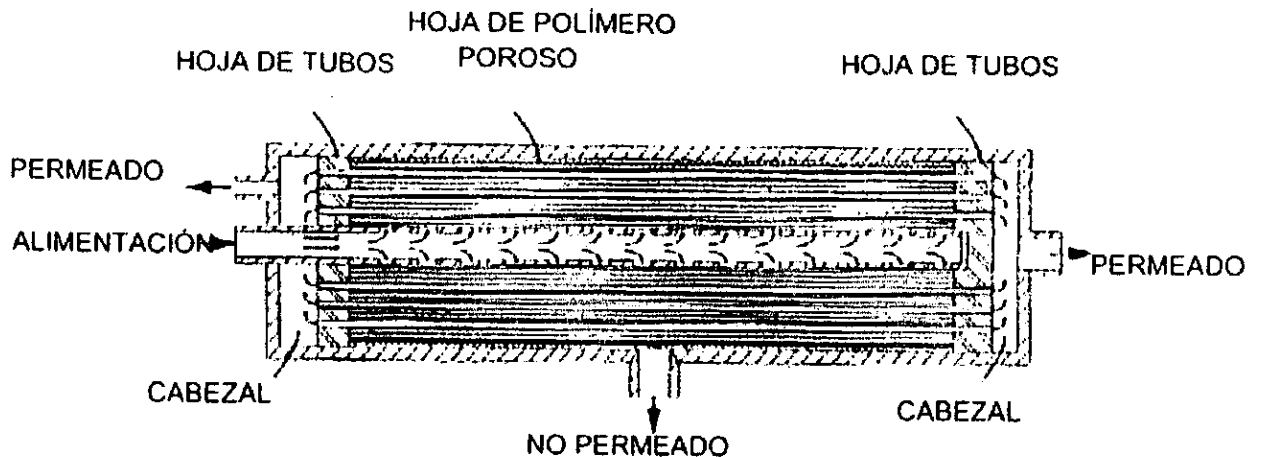
El permeador de alimentación axial que se muestra en la figura 3.5, permite al gas que se encuentra en la parte exterior de la membrana de fibras porosas pasar primero a través del permeador en la misma dirección de la orientación longitudinal de las fibras porosas. Se necesita una distribución efectiva del gas dentro del permeador para maximizar la eficiencia de separación. Pero la dispersión óptima del fluido entre las fibras porosas en el separador podría no presentarse, debido a la posible deformación de los canales originales de flujo y a la formación de canales de flujo alternos, la cual se presenta por efectos de la fuerza de gravedad y que pueden evitarse colocando al separador en posición vertical.



**Figura 3.5** Corte de un permeador de fibras porosas para separación de gases con alimentación axial[48].

En el diseño del permeador de alimentación transversal (o de alimentación radial), la alimentación de la mezcla de gases pasa primero a través del permeador atravesando en la dirección longitudinal de las membranas de fibras porosas en el paquete. El gas a separar se introduce en la admisión del tubo de alimentación del gas, el cual se encuentra en el centro del paquete de fibras porosas. Este tubo de alimentación del gas pasa a través de una primera hoja de tubos, se extiende a través del centro y termina en una segunda hoja de tubos. La sección del tubo de alimentación del gas entre esas dos hojas de tubos contiene perforaciones a través de las cuales el gas entra en contacto con las superficies externas de las fibras porosas que se encuentran colocadas

alrededor de este tubo de alimentación, como se muestra en la figura 3.6. El gas no permeado sale por un escape que se encuentra a la mitad de la coraza después de haber atravesado a todas las fibras porosas. Por otra parte, el gas permeado, que ha pasado a través de las membranas de fibra porosa, sigue a través de los huecos de las fibras hasta emerger en los extremos de las dos hojas de tubos.



**Figura 3.6 Diagrama esquemático de un permeador de alimentación transversal[61].**

Si se examinan las figuras 3.5 y 3.6 se puede observar que la implementación de esos diseños de ensamblado requieren no sólo del desarrollo de una membrana de fibra porosa manejable, sino también del desarrollo de la tecnología apropiada de las hojas de tubos (generalmente hecha a base de materiales epoxicos). Tales materiales deben tener viscosidades suficientemente bajas para penetrar en los intersticios que hay entre las fibras y posteriormente esos sistemas deberán curarse con un tratamiento térmico para dar una buena adhesión a las fibras y así evitar fugas. Sin embargo, la cura térmica de los materiales epóxicos puede generar esfuerzos que podrían fracturar a la hoja de tubos o dañar a las fibras porosas. Una opción para limitar la generación excesiva de calor en la cura de la hoja de tubos, es la formulación de hojas de tubos con alta resistencia química y dureza[27].

En conclusión, para el diseño que interesa al presente trabajo, es recomendable elegir una configuración de tubo y coraza, ya que es la que proporciona una mayor densidad de membrana ocupando un volumen mínimo y además es recomendable utilizar un tipo híbrido de membrana, es decir, aquella que tenga una capa delgada de permeación con un soporte poroso que le permita resistir un intervalo adecuado de presiones.

---

## CAPÍTULO

# 4

---

### MOTORES DE ENCENDIDO POR CHISPA

Básicamente el problema con los motores de combustión interna en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) es la disminución de la densidad del aire disponible y por consiguiente de oxígeno. Lo anterior se debe a que la ZMVM se encuentra a una altitud de 2240 metros sobre el nivel del mar (msnm). Esta disminución de aire disponible tiene un efecto importante en la reducción del rendimiento volumétrico del motor, de la potencia y de la eficiencia total. Usualmente los automóviles se diseñan para condiciones atmosféricas estándar ( $p_0 = 1.013$  bar y  $T_0 = 15^\circ\text{C}$ ), donde se obtiene su rendimiento óptimo, el cual disminuye, como ya se mencionó, a medida que la altitud aumenta. Hablando de manera más técnica se puede decir que la potencia entregada por un motor de combustión interna es el producto del calor de combustión del combustible y de la eficiencia térmica de la máquina. Esta última no se ve afectada por la densidad del aire y, en general, depende solamente de la relación de compresión, mientras que el calor de combustión se determina por el peso del combustible que puede ser quemado en función del peso de aire admitido y consecuentemente de su densidad.



Las variaciones de temperatura no tienen un efecto tan significativo como las de presión. Lo anterior se debe a que la presión de la carrera de succión está gobernada por la presión atmosférica, mientras que la temperatura en ese mismo instante se gobierna por la temperatura del cilindro más que por la temperatura atmosférica. Algunos experimentos han mostrado que la potencia al freno de un motor disminuye cerca de 3% por cada 300 m de altitud, mientras que las variaciones en la temperatura de la atmósfera tienen poca influencia sobre esta variable[4]. En la tabla 4.1 se muestra la tendencia de la presión a cualquier altitud.

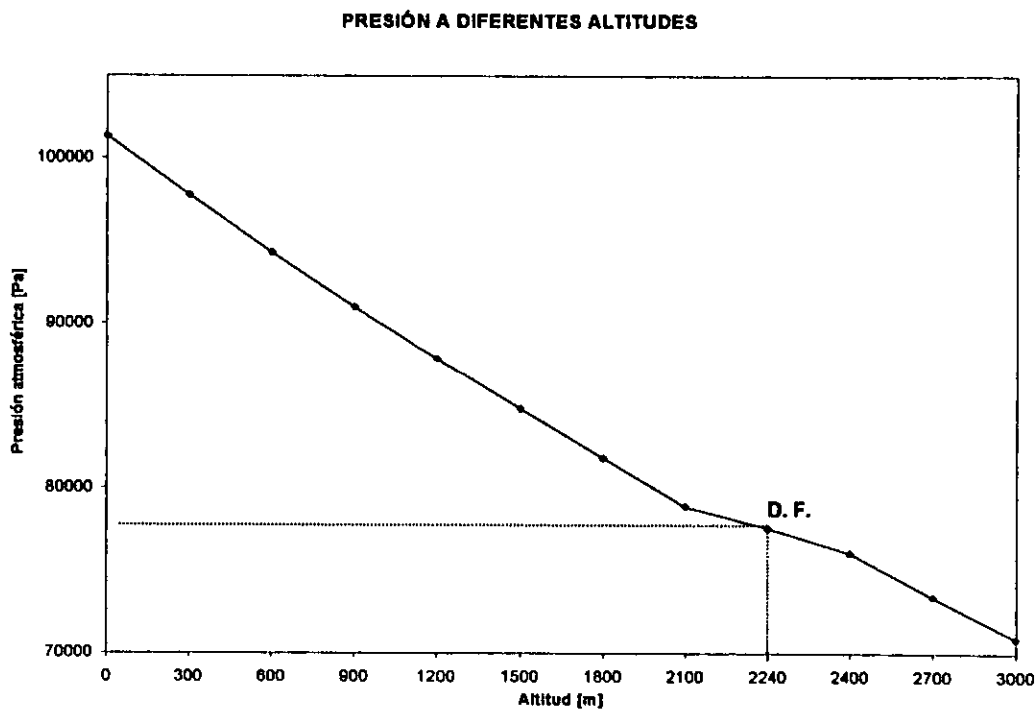
**Tabla 4.1 Disminución de la presión atmosférica con la altitud según la ec. aproximada 4.5.**

Altitud m	Presión N/m <sup>2</sup>	Bar	Densidad Kg/m <sup>3</sup>
0	101300	1.013	1.23
300	97744	0.977	1.19
600	94313	0.943	1.15
900	91002	0.910	1.10
1200	87808	0.878	1.07
1500	84725	0.847	1.03
1800	81751	0.817	0.99
2100	78881	0.789	0.96
2240	77577	0.776	0.94
2400	76112	0.761	0.92
2700	73441	0.734	0.89
3000	70863	0.708	0.86

Como puede observarse, tanto la presión atmosférica como la densidad del aire disminuyen con la altitud teniendo un efecto considerable sobre la potencia del motor. Lo anterior también se puede ver en la figura 4.1. La pérdida de potencia no es el único efecto que tiene la altitud sobre un motor de combustión interna. Al ser más ineficiente el proceso de combustión, también aumentan las emisiones contaminantes en el escape, presentándose de esa manera problemas ambientales. Tales problemas ambientales se agravan debido a que la ZMVM es una zona lacustre rodeada por montañas, lo cual impide la dispersión de los contaminantes[62].

Según datos obtenidos, los automóviles contribuyen con el 65% de las emisiones contaminantes que se arrojan en la ZMVM[62]. Los principales contaminantes expulsados por un automóvil son CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> y CO, que se conocen como

contaminantes primarios. Los cuatro últimos presentan efectos directos sobre la salud de los seres vivos y además reaccionan en la atmósfera para formar otros contaminantes, conocidos como contaminantes secundarios, tales como  $O_3$  y  $NO_2$ . Por ejemplo, los hidrocarburos presentan una considerable velocidad de reacción con varias especies oxidantes; el  $NO_2$  es un eficiente absorbente de energía solar ultravioleta (*UV*) y se descompone en  $NO$  y  $O^*$  con lo que se inicia el mecanismo de formación del ozono,  $O_3$ .



**Figura 4.1 Variación de la presión atmosférica con la altura**

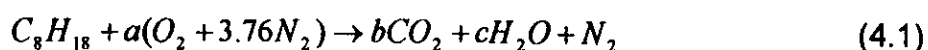
Actualmente se acepta que la complejidad del  $O_3$  es una de las principales razones que explican por qué después de 40 años el problema de este contaminante no se ha resuelto[14]. El  $O_3$  al ser altamente reactivo provoca que los contaminantes que lo producen vuelvan a utilizarlo posteriormente para distintas reacciones. La mayor concentración de ozono se presenta entre las 14 y las 16 horas que es cuando hay mayor intensidad de rayos *UV*[62].

El clima de las ciudades grandes y medianas es diferente al del área rural que las rodea. Así la temperatura del aire en la ciudad es más elevada 4 o 6°C en ciertas horas, dependiendo del tamaño de la misma. El efecto anterior se conoce como: "la isla de calor", cuya intensidad varía durante el día y a través del año. Este contraste térmico urbano-rural se acentúa más al amanecer, llegando a ser de 10°C para la ciudad de México durante la estación seca (la cual coincide con los meses fríos). La ventilación dentro de la ciudad durante el día suele ser inferior a la que se presenta en los suburbios, debido al impacto del viento sobre los obstáculos que ofrecen las construcciones. Por la noche, debido a la circulación originada por la isla de calor, los vientos dentro de la ciudad son más fuertes[14].

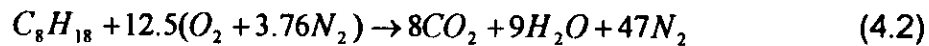
El viento diluye y transporta los diversos contaminantes de la ciudad y mientras menos turbulenta sea la capa de aire en la que se arrojan los contaminantes, esta tendrá menor capacidad de diluirlos originando que los niveles de contaminación aumenten. Esta situación se presenta con frecuencia durante las primeras horas cerca de la salida del Sol en presencia de una inversión de temperatura. Alrededor del medio día la turbulencia inducida por el calentamiento solar favorece los movimientos de mezclado y dilución, pero podría ocurrir que las condiciones atmosféricas no favorezcan el rompimiento de la inversión térmica y permanezca por mucho tiempo la concentración de contaminantes originando un daño mayor en la salud de los seres vivos.

#### 4.1 Estequiometría de la combustión

En teoría, si se dispone de suficiente oxígeno, la gasolina puede oxidarse completamente convirtiendo al carbón en dióxido de carbono CO<sub>2</sub> y el hidrógeno en agua H<sub>2</sub>O. Para el desarrollo del presente trabajo se considerará al octano como un promedio ilustrativo de la composición de la gasolina[13]. Considerando la ecuación química de la combustión completa del octano se tiene:



Haciendo un balance de la ecuación: se tiene que:



Cuando los productos se encuentran a bajas temperaturas, el nitrógeno no se ve afectado significativamente por una posible disociación. La ecuación (4.2) es estequiométrica para el octano, es decir, que tiene las proporciones de combustible y aire químicamente necesarias para una combustión completa. Las relaciones estequiométricas aire/combustible ( $A/C$ ) o combustible/aire ( $C/A$ ) dependen de la composición del combustible[4,13,29].

$$\left(\frac{A}{C}\right)_{est.} = \frac{(1+y/4)(32+3.76*28.16)}{12.011+1.008y} = \frac{34.56(4+y)}{12.011+1.008y} \quad (4.3)$$

Donde  $y$  es el cociente H/C del combustible(2.25 para el octano). Las masas moleculares del oxígeno, del nitrógeno atmosférico, del carbono atómico y del hidrógeno atómico son: 32, 28.16, 12.011 y 1.008, respectivamente.  $(A/C)_{est.}$  depende solamente de  $y$ . Debido a que la composición de los productos de la combustión es notablemente diferente para mezclas pobres y ricas, como se describe posteriormente, y como la relación combustible/aire depende de la composición del combustible, El cociente entre  $(C/A)_{real}$  y  $(C/A)_{estequiométrico}$  es un parámetro más informativo para definir la composición de la mezcla, al que se le conoce con el nombre de relación de equivalencia,  $\phi$ .

$$\phi = \frac{(C/A)_{real}}{(C/A)_{est.}} \quad (4.4)$$

La relación de equivalencia indica lo siguiente:

$\phi < 1$  Mezcla pobre

$\phi = 1$  Mezcla estequiométrica

$\phi > 1$  Mezcla rica

## 4.2 Composición del gas de escape

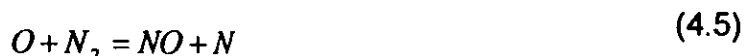
Mientras que las expresiones estequiométricas de los productos de combustión son muy utilizadas para determinar la mezcla no quemada, no corresponden de una manera cercana a la composición real de los gases quemados. A temperaturas elevadas (durante la combustión y en el inicio de la carrera de expansión) la composición del gas quemado es muy semejante a aquella del equilibrio de la composición a la temperatura, presión y relación de equivalencia locales. Durante el proceso de expansión, algunas reacciones de recombinación simplifican la composición del gas quemado, sin embargo, al final de la carrera de expansión y durante el escape espontáneo, las reacciones de recombinación no son capaces de mantener a los gases en equilibrio químico, lo que ocasiona que en el proceso de escape ya no cambie la composición. En suma, no se quema completamente todo el combustible que entra al cilindro del motor ya que siempre existe una ineficiencia de combustión aun con exceso de aire. También, los contenidos de cada cilindro no necesariamente son uniformes en cuanto a su composición y las cantidades alimentadas de combustible y aire en un motor multicilíndrico tampoco son exactamente iguales. Por las razones anteriores y por otras tales como temperaturas, tiempos y presiones, es que resulta muy difícil calcular la composición de los gases de escape de un motor.

Una de las variables más importantes que determinan las emisiones de un motor encendido por chispa (MECH) es la relación de equivalencia ( $\phi$ ). Los MECH operan normalmente cerca de los valores estequiométricos o ligeramente ricos en combustible para asegurar su operación suave y confiable. Con mezclas pobres se tienen emisiones reducidas de CO e hidrocarburos no quemados, pero si se sigue empobreciendo la mezcla se deteriora la calidad de la combustión, con un rápido incremento de las emisiones de hidrocarburos no quemados y operación errática del motor. El uso de recirculación de gases de escape (RGE) para diluir la mezcla que se admite en el motor disminuye los niveles de NO, pero también deteriora la calidad de la combustión. La RGE se utiliza con mezclas estequiométricas en muchos sistemas de control del motor. Debe notarse que los niveles de mayor potencia se obtienen en motores con mezclas

ligeramente ricas en combustible y sin RGE que diluya la carga en la admisión. El mecanismo de formación de algunos de los contaminantes primarios dentro de un motor de ignición por chispa es el siguiente:

#### 4.2.1 Mecanismo de formación del NO

Aunque el óxido nítrico y el dióxido de nitrógeno se agrupan juntos como emisiones  $\text{NO}_x$ , el óxido nítrico es el predominante dentro del cilindro del motor. La fuente principal de NO es la oxidación del nitrógeno atmosférico. El mecanismo de formación de NO a partir del nitrógeno atmosférico se ha estudiado extensamente[63]. Se acepta, generalmente, que en la combustión con mezclas cercanas a la estequiométrica las reacciones principales que dan lugar a la formación y destrucción del NO a partir del nitrógeno molecular son las conocidas como mecanismo de Zeldovich[13]:



Se han medido en numerosos estudios experimentales las constantes de velocidad hacia adelante y hacia atrás ( $k_i^+$  y  $k_i^-$ ) para esas reacciones y sus valores recomendados se muestran en la tabla 4.2. La velocidad de formación del NO mediante las reacciones (4.5), (4.6) y (4.7) se dan por[13]:

$$\frac{d[NO]}{dt} = k_1^+[O][N_2] + k_2^+[N][O_2] + k_3^+[N][OH] - k_1^-[NO][N] - k_2^-[NO][O] - k_3^-[NO][H] \quad (4.8)$$

donde [ ] denota concentración de las especies en moles por  $\text{cm}^3$  cuando  $k_i$  tiene los valores dados en la tabla 4.2. La constante de velocidad hacia adelante para la reacción (4.5) y las constantes de velocidad hacia atrás para las reacciones (4.6) y (4.7) tienen grandes energías de activación, lo cual resulta en que las velocidades de formación del

NO tienen una fuerte dependencia con la temperatura. Se puede escribir una relación similar para  $d[N]/dt$ :

$$\frac{d[N]}{dt} = k_1^+[O][N_2] - k_2^+[N][O_2] - k_3^+[N][OH] - k_1^-[NO][N] + k_2^-[NO][O] + k_3^-[NO][H] \quad (4.9)$$

Debido a que  $[N]$  es mucho menor que las concentraciones de las otras especies de interés ( $\sim 10^{-8}$  fracción mol), la aproximación en estado permanente, definida en el apéndice B, se puede utilizar:  $d[N]/dt$  se selecciona igual a cero y la ec. (4.9) se utiliza para eliminar a  $[N]$  en la ecuación (4.8). Finalmente, la velocidad de formación del NO es:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2k_1^+[O][N_2] \frac{1 - [NO]^2 / (K[O_2][N_2])}{1 + k_1^-[NO] / (k_2^+[O_2] + k_3^+[OH])} \quad (4.10)$$

donde  $K = (k_1^+ / k_1^-)(k_2^+ / k_2^-)$ .

**Tabla 4.2 Constantes de velocidad para el mecanismo de formación del NO.**

Reacción	Constante de velocidad [cm <sup>3</sup> /mol s]	Intervalo de temperaturas [K]
(1) $O + N_2 \rightarrow NO + N$	$7.6 \times 10^{13} \exp [-38000/T]$	2000 – 5000
(-1) $N + NO \rightarrow N_2 + O$	$1.6 \times 10^{13}$	300 – 5000
(2) $N + O_2 \rightarrow NO + O$	$6.4 \times 10^9 T \exp [-3150/T]$	300 – 3000
(-2) $O + NO \rightarrow O_2 + N$	$1.5 \times 10^9 T \exp [-19,500/T]$	1000 – 3000
(3) $N + OH \rightarrow NO + H$	$4.1 \times 10^{13}$	300 – 2500
(-3) $H + NO \rightarrow OH + N$	$2.0 \times 10^{14} \exp [-23,650/T]$	2200 – 4500

El NO se forma tanto en el frente de llama como en los gases de postllama. En motores la combustión ocurre a elevada presión y por lo tanto la zona de reacción de la llama es extremadamente delgada ( $\sim 0.1$  mm) y el tiempo de residencia dentro de esta zona es corto. También se eleva la presión dentro del cilindro durante la mayoría del proceso de

combustión, lo que significa que los gases quemados al principio de la combustión se comprimen a una mayor temperatura que la alcanzada inmediatamente después de su combustión. Por consiguiente, la formación del NO en los gases de la postllama casi siempre domina a cualquier NO producido en el frente de llama. En suma, es apropiado que la combustión y el proceso de formación de NO estén desacoplados y las concentraciones de O, O<sub>2</sub>, OH, H y N<sub>2</sub> se aproximan con sus valores de equilibrio a la presión local y a la temperatura de equilibrio.

Para introducir esta suposición de equilibrio es conveniente utilizar la notación  $R_1 = k_1^+ [O]_e [N_2]_e = k_1^- [NO]_e [N]_e$ , donde [ ]<sub>e</sub> significa concentración de equilibrio, para la velocidad de equilibrio en una sola dirección de la ecuación (4.5), se tienen definiciones similares para  $R_2 = k_2^+ [N]_e [O_2]_e = k_2^- [NO]_e [O]_e$  y para  $R_3 = k_3^+ [N]_e [OH]_e = k_3^- [NO]_e [H]_e$ . Sustituyendo lo anterior en la ecuación (4.10) se tiene:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{2R_1 \{1 - ([NO]/[NO]_e)^2\}}{1 + ([NO]/[NO]_e)R_1/(R_2 + R_3)} \quad (4.11)$$

Los valores de R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub>/(R<sub>2</sub>+R<sub>3</sub>) se muestran en la tabla 4.3. La diferencia entre R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub>/(R<sub>2</sub>+R<sub>3</sub>) indica la relativa importancia de agregar la ecuación 4.3 al mecanismo.

Tabla 4.3 Valores típicos de R<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>/R<sub>2</sub> y R<sub>1</sub>/(R<sub>2</sub>+R<sub>3</sub>) a 10 atm. y 2600 K.

$\phi$	R <sub>1</sub> gmol/cm <sup>3</sup> s	R <sub>1</sub> / R <sub>2</sub>	R <sub>1</sub> / (R <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> )
0.8	5.8 x 10 <sup>-5</sup>	1.2	0.33
1.0	2.8 x 10 <sup>-5</sup>	2.5	0.26
1.2	7.6 x 10 <sup>-6</sup>	9.1	0.14



La dependencia de la velocidad de formación del NO con la temperatura se puede demostrar considerando el valor inicial de  $d[NO]/dt$  cuando  $[NO]/[NO]_e \ll 1$ . De la ecuación 4.11:

$$\frac{d[NO]}{dt} = 2R_1 = 2k_1^+ [O]_e [N_2]_e \quad (4.12)$$

La concentración de equilibrio del átomo de oxígeno se da por:

$$[O]_e = \frac{K_{p(O)} [O_2]_e^{1/2}}{(RT)^{1/2}} \quad (4.13)$$

donde  $K_{p(O)}$  es la constante de equilibrio para la ecuación:  $\frac{1}{2} O_2 = O$  y se da por:

$$K_{p(O)} = 3.6 \times 10^{-3} \exp\left(\frac{-31090}{T}\right), \text{ atm}^{1/2} \quad (4.14)$$

La velocidad inicial de formación se puede escribir combinando las ecuaciones (4.12), (4.13) y (4.14) con  $k_1^+$  de la tabla 4.1. como:

$$\frac{d[NO]}{dt} = \frac{6 \times 10^{16}}{T^{1/2}} \exp\left(\frac{-69090}{T}\right) [O_2]_e [N_2]_e, \text{ mol/cm}^3 \cdot \text{s} \quad (4.15)$$

La dependencia de  $d[NO]/dt$  con la temperatura en el término exponencial es evidente. Temperaturas y concentraciones elevadas de oxígeno resultan en rápidas velocidades de formación del NO[13].

Las variables más importantes del motor que afectan la velocidad de formación del NO son: (a) la relación de equivalencia, ya mencionada, donde la emisión máxima de NO se presenta con  $\phi = 0.9$ ; (b) fracción de gases quemados, que son gases residuales del ciclo previo y cualquier RGE para control de los  $NO_x$ . El aumento de los gases residuales reduce las emisiones de  $NO_x$ , ya que esos gases actúan como diluyentes de

la mezcla no quemada. Sin embargo, también reducen la velocidad de combustión, lo que hace que sea muy difícil tener una combustión estable. Al recircular los gases de escape se aumenta la fracción de gases quemados. Con una recirculación de 15 a 25% se obtiene una sustancial reducción en las concentraciones de NO, los valores anteriores de RGE son los máximos que permite un MECH a cargas parciales.

El efecto primario del gas quemado diluyente de la mezcla no quemada en el proceso de formación del NO es que reduce las temperaturas de llama aumentando la capacidad calorífica de la carga del cilindro, por unidad de masa del combustible. La figura 4.2 muestra el efecto de diversos gases diluyentes agregados al flujo de admisión de un motor de un solo cilindro operado con velocidad, flujo de combustible y flujo de aire constantes[64].

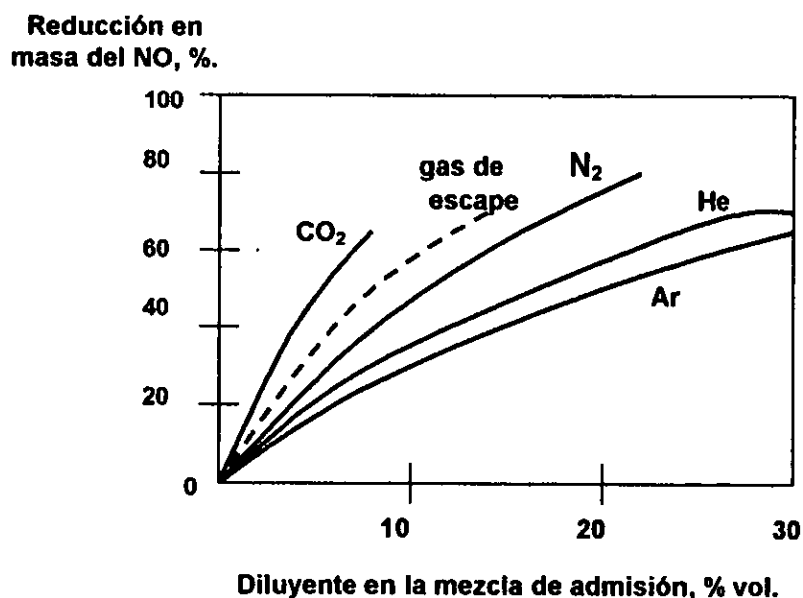


Figura 4.2 Porcentaje de reducción en masa de las emisiones de NO con varios diluyentes[64].

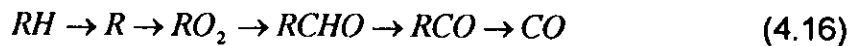
Un estudio similar[63] se realizó variando la fracción de gases quemados modificando separadamente el traslape de válvulas, la relación de compresión y la RGE. Ese estudio mostró que bajo las condiciones de operación más realistas del motor, la capacidad calorífica total de la masa diluyente de la mezcla es lo más importante, no importando si

se cambia la masa diluyente mediante la variación del cruce de válvulas, de la RGE o de la relación de compresión.

#### 4.2.2 Mecanismo de formación del monóxido de carbono.

Las emisiones de monóxido de carbono (CO) aumentan permanentemente cuando se tiene una mezcla rica en combustible y se hace crecer a la relación de equivalencia ( $\phi$ ). Para mezclas pobres, las concentraciones de CO en el escape varían poco con  $\phi$  y son del orden de  $10^{-3}$  en fracción molar. Debido a que los MECH generalmente operan con una mezcla cerca de la estequiométrica a cargas parciales y con mezcla rica en combustible a plena carga, las emisiones CO son significativas y tienen que ser controladas.

Los niveles de CO observados en el escape de un MECH son menores a los valores máximos medidos dentro de la cámara de combustión, pero son notablemente mayores a los valores de equilibrio para las condiciones de escape. Por lo tanto, el proceso que gobierna los niveles de CO en el escape se controlan cinéticamente. En el frente de llama de un "hidrocarburo – aire" premezclado, la concentración de CO aumenta rápidamente hasta un valor máximo que es más grande que el de equilibrio para combustión adiabática. La formación de CO es uno de los pasos principales de reacción en el mecanismo de combustión del hidrocarburo, el cual puede resumirse como[65]:



donde R se coloca para el radical del hidrocarburo. El CO formado de esta manera en el proceso de combustión se oxida a CO<sub>2</sub> con una velocidad menor. La reacción de oxidación principal del CO es:  $CO + OH \rightarrow CO_2 + H$ . La constante de oxidación para esta reacción es:

$$k_{CO}^+ = 6.76 \times 10^{10} \exp\left(\frac{T}{1102}\right), \text{ cm}^3/\text{gmol}.$$

Generalmente se supone que el sistema carbón – oxígeno – hidrógeno está en equilibrio para los gases de combustión en la postllama, para condiciones cercanas a la presión y temperatura picos (15 a 40 atm y 2800 K). Por lo anterior es que las concentraciones de CO de los gases quemados en la postllama inmediata se encuentran casi en equilibrio. Sin embargo, cuando los gases quemados se enfrían durante la expansión y escape, dependiendo de la temperatura y velocidad de enfriamiento, el proceso de oxidación del CO no puede permanecer equilibrado localmente.

Mientras permanecen las preguntas acerca de los detalles de la oxidación del CO, las emisiones en el escape se determinan mediante el uso de la relación de equivalencia. El grado de control alcanzado en el motor se basa en mejorar la uniformidad de la mezcla que entra y en empobrecerla. En los motores multicilíndricos, debido a que las concentraciones de CO aumentan rápidamente a medida que se enriquece la mezcla, las variaciones cilindro a cilindro de la relación de equivalencia sobre el valor promedio son importantes; una distribución irregular puede aumentar significativamente las emisiones promedio.

#### **4.2.3 Hidrocarburos no quemados**

Los hidrocarburos, o más apropiadamente emisiones orgánicas, son la consecuencia de una combustión incompleta del combustible hidrocarburo. El nivel de hidrocarburos no quemados (HC) en los gases de escape se especifica generalmente en términos de la concentración total de hidrocarburos expresada en partes por millón de átomos de carbono. mientras que las emisiones totales de HC se utilizan como un indicativo de la ineficiencia de la combustión, no es necesariamente un índice significativo de las emisiones contaminantes.

Los niveles de HC en el escape de un MECH en condiciones normales de operación se encuentran en el intervalo de 1000 a 3000 ppm. Esto corresponde del 1% al 2.5% del flujo de combustible en el motor, es decir, que la eficiencia de combustión del motor es

elevada. Las emisiones HC aumentan rápidamente cuando la mezcla es rica en combustible o cuando se deteriora la calidad de la combustión (por ejemplo con mezclas muy pobres), también debido a combustión incompleta. Cualquier HC que se escapa del proceso de combustión primario se puede quemar durante los procesos de expansión o de escape.

Existen cuatro posibles mecanismos de formación de HC para MECH:

1. Apagado de la llama cerca de las paredes de la cámara de combustión.
2. Relleno de resquicios con mezcla no quemada la cual, debido a que la llama se apaga en la entrada de tales resquicios, escapa al proceso primario de combustión.
3. Absorción de los vapores del combustible por la capa de aceite de la pared del cilindro durante la admisión y compresión, seguida por una desorción del vapor durante la expansión y escape.
4. Combustión incompleta en una parte de los ciclos operativos del motor, lo cual se presenta cuando la calidad de la combustión es pobre.

#### **4.3 Determinación de la relación de equivalencia a partir de los constituyentes del gas de escape**

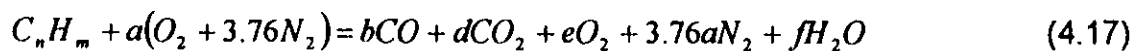
La composición del gas de escape depende de las proporciones relativas del combustible y del aire que se alimentan al motor, de la composición del combustible y de la integridad de la combustión. Esas relaciones pueden utilizarse para determinar la relación de equivalencia operativa para un motor a partir del conocimiento de la composición del gas de escape.

Una fórmula general para la composición del combustible puede representarse como  $C_nH_mO_r$ . Para combustibles convencionales a base de petróleo, el oxígeno estará ausente, mientras que se presentará para combustibles que contengan alcoholes (lo

cual no se verá en el presente trabajo). La reacción completa de combustión se puede escribir como:



El oxidante es aire ( $O_2 + 3.76N_2$ ) y los productos son  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $NO_x$ ,  $N_2$ ,  $HC$ . Generalmente las concentraciones de hidrocarburos no quemados, las de  $NO_x$  y  $H_2$  son muy pequeñas en motores de encendido por chispa y se omiten en el análisis simple de equilibrio. La combustión de reacción completa se puede escribir de la siguiente manera:



Aunque las lecturas de los gases de escape se hacen generalmente en base seca, siempre se deberá incluir la concentración del  $H_2O$  en la reacción para los cálculos. Además, como se hizo la suposición de que el combustible no contiene oxígeno, entonces el oxígeno existente en el primer miembro de la ecuación química es el que acompaña al  $N_2$  existente en el aire. Por lo tanto, las únicas incógnitas en la ecuación (4.17) serán  $f$ ,  $n$  y  $m$ , las cuales se resuelven haciendo el balance correspondiente.

Una vez que se ha calculado la ecuación química (4.17), puede obtenerse el gasto volumétrico de aire aproximado a partir de la relación  $(A/C)$ , si se conoce el gasto másico de combustible, el cual puede medirse directamente durante las pruebas.

$$Q_a = \frac{(A/C)m_c}{\rho_a} \quad (4.18)$$

#### 4.4 Entalpía de formación

La entalpía de formación se define como el cambio de entalpía que ocurre cuando un compuesto químico se forma isotérmicamente a partir de sus elementos estables a presión constante. De manera simbólica:

$$\Delta h_f \equiv h_{\text{compuesto}} - \sum_i (v_i h_i)_{\text{elem. estables}} \quad (4.19)$$

donde  $v_i$  representa la fracción molar para el elemento dado.

La entalpía de formación se determina mediante mediciones de laboratorio o bien a través de los métodos de la termodinámica clásica, los cuales emplean datos electroscópicos de las especies de interés. Las propiedades a presión unitaria (1 atm) se simbolizan mediante el superíndice "0". Si se forma un compuesto a partir de sus elementos estables se libera energía y el valor  $\Delta h_f^0$  es negativo (por ejemplo, cuando reaccionan  $H_2(g)$  y  $O_2(g)$  en un sistema de flujo estacionario a  $25^\circ C$  se necesita eliminar  $-241\ 820\ KJ/Kgmol$  de agua gaseosa para mantener la temperatura constante). Si la ecuación (4.19) se reacomoda, entonces, en el estado de referencia estándar:

$$h_{\text{compuesto, ref}} = \Delta h_{f, 298}^0 + \sum_i (v_i h_i)_{\text{elem estables, ref}} \quad (4.20)$$

Esta ecuación relaciona la entalpía de un compuesto con su entalpía de formación y la entalpía de los elementos a partir de los cuales se forma. Por convención se asigna el valor cero a la entalpía de todos los elementos estables en el estado de referencia estándar. Para calcular la entalpía de una sustancia pura a una temperatura especificada (gas ideal) se tiene la siguiente expresión.

$$h_{i,T} = \Delta h_{f, 298, i}^0 + (h_T - h_{298})_i \quad (4.21)$$

$h_T$  es la entalpía a la temperatura especificada y  $h_{298}$  es la entalpía a la temperatura de referencia.

#### 4.5 Temperatura de combustión adiabática

En ausencia de efectos de trabajo, de cualquier cambio apreciable de la energía cinética de la corriente de flujo y de pérdidas de calor hacia los alrededores (ideal), en el límite

de la operación adiabática del reactor ocurrirá el máximo ascenso de temperatura, a la que se le conoce con el nombre de temperatura de combustión adiabática de la mezcla reactiva. El balance de energía para una mezcla reactiva en flujo estacionario y en condiciones adiabáticas es:

$$\sum_{prod} N_i (\Delta h_{f,298}^0 + h_T - h_{298})_i = \sum_{reac} N_i (\Delta h_{f,298}^0 + h_T - h_{298})_i \quad (4.22)$$

El lado derecho de la ecuación se evalúa de forma directa si se conocen la temperatura y composición iniciales de los reactivos, lo que ocurre casi siempre. Para obtener el ascenso máximo de temperatura de los productos, la reacción debe ser completa, por lo que se conocen los valores  $N_i$  de los productos a partir de la química de la reacción.  $\Delta h_f^0$  y  $h_{298}$  se conocen de tablas. Visto lo anterior se concluye que las únicas incógnitas son los valores de  $h_T$  para cada uno de los productos a la temperatura de combustión adiabática desconocida. En suma, la solución de esta ecuación se obtiene mediante iteración.

#### 4.6 Rendimiento volumétrico

El rendimiento volumétrico es una medición de la efectividad de los procesos de admisión y escape y es un parámetro muy importante en cuanto a la cantidad de energía que entrega el motor. Aunque los motores de encendido por chispa aspiran una mezcla combustible-aire es conveniente, pero arbitrario, definir al rendimiento volumétrico como:

$$\eta_v = \frac{\text{Masa de aire aspirada por ciclo por cilindro}}{\text{Masa de aire para ocupar el volumen barrido por el cilindro a } p_{amb} \text{ y } T_{amb}} \quad (4.23)$$

La eficiencia volumétrica también se ve afectada debido a que en la práctica los procesos de admisión y escape no ocurren a la misma presión. Los factores que afectan al rendimiento volumétrico pueden clasificarse de la siguiente manera:



- Condiciones operativas esenciales: Régimen de giro, grado de admisión.
- Condiciones operativas ambientales: Presión exterior (despreciable), Temperatura exterior, humedad (despreciable).
- Reglajes: relación combustible-aire, temperatura del agua.
- Otros: Vaporización del combustible.

En el caso del presente trabajo es de suma importancia el efecto que tiene la relación combustible – aire sobre el rendimiento volumétrico debido a que se modificará sustancialmente esta relación con la modificación del contenido de oxígeno en el aire de combustión.

Por todos los puntos expuestos a lo largo de este capítulo, se puede observar que el proceso de combustión es bastante complejo y que cualquier modificación que se haga intentando reducir alguna de las emisiones primarias afecta directa o indirectamente la emisión de alguna de las otras. Por lo tanto, lo que se busca es tener un punto de equilibrio.

#### 4.7 Recirculación de gases de escape

La masa de la carga atrapada dentro del cilindro ( $m_c$ ) es la masa inducida por ciclo ( $m_i$ ), más la masa residual ( $m_r$ ) del ciclo previo. La fracción residual ( $x_r$ ) es:

$$x_r = \frac{m_r}{m_c} \quad (4.24)$$

Las fracciones residuales normales en MECH se encuentran en el intervalo de 20% con carga ligera y 7% a plena carga. Si la mezcla inducida es aire y combustible, entonces la fracción de gas quemado ( $x_b$ ) en la mezcla no quemada durante la compresión es igual a la fracción residual.

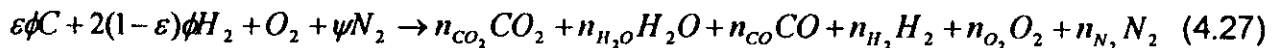
El porcentaje de recirculación de gas de escape (%RGE) se define como el porcentaje de la mezcla de admisión total que se recicla en el escape.

$$RGE(\%) = \left( \frac{m_{RGE}}{m_i} \right) * 100 \quad (4.25)$$

donde  $m_{RGE}$  es el gas de escape reciclado, entonces la fracción de gas quemado en la mezcla fresca es:

$$x_b = \frac{m_{RGE} + m_r}{m_c} = \left( \frac{RGE}{100} \right) (1 - x_r) + x_r \quad (4.26)$$

Se puede reciclar hasta un 30% de gas de escape y  $x_b$  puede llegar hasta un valor de 30% o 40%. La composición de la fracción de gas quemado en la mezcla no quemada se puede calcular como sigue: La ecuación de combustión para un hidrocarburo de relación molar promedio H/C = y, se puede escribir por mol de  $O_2$  como sigue:



donde  $\psi$  es la relación molar N/O (3.76 para el aire).

$$\varepsilon = \frac{4}{4 + y}$$

y = relación molar H/C del combustible

$\phi$  = relación de equivalencia

$n_i$  = moles de la especie i por mol de  $O_2$

$n_i$  se determina utilizando las siguientes suposiciones[13]:

- Para mezclas pobres y estequiométricas, CO y H<sub>2</sub> se pueden despreciar.
- Para mezclas ricas, el O<sub>2</sub> se puede despreciar.

El n<sub>i</sub> obtenido del balance de elementos y de las suposiciones anteriores se muestra en la tabla 4.4:

**Tabla 4.4 Composición del gas quemado[13].**

Especies	n <sub>i</sub> moles/mol. de O <sub>2</sub> .	
	$\phi \leq 1$	$\phi > 1$
CO <sub>2</sub>	$\epsilon\phi$	$\epsilon\phi - c$
H <sub>2</sub> O	$2(1-\epsilon)\phi$	$2(1-\epsilon)\phi + c$
CO	0	c
H <sub>2</sub>	0	$2(\phi - 1) - c$
O <sub>2</sub>	$1 - \phi$	0
N <sub>2</sub>	$\psi$	$\psi$
sum: n <sub>b</sub>	$(1-\epsilon)\phi + 1 + \psi$	$(2-\epsilon)\phi + \psi$

Para mezclas ricas se puede suponer que la reacción del vapor de agua (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>=CO+H<sub>2</sub>O) está en equilibrio con la constante de equilibrio K(T):

$$K(T) = \frac{n_{H_2O} n_{CO}}{n_{CO_2} n_{H_2}} \quad (4.28)$$

K se puede considerar como una constante en el intervalo de operación normal del motor e igual a 3.5. El valor de c se obtiene resolviendo la ecuación cuadrática:

$$(K - 1)c^2 - \{K[2(\phi - 1) + \epsilon\phi] + 2(1 - \epsilon\phi)\} + 2K\epsilon\phi(\phi - 1) = 0 \quad (4.29)$$

Ahora considere la mezcla no quemada. El número de moles de combustible por mol de O<sub>2</sub> en la mezcla depende de la masa molecular del combustible, M<sub>f</sub>. Si la fórmula molecular promedio del combustible es (CH<sub>y</sub>)<sub>α</sub>, entonces M<sub>f</sub> = α(12 + y). La mezcla fresca aire – combustible (aún sin diluir con RGE o residuales) es:

$$\frac{4}{M_f}(1+2\varepsilon)\phi(CH_y)_a + O_2 + \psi N_2$$

La mezcla no quemada (aire, combustible y la fracción de gases quemados), por mol de  $O_2$  en la mezcla, se puede escribir:

$$(1-x_b) \left[ \frac{4}{M_f}(1+2\varepsilon)\phi(CH_y)_a + O_2 + \psi N_2 \right] + x_b(n_{CO_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{H_2} + n_{O_2} + n_{N_2})$$

El número de moles de cada especie en la mezcla no quemada, por mol de  $O_2$ , se resume en la tabla 4.5. La fracción molar de cada especie se obtiene dividiendo por el número total de moles de la mezcla no quemada  $n_u$ ,

$$n_u = (1-x_b) \left[ \frac{4(1+2\varepsilon)\phi}{M_f} + 1 + \psi \right] + x_b n_b \quad (4.30)$$

donde  $n_b$  se muestra en la tabla 4.4.

Si, como ya se mencionó, la velocidad de formación del NO aumenta con el incremento de la temperatura de los gases en la postllama, entonces, ¿por qué aquí se propone aumentar el contenido de oxígeno del aire que se mezcla con el combustible, si con ello se aumenta la temperatura de combustión dentro del cilindro?. Para responder a lo anterior, debe recordarse que el uso de algún gas diluyente reduce la temperatura máxima en el cilindro. Además, el utilizar la RGE para controlar las emisiones de NO a cargas parciales, presenta el inconveniente de que se reduce la eficiencia de la combustión, aumentando las emisiones HC y CO[13].

En suma, se puede suponer que si se utiliza aire enriquecido en oxígeno junto con la RGE en la mezcla que entra al cilindro, la temperatura se mantendrá inalterada, mejorando así la eficiencia de quemado del combustible y reduciéndose su consumo.

**Tabla 4.5 Composición de la mezcla no quemada[13].**

Especies	$n_i$ moles/mol de $O_2$	
	$\phi \leq 1$	$\phi > 1$
Combustible	$4(1-x_b)(1+2\varepsilon)\phi / M_f$	
$CO_2$	$x_b\varepsilon\phi$	$x_b(\varepsilon\phi-\chi)$
$H_2O$	$2x_b(1-c)\phi$	$x_b[2(1-c\phi)+c]$
$CO$	0	$x_b c$
$H_2$	0	$x_b[2(\phi-1)-c]$
$O_2$	$1-x_b\phi$	$1-x_b$
$N_2$	$\psi$	$\psi$
suma	$n_u$	$n_u$

Por lo anterior resulta importante contar con algún sistema portátil de enriquecimiento de aire con oxígeno, el cual pueda adaptarse al vehículo de interés. Es aquí donde entra el interés del presente trabajo en las membranas selectivas hechas a base de polímero.

---

# CAPÍTULO

# 5

---

## DESARROLLO EXPERIMENTAL Y CONCLUSIONES

En los capítulos anteriores se hizo una descripción de las membranas que pueden ser utilizadas en la separación de oxígeno y nitrógeno, y también se explicó el beneficio de tener una combustión con aire que contenga un porcentaje de oxígeno mayor al atmosférico.

En trabajos anteriores desarrollados en el Departamento de Termoenergía de la UNAM se han realizado pruebas a motores enriqueciendo el aire de combustión y sus resultados son alentadores[7], ahora se verá cuál es el área requerida por una membrana para proporcionar aire enriquecido, conocidos  $Q$ ,  $\Delta p$ ,  $I$  y  $P$ .

Para lo anterior se realizaron pruebas a dos motores montados sobre bancos de ensayo, tomando como modelo el método de "18 pasos", que se utiliza normalmente en la medición de emisiones  $\text{NO}_x$ [13]. La razón de utilizar este método es que se tienen pequeñas variaciones de carga en el motor, con lo que se simula el tránsito cotidiano de un vehículo, y las emisiones que se miden son las que se emiten bajo este tipo de condiciones.

## 5.1 Prueba en un motor VW

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

La primer prueba se realizó en el Laboratorio de Control de Emisiones de la Facultad de Ingeniería de la UNAM durante el desarrollo del proyecto de la referencia [7], con un motor VW de 4 cilindros, cuyos datos técnicos se muestran en la tabla 5.1. Este motor se acopló a un dinamómetro hidráulico marca Clayton con el cual se puede aplicar un torque de hasta 19,999 N-m, con una incertidumbre del 0.015% en la lectura. La medición de las emisiones en el escape se realizó con un analizador "AVL DiGas 4000".

**Tabla 5.1. Especificaciones del motor VW utilizado en la primer prueba.**

MARCA:	Volkswagen
NÚMERO DE CILINDROS:	4
CARRERA mm:	69
DIÁMETRO mm:	85.5
DESPLAZAMIENTO Lt.-cc	1.6 - 1584
POTENCIA KW (según DIN 70020):	34 @ 4000 r.p.m.
RELACIÓN DE COMPRESIÓN:	6.6 : 1

Las lecturas obtenidas[7] mediante el método de 18 pasos para este motor se muestran en la tabla 5.2, donde figuran el gasto de combustible, medido mediante el método gravimétrico, y las emisiones NO<sub>x</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, HC, O<sub>2</sub>.

Los datos que proporciona la tabla 5.2 se utilizan para calcular la relación aire – combustible en el motor. Una vez conocida esta relación se puede calcular el caudal de aire teórico que entra al motor en cada modo de la prueba, con lo que posteriormente se podrá calcular el área teórica requerida por una membrana para enriquecer de oxígeno al aire. El caudal de aire se calcula de las ecuaciones de equilibrio comentadas en el capítulo 4, no se toma en cuenta a los hidrocarburos no quemados debido a que sus concentraciones están en partes por millón y por lo tanto son despreciables para el cálculo que se realizará en particular.

**Tabla 5.2 Resultados de la prueba realizada a un motor de VW sedán de 1.6lts[7].**

MODO	TORQUE	RÉGIMEN	POTENCIA	GASTO DE COMBUSTIBLE	TEMPERATURA DEL ACEITE	NO <sub>x</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	HC	O <sub>2</sub>
	N.m	r.p.m.	KW	Kg/h	°C	ppm	%vol.	%vol.	%vol.	%vol.
1	0.0	799	0.00	1.63	96	3	4.3	5.13	0.0217	10.80
2	7.7	1986	1.6	2.48	98	44	6.8	2.13	0.0048	9.80
3	16.4	1919	3.29	2.72	101	74	6.6	2.14	0.0049	9.70
4	7.7	2086	1.68	2.48	104	43	6.5	2.10	0.0050	9.80
5	3.3	2088	0.72	2.18	100	31	7.0	1.80	0.0050	10.00
6	7.5	1914	1.5	2.27	98	40	6.5	2.04	0.0053	9.50
7	27.3	2015	5.76	3.27	100	131	6.6	1.37	0.0041	10.40
8	7.6	2073	1.65	2.32	105	39	6.3	2.40	0.0054	9.80
9	0.0	803	0.00	1.63	100	4	4.5	5.92	0.0244	9.80
10	1.1	810	0.09	1.91	97	6	4.4	5.56	0.0220	10.70
11	7.5	2050	1.61	2.18	98	46	6.8	2.22	0.0050	9.80
12	16.5	1998	3.45	2.72	100	77	6.7	2.12	0.0051	9.70
13	7.6	1973	1.57	2.27	101	40	6.5	2.10	0.0053	9.80
14	3.0	1977	0.62	2.18	104	35	7.1	1.98	0.0054	10.20
15	7.4	2050	1.59	2.47	100	42	6.5	2.00	0.0052	9.60
16	27.3	1962	5.61	3.27	99	140	6.5	1.35	0.0040	10.40
17	7.5	2010	1.58	2.30	105	40	6.0	2.45	0.0055	9.70
18	0.0	805	0.00	0.54	99	4	4.5	6.00	0.0262	10.70

En la tabla 5.3 se muestran los resultados del cálculo de la relación aire – combustible y del gasto de aire a partir de las emisiones medidas en el escape del motor.

**Tabla 5.3. Cálculo del caudal de aire y de la relación (A/C)**

Régimen de giro r.p.m.	Consumo de combustible Kg/h	(A/C) <sub>real</sub>	Gasto de Aire	
		Kg <sub>c</sub> /Kg <sub>c</sub>	cm <sup>3</sup> /s	m <sup>3</sup> /s
799	1.63	15.5	7703.69	0.0077
1986	2.48	16.36	12371.27	0.0124
1919	2.72	16.52	13701.19	0.0137
2086	2.48	16.75	12666.19	0.0127
2088	2.18	16.69	11094.11	0.0111
1914	2.27	16.68	11545.20	0.0115
2015	3.27	18.08	18027.09	0.0180
2073	2.32	16.55	11707.53	0.0117
803	1.63	14.02	6968.11	0.0070
810	1.91	14.83	8636.82	0.0086
2050	2.18	16.23	10788.34	0.0108
1998	2.72	16.44	13634.84	0.0136
1973	2.27	16.75	11593.65	0.0116
1977	2.18	16.42	10914.63	0.0109
2050	2.47	16.79	12645.24	0.0126
1962	3.27	18.25	18196.59	0.0182
2010	2.3	16.77	11760.89	0.0118
805	0.54	14.23	2343.03	0.0023



Este gasto de aire es el que se requiere teóricamente, para realizar una combustión con las características de la tabla 5.2, y es, por lo tanto, el que debe proporcionar la membrana. Se utilizará para los cálculos en este capítulo, únicamente el valor mayor del gasto volumétrico de aire, para evitar ser repetitivos en los cálculos.

De lo observado en las ecuaciones de equilibrio, es claro que al aumentar la concentración de oxígeno en el aire de combustión se aumenta la temperatura dentro del cilindro, por lo que para controlar este comportamiento, se propone una recirculación de 20% de gases de escape, con lo que el caudal crítico que entregará la membrana se reduce también 20%, es decir,  $Q_{tot} = 14577.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

No se puede calcular el área teórica de una membrana si antes no se elige un material adecuado, por lo que de la *tabla 3.3* es fácil elegir a la membrana hecha a base de Poli{1-(trimetilsilil)-1-propino} que tiene un tratamiento con flúor y presenta una permeabilidad al oxígeno de 1963 barrers y al nitrógeno de 413 barrers; por lo que su selectividad es de 4.753. Este tipo de membranas se fabrican comercialmente con espesores de entre 400 y 800 Armstrongs ( $1A=10^{-10} \text{ m}$ )[32], en el presente trabajo se considera un espesor de membrana de 400 A, dado que se desea tener la menor área posible, es decir un dispositivo pequeño en su totalidad.

La diferencia de presiones en ambas caras de la membrana se propone, considerando que la presión aguas arriba de la membrana es la presión atmosférica a la altura de la Ciudad de México, ~58.2 cmHg, y que aguas abajo se tiene el vacío generado por la aspiración de los cilindros. El dato del vacío generado dentro del cilindro de un MECH no es fácilmente cuantificable, debido a que depende de diversos factores tales como del número de Mach, ( $M_a$ ) y del área efectiva del flujo en la válvula (que es diferente al área geométrica por el efecto de "Vena contracta"), entre otros.

En este trabajo se propone realizar los cálculos para diferentes intervalos de presión,  $\Delta p$ ; los cuales llegan hasta 0.5 del valor de la presión atmosférica a la altura de la ciudad de México, debe subrayarse que estos valores de caídas de presión son propuestos y que

no se está considerando actualmente el efecto que pudiera tener la configuración de la membrana sobre el trabajo de bombeo del motor.

A partir del intervalo de presiones y después de calcular los flujos de permeación de cada componente, entonces ya puede calcularse el área mínima requerida por la membrana de polímero para separar oxígeno y nitrógeno del aire atmosférico.

El grado de enriquecimiento que puede alcanzarse con una membrana de estas características se obtiene a partir de la ecuación (2.53), considerando que de las características de la membrana se tiene  $\alpha = P_{O_2}/P_{N_2} = 4.75$ , la relación de presiones promedio es:  $\gamma = p_1/p_0$ , con esos datos y conociendo que la concentración inicial del oxígeno en el aire es 0.21, se calcula  $\beta$ . Finalmente el grado de enriquecimiento que puede obtenerse con una membrana de estas características y bajo las condiciones de funcionamiento especificadas es  $Y_{O_2}$ . Los resultados se muestran en la tabla 5.4:

**Tabla 5.4 Concentración de oxígeno aguas abajo de la membrana**

Vacío cmHg	$\gamma$ $p_1/p_0$	$\beta$	Concentración de O <sub>2</sub> aguas abajo $Y_{O_2}$
52.4	0.9	5.2	0.2288
46.6	0.8	4.8	0.2463
40.8	0.7	4.4	0.2689
35.0	0.6	4.0	0.2954
29.2	0.5	3.7	0.3266

En base a la relación de presiones que pueda obtenerse aguas arriba y aguas abajo de la membrana, aumenta la concentración de oxígeno en el aire. Tal porcentaje de aumento en la concentración de oxígeno, puede conducir a un ahorro en el consumo de combustible y disminución de contaminantes para un mismo motor, Barrios y Villaseñor[7]. Aunque, se tendrá irremediabilmente un aumento en la temperatura de la cámara de combustión y un efecto sobre el trabajo de bombeo del motor.

El cálculo del área necesaria para que una membrana proporcione cada uno de los enriquecimientos antes mencionados inicia con las ecuaciones (2.52) y (2.53), las cuales toman en cuenta la ley de Dalton de las presiones parciales. Todos los cálculos se resumen en la tabla 5.5, pero para mayor claridad, se muestra el procedimiento a partir de la primera serie de datos.

Las fracciones molares del aire en condiciones atmosféricas son (aprox.):  $X_{O_2}=0.21$  y  $X_{N_2}=0.79$ . De la tabla 5.4, el primer intervalo de presiones es  $\Delta p= 5.8$  cmHg, es decir,  $p_{vac}=52.4$  cmHg. y las fracciones molares del aire enriquecido son:  $Y_{O_2}=0.2268$  y  $Y_{N_2}=0.7732$ . Utilizando las ecuaciones (2.48) y (2.49) se obtiene:

$$q_{O_2} = \frac{Q_{O_2}}{A} = \frac{P_{O_2}}{l} (p_0 X_{O_2} - p_1 Y_{O_2}) \quad (2.48)$$

$$q_{N_2} = \frac{Q_{N_2}}{A} = \frac{P_{N_2}}{l} (p_0 X_{N_2} - p_1 Y_{N_2}) \quad (2.49)$$

sustituyendo valores se tiene:

$$q_{O_2} = \left[ \frac{1963 \times 10^{-10}}{400 \times 10^{-8}} \right] [(58.2 \times 0.21) - (52.4 \times 0.2268)] = 0.0166 \quad [\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})]$$

$$q_{N_2} = \left[ \frac{413 \times 10^{-10}}{400 \times 10^{-8}} \right] [(58.2 \times 0.79) - (52.4 \times 0.7732)] = 0.0564 \quad [\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \text{ s})]$$

Finalmente el caudal que pasará por la membrana es  $14577.3$   $[\text{cm}^3/\text{s}]$ , pero los caudales respectivos de oxígeno y nitrógeno son:  $Q_{O_2}=14577.3 \times 0.2268=3306.06$   $[\text{cm}^3/\text{s}]$ ,  $Q_{N_2}=14577 \times 0.7732=11270.94$   $[\text{cm}^3/\text{s}]$ . Además  $q = Q/A$ , por lo que al despejar **A** se tiene:

$$A = \frac{Q_{O_2}}{q_{O_2}} = \frac{Q_{N_2}}{q_{N_2}}$$

y sustituyendo valores:

$$A = \frac{3306.06}{0.0166} = \frac{11270.94}{0.0564} = 199505.3[\text{cm}^2] = 20.0[\text{m}^2]$$

Que es el área que requiere una membrana de las características ya mencionadas para dar el enriquecimiento deseado.

**Tabla 5.5 Área teórica requerida por la membrana en estudio para diferentes  $\Delta p$ .**

$Y_{O_2}$	$\Delta p$ cmHg	Vacío cmHg	Caudal máx. cm <sup>3</sup> /s	$Q_{O_2}$	$q_{O_2}$	Area de la Membrana cm <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
0.2268	5.8	52.4	14577.3	3306.13	0.0166	199505.3	20.0
0.2463	11.6	46.6	14577.3	3590.4	0.0365	98279.6	9.8
0.2689	17.4	40.8	14577.3	3919.8	0.0614	63854.6	6.4
0.2954	23.2	35	14577.3	4306.13	0.0924	46599.0	4.7
0.3266	29	29.2	14577.3	4760.95	0.1318	36128.0	3.6

A continuación se analiza el caso de un motor que consta de ocho cilindros.

## 5.2 Prueba con el motor Ford de ocho cilindros

La segunda prueba se realizó en el Laboratorio de Máquinas Térmicas de la Facultad de Ingeniería de la UNAM, con un motor Ford de ocho cilindros, cuyas características se muestran en la tabla 5.6. Este motor se encuentra acoplado a un dinamómetro hidráulico de la marca Heenan & Froude modelo D.P.X.4, con el cual se puede aplicar un par de hasta 315 N-m. La medición de las emisiones en el escape se realizó con un analizador infrarrojo de la marca CAL. De nueva cuenta se intentó utilizar el método de 18 modos, pero las características del dinamómetro no permitieron la aplicación de pares muy pequeños, así que se trabajó con los mínimos permitidos por él.

**Tabla 5.6 Especificaciones del motor Ford utilizado en la segunda prueba.**

MARCA:	FORD
NÚMERO DE CILINDROS	8 EN V
CARRERA mm:	76.2
DIÁMETRO mm:	101.6
DESPLAZAMIENTO lt - cc	5.0 - 4942
POTENCIA KW:	97 @ 3600 r.p.m.
RELACIÓN DE COMPRESIÓN:	8.4:1

Las lecturas obtenidas mediante el método de 18 pasos para este motor se muestran en la tabla 5.7. El gasto de combustible se determinó utilizando el método volumétrico, y el motor se carburó cerca de las condiciones estequiométricas.

Los datos de la tabla 5.7 sirven para calcular la relación  $(A/C)_{real}$  y el gasto máximo de aire que entra al motor, con lo que se podrá calcular el área mínima requerida por una membrana para enriquecer de oxígeno al aire. Puede destacarse de esta tabla que, como era de esperarse, se incrementó el consumo de combustible y como consecuencia también se incrementó el consumo de aire, comparando con el motor de cuatro tiempos.

Como ya se explicó, se aplicó un par mayor al que se sugiere para el método de 18 modos, pero se mantuvo el intervalo de valores para el régimen de giro, el cual era de  $2000 \pm 100$  r.p.m.

**Tabla 5.7 Lecturas tomadas al motor Ford 8 cilindros.**

Modo	Par	Velocidad	Potencia	Gasto de combustible	CO <sub>2</sub>	CO	O <sub>2</sub>
	N-m	r.p.m.	KW	Kg/h	%vol	%vol	%vol
1	8.8	1100	1.01	2.03	8.0	2.62	2.90
2	29.5	1970	6.09	4.04	9.6	0.40	3.50
3	47.0	2020	9.94	4.75	9.4	0.20	3.70
4	30.1	1950	6.15	4.09	9.7	0.10	2.90
5	21.0	1950	4.29	4.02	10.8	0.22	1.10
6	30.3	1990	6.31	4.10	10.5	0.12	1.80
7	76.6	2080	16.68	4.87	10.8	0.30	2.10
8	30.1	1980	6.24	4.03	10.4	0.60	0.60
9	7.5	1080	0.85	2.14	6.1	5.40	1.50
1	7.5	1060	0.84	2.17	5.7	5.30	2.10
2	30.3	2000	6.35	3.81	10.3	0.15	1.10
3	47.0	2040	10.04	4.22	10.2	0.00	1.40
4	30.3	2050	6.50	4.14	10.4	0.14	1.30
5	22.3	2060	4.81	4.13	10.1	0.15	1.50
6	30.8	2040	6.57	4.09	10.3	0.12	1.30
7	76.0	1980	15.76	4.98	9.9	0.00	2.10
8	29.5	2010	6.21	4.04	9.8	0.22	1.40
9	8.2	1060	0.91	2.20	6.4	5.25	2.10

En la tabla 5.8 se muestran los resultados del cálculo de  $(A/C)_{real}$  y del caudal de aire.

**Tabla 5.8 Cálculo de la relación  $(A/C)_{real}$  y del gasto de aire.**

Velocidad r.p.m	Gasto de combust. Kg/h	$(A/C)_{real}$	Caudal de aire	
			cm <sup>3</sup> /s	m <sup>3</sup> /s
1100	2.03	18.61	11541.51	0.0115
1970	4.04	20.00	24636.17	0.0246
2020	4.75	20.58	29801.61	0.0298
1950	4.09	20.05	25006.75	0.0250
1950	4.02	18.16	22272.97	0.0223
1990	4.10	18.78	23483.19	0.0235
2080	4.87	18.38	27292.48	0.0273
1980	4.03	17.95	22036.50	0.0220
1080	2.14	16.87	11009.48	0.0110
1060	2.17	17.47	11567.34	0.0116
2000	3.81	18.71	21717.87	0.0217
2040	4.22	19.09	24568.78	0.0246
2050	4.14	18.69	23587.77	0.0236
2060	4.13	19.04	23945.24	0.0239
2040	4.09	18.81	23456.29	0.0235
1980	4.98	19.65	29844.24	0.0298
2010	4.04	19.22	23671.51	0.0237
1060	2.20	16.93	11355.55	0.0114

Para el cálculo del enriquecimiento se elige nuevamente la membrana hecha a base de Poli{1-(trimetilsilil)-1-propino} que se describió antes en este mismo capítulo. La diferencia de presiones en ambas caras de la membrana se puede conocer haciendo las mismas consideraciones que para el motor de cuatro cilindros. Además, otra vez los cálculos se realizan únicamente para el valor máximo del gasto de aire de la tabla 5.8, cerca de las 2000 r.p.m.

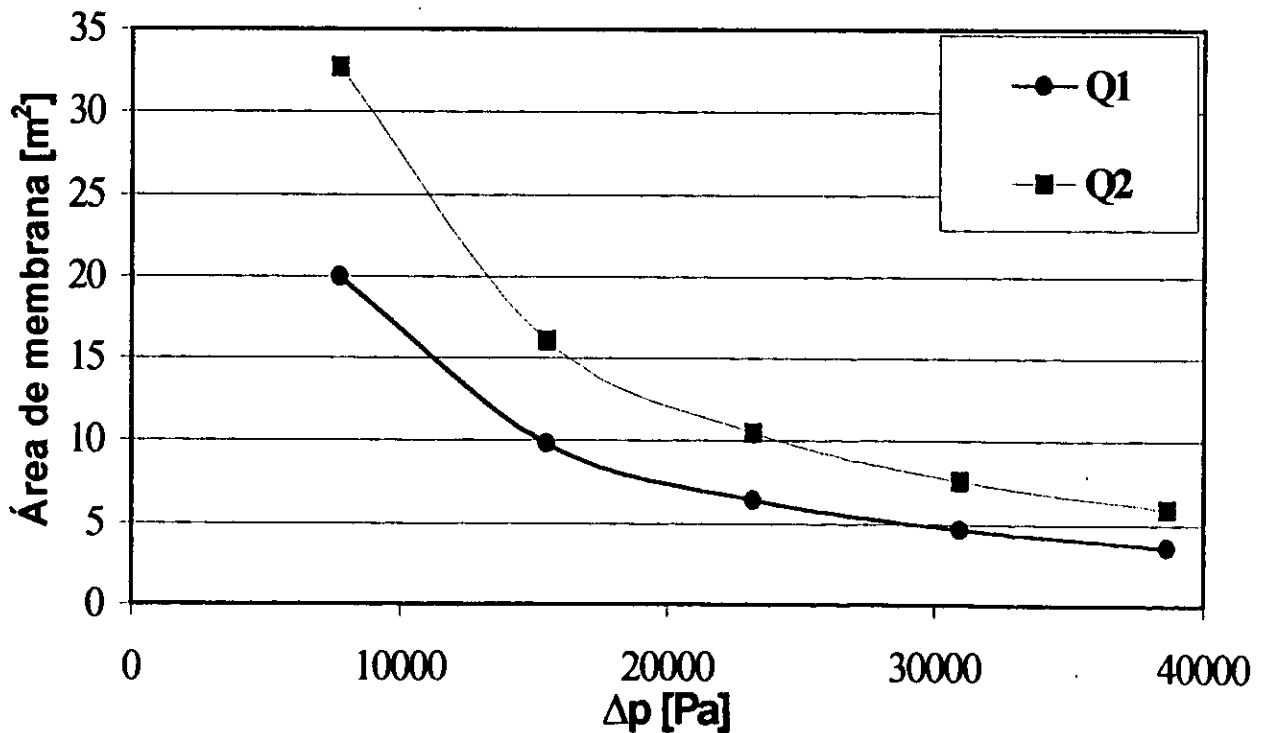
La cantidad de enriquecimiento que puede alcanzarse es la misma que se encuentra en la tabla 5.4, ya que la concentración aguas abajo de la membrana depende principalmente de la relación de presiones. Claro que el enriquecimiento obtenido es para valores fijos de vacío en el múltiple de admisión, pero debido a las características de cada motor, no se generará el mismo vacío en uno que en otro, por lo que es de esperarse que, por ejemplo, en el motor de ocho cilindros se genere un mayor vacío en el múltiple de admisión que en el motor de cuatro cilindros, por lo que realmente en un motor de ocho cilindros se obtiene un enriquecimiento en oxígeno mayor aguas abajo de la membrana. En la tabla 5.9 se muestran los valores del área de la membrana que

pueden obtenerse para los nuevos valores del gasto volumétrico de aire, considerando de nueva cuenta que se tiene una RGE del 20%.

**Tabla 5.9 Área teórica requerida por la membrana en estudio para diferentes  $\Delta p$ .**

$Y_{O_2}$	$\Delta p$ cmHg	Vacio cmHg	Caudal máx. cm <sup>3</sup> /s	$Q_{O_2}$	$q_{O_2}$	Área de la Membrana cm <sup>2</sup>	m <sup>2</sup>
0.2268	5.8	52.4	23875.4	5414.9	0.0166	326759.4	32.7
0.2463	11.6	46.6	23875.4	5880.5	0.0365	160967.0	16.1
0.2689	17.4	40.8	23875.4	6420.1	0.0614	104584.1	10.5
0.2954	23.2	35	23875.4	7052.8	0.0924	76322.1	7.6
0.3266	29	29.2	23875.4	7797.7	0.1318	59172.1	5.9

A partir de los resultados obtenidos en las tablas 5.5 y 5.9 se puede observar que las variables de mayor efecto sobre el enriquecimiento que se obtiene en una membrana, aparte de la permeabilidad, son el caudal de oxígeno y principalmente la diferencia de presiones aguas arriba y aguas abajo de la membrana. Lo anterior se muestra con mayor claridad en la figura 5.1.



**Figura 5.1. Área de la membrana en función del intervalo de presiones aguas arriba y aguas abajo de la membrana, para dos diferentes caudales  $Q_2 > Q_1$ .**

Los resultados encontrados a lo largo de este análisis muestran que cuando se aumenta el intervalo de presiones aguas arriba y aguas abajo de la membrana se reduce su área mínima requerida. Cuando el gasto de aire a través de la membrana aumenta,  $Q_2$  en el caso de la figura 5.1, entonces se tiene que aumentar el área de membrana para mantener el mismo grado de enriquecimiento que con el caudal  $Q_1$ . Lo anterior también puede observarse en la figura 5.2. Además este comportamiento es general, ya que al aumentar el caudal a través de la membrana, ésta tiene una menor capacidad de enriquecer al aire con oxígeno, por lo que requiere de un aumento en su sección transversal. Por otra parte, también se observa que el aumento del intervalo de presiones aguas arriba y aguas abajo de la membrana es muy importante en el control del aumento desmedido de su área, con la única restricción de la resistencia del polímero a partir del cual se haya construido ésta, ecuación (3.1).

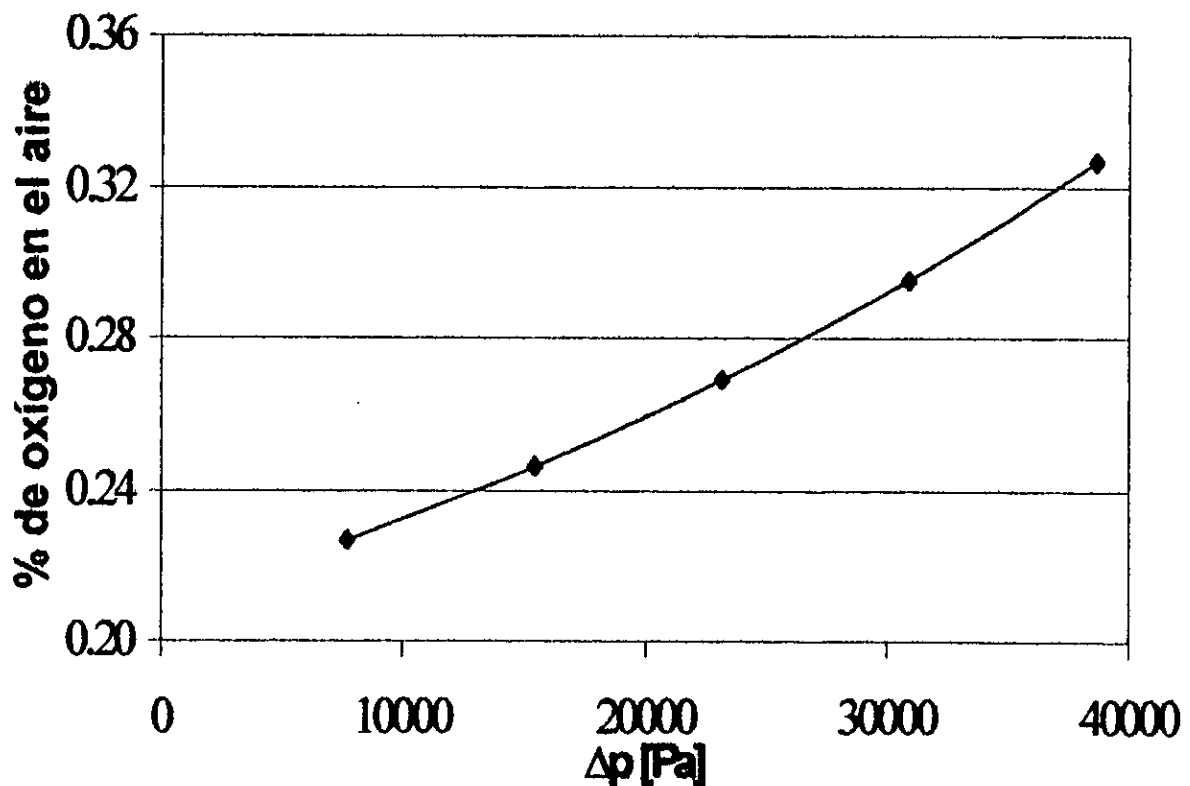
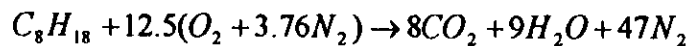


Figura 5.2 Porcentaje de oxígeno en el aire en función del intervalo de presiones  $\Delta p$  para ambos caudales,  $Q_1$  y  $Q_2$ .



### 5.3 Análisis de los efectos de enriquecimiento

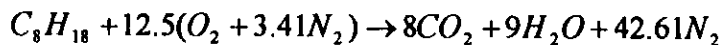
Al inicio del capítulo se mencionó que el aumento en la concentración de oxígeno dentro de la cámara de combustión ocasiona que las temperaturas pico también aumenten. A continuación se demuestra lo anterior haciendo un análisis de la temperatura de combustión adiabática, a partir de la ecuación estequiométrica del octano con aire normal.



El valor iterado para la temperatura de combustión adiabática con aire es:

$$T \approx 2409.3K$$

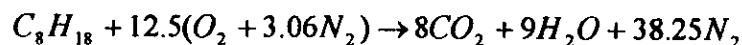
Considerando un aire con una concentración de oxígeno de 22.68%, que fue la calculada para el primer  $\Delta p$  propuesto, la ecuación estequiométrica para el octano es la siguiente:



y la temperatura de combustión adiabática es:

$$T \approx 2533.69K$$

Finalmente, para el enriquecimiento a 24.63% se tiene que:



La correspondiente temperatura de combustión adiabática es:

$$T \approx 2678.08K$$

Lo que confirma que la tendencia de la temperatura de combustión adiabática es aumentar a medida que se aumenta la concentración de oxígeno en el aire. Por esa razón es que se propone una RGE del 20% en los cálculos anteriores. Esta RGE funciona como diluyente y reduce las temperaturas pico dentro de la cámara de combustión, como se muestra a continuación.

Supóngase una mezcla aire combustible cercana a la estequiométrica, octano como combustible, una fracción residual de 10% y RGE de 20% a 870 K. Por lo tanto, la fracción de gases quemados es, a partir de las ecuaciones desarrolladas en la sección 4.7:

$$x_b = \left( \frac{20}{100} \right) (1 - 0.1) + 0.1 = 0.28$$

con:  $y = 2.25,$   $\epsilon = 0.64,$   $\phi = 1.05$   $\psi = 3.76$

$K = 3.5$  de la ecuación (4.29) se encuentra el valor de  $c = 0.074$

La composición de la mezcla quemada y no quemada es la siguiente:

a) Gases quemados:



b) Mezcla no quemada:



Los resultados del cálculo de temperatura de combustión adiabática para la reacción anterior se muestran a continuación, de igual forma que con los cálculos que se hicieron sin recirculación, las expresiones utilizadas son las que se desarrollaron en el capítulo cuarto y los valores de las entalpías para cada gas se obtuvieron de [13].

**RESULTADOS DE LA TEMPERATURA DE  
COMBUSTIÓN ADIABÁTICA DE LA REACCIÓN  
CON  $\phi = 1.05$ , 20% DE RGE Y  $\Psi=3.76$ .**

Entalpía de formación						
CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	KJ de Reactivos:
-393520	-241820	-110530	0	0	-208450	-1710344.851
Entalpía a 298[K]						
9364	9904	8669	8468	8669		
Entalpías a la temperatura de recirculación de 870 [K]						
35821	30635	26091	25551	25928		
Entalpías a la temperatura propuesta No.1: 1800 [K]:						KJ de Productos:
88806	72513	58191	54618	57651		-2141233.260
Entalpías a la temperatura propuesta No.2: 2000 [K]:						
100804	82593	65408	61400	64810		-1422355.210

Interpolando se obtiene que la temperatura de combustión adiabática es: 1919.9 [K]

Al comparar con la ecuación estequiométrica para el octano sin recirculación, se observa una reducción en la temperatura pico desde 2409.3 K hasta 1919.9 K.

Si se realiza ahora el cálculo anterior para un enriquecimiento a 24.63% de oxígeno se tiene el siguiente resultado:

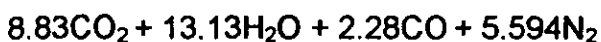
$$x_b = \left( \frac{20}{100} \right) (1 - 0.1) + 0.1 = 0.28$$

con:  $y = 2.25$ ,  $\varepsilon = 0.64$ ,  $\phi = 1.05$   $\psi = 3.06$

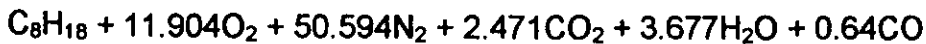
$K = 3.5$  de la ecuación (4.29) se encuentra el valor de  $c = 0.138$

La composición de la mezcla quemada y no quemada es la siguiente:

a) Gases quemados:



b) Mezcla no quemada:



**RESULTADOS DE LA TEMPERATURA DE  
COMBUSTIÓN ADIABÁTICA DE LA REACCIÓN  
CON  $\phi = 1.05$ , 20% DE RGE Y  $\Psi=3.06$ .**

<b>Entalpía de formación</b>						
<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>CO</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	<b>KJ de Reactivos:</b>
-393520	-241820	-110530	0	0	-208450	-1743436.016
<b>Entalpía a 298[K]</b>						
9364	9904	8669	8468	8669		
<b>Entalpías a la temperatura de recirculación de 870 [K]</b>						
35821	30635	26091	25551	25928		
<b>Entalpías a la temperatura propuesta No.1: 1800 [K]:</b>						<b>KJ de Productos:</b>
88806	72513	58191	54618	57651		-2786511.534
<b>Entalpías a la temperatura propuesta No.2: 2150 [K]:</b>						
109898	90330	70864	66584	70226		-1701184.547

Interpolando se obtiene que la temperatura de combustión adiabática es: 2136.4 [K]

Al comparar nuevamente con el resultado obtenido para la ecuación de equilibrio sin RGE se puede observar que la temperatura pico se reduce de 2678.08 K a 2136.4 K. Este último valor calculado de temperatura es aún menor que el valor sin RGE y sin enriquecimiento, lo cual indica que el proceso de combustión puede llevarse a cabo con un enriquecimiento mayor junto con la RGE propuesta.

## 5.4 Conclusiones

- El valor calculado de área mínima requerida por las membranas para un régimen de giro cercano a 2000 r.p.m. es grande, por lo que el ensamble de algún dispositivo deberá diseñarse de tal manera que se ocupe el menor volumen posible (capítulo 3). Debe recordarse que si bien el espesor de la membrana es muy pequeño, requiere

de algún soporte poroso, lo que aumenta su espesor, con lo que se tiene una ligera modificación en el valor de permeabilidad, pero, como se mencionó en el capítulo 3, la permeabilidad de los polímeros porosos es muy pequeña, además debe recordarse que se puede utilizar una membrana bicapa o tricapa para estos casos.

- Como se mencionó anteriormente, las variables más importantes dentro del diseño y construcción de una membrana son: Permeabilidad, selectividad, caudal e intervalo de presiones aguas arriba y aguas abajo de la membrana.
- Se propone la recirculación de gases de escape como un método de control de la formación de  $\text{NO}_x$ , porque reduce las temperaturas pico dentro de la cámara de combustión, además, al recircular gases de escape y aumentar la concentración de oxígeno en el aire de combustión, se tiene irremediablemente un ahorro de combustible.
- En la actualidad la producción de membranas de polímero es reducida, además de que las pruebas de campo que se han realizado alrededor del mundo indican que después de cierto tiempo, un año, las propiedades de la membrana tienden a reducirse gradualmente, con lo que se ve afectada la concentración de oxígeno. Pero finalmente, todo lo anterior se ve superado por su reducido tamaño y manejabilidad, además de su sencillez en la producción de aire enriquecido, comparándolo con algún sistema criogénico.
- Paralelamente al estudio con membranas de polímero, investigadores en el mundo trabajan con membranas cerámicas y métodos ópticos, mediante el uso de rayo láser; en donde se han encontrado resultados aún más satisfactorios, pero que se encuentran fuera del objetivo de este trabajo.
- Dentro de este apartado parece a los autores importante realizar un análisis de las limitaciones del presente trabajo. Por ejemplo, se tiene que reconocer que se basa en un enfoque netamente general y además es una primera aproximación al estudio del fenómeno de combustión interna con aire enriquecido de oxígeno a partir de

membranas de polímero, y, como tal, necesitará de trabajo posterior de investigación y experimentación con la finalidad de validar o refutar los resultados obtenidos hasta aquí.

- Como puede deducirse a través del desarrollo del presente trabajo, la validación deberá ser parte de un proceso iterativo, en el que las diferentes variables que intervienen en el proceso de acoplamiento al motor de combustión interna son dependientes entre sí, por lo que se pueden tomar como un posible punto de partida las suposiciones hechas aquí u otras.
- Un punto importante y digno de análisis es el experimentar en un MECH con una membrana ya construida (tubo y coraza, disco, etc.) y observar qué tan fuerte es la caída de presión en el múltiple de admisión cuando se coloca la membrana y cuál es la medida de su efecto sobre el trabajo de bombeo del motor, además cuales son los posibles aditamentos que utilizará para su correcto funcionamiento (compresor, conductos, etc.).
- Una vez realizado lo anterior se tiene que llevar a cabo el análisis del rendimiento del motor con y sin membrana y, si existe mejoría en el desempeño con membrana, hay que comparar el costo de su implementación con la ganancia que representará en rendimiento, para ver su factibilidad.

## REFERENCIAS

1. A. Fick, "Ann. Phys. Chem., 94, 59 (1855)".
2. C.A. Kumins and T.K. Kwei, Eds. J. Crank and G.S. Park, "Diffusion Polymers", New York, 1968.
3. C.T. Blaisdell and K. Kammermeyer, "Chem. Eng. Sci. 28 (1973) 1249".
4. C. R. Ferguson, "Internal Combustion Engines", Ed. John Willey and Sons, 1986.
5. D.W. van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd. ed. Elsevier, New York, (1990).
6. E. Steigelman and R. Hughes, "U.S. Patent 4 047908 (1977)".
7. E. Barrios y E. Villaseñor, "Carburación oxigenada: un método para reducir emisiones en un motor de combustión interna a gasolina", Reporte Interno, Facultad de Ingeniería, UNAM.
8. F. Bartell and M. van Loo, "J. Phys. Chem., 28, 161 (1924)".
9. H. Bechhold, "Biochem. Z., 6, 379 (1907)".
10. H. Karplus, Citado por F. Erbe, "Kolloid Z., 63, 277 (1933)".
11. J. Baranetzky, "Progg. Ann., 147, 195 (1872)".
12. J. Richter and H. Hoehn, "U.S. Patent 3 567 732 (1971)".
13. J.B. Heywood, "Internal Combustion Engine Fundamentals", Ed. McGraw-Hill, Inc., 1988.
14. J.H. Gutierrez, I. Romieu, G. Corey, T. Fortoul, "Contaminación del aire, Riesgos para la salud", Ed. Manual moderno S.A. de C.V., 1997.
15. K. Maier and E. Scheuermann, "Kolloid Z., 171, 122 (1960)".
16. K. Wark, "Termodinámica", Ed. McGraw-Hill, Inc.
17. S. G. Kimura & W. R. Browall, "Membrane Oxygen Enrichment", J. of Membr. Sci, 29, 69 (1986).
18. M. Lhermite, "Ann. Phys. Chem., 43(3), 420 (1855)".
19. M.H. Cohen and D. Turnbull, "J. Chem. Phys. 31 (1959) 1164".
20. Z. Malfitano, Phys. Chem., 48, 243 (1910).
21. P. Grabar, S. Levenson, and S. Schneierson, "Ann. Inst. Pasteur, 64, 275 (1940)".
22. P. Meares, "J. Polym. Sci. 27 (1958) 391".

23. F. Payri y M. Muñoz, "Motores de Combustión Interna Alternativos", Fundación general – U.P.M.
24. R. Ssigismundy, E. Wilke – Derenfurt, and A. von Galecky, "Chem. Ber., 45,570(1912)".
25. R. E. Kesting, "J. Polym. Sci. pt. C: Polym. lett., 27 (1989) 187".
26. R. E. Kesting, Fritzsche, Murphy, Handerman, Malon and M.D. Moore, "J. Appl. Polym. Sci. 40 (1990) 1557".
27. R.E. Kesting & A.K. Fritzsche, "Polymeric Gas Separation Membranes", ed. John Wiley & sons Inc., (1993).
28. R.E. Kesting, A.K. Fritzsche, M.K. Murphy, A.C. Handerman and R.F.Malon, "U.S. Patentes 4 871 494 and 4 880 441".
29. R. Stone, "Introduction to Internal Combustion Engines", SAE International, 1993.
30. S. Loeb & S. Sourirajan, "U.S. Patent 3, 133, 132, 1964".
31. S. Sourirajan, "Ind. Eng. Chem. (Fund.), 2,(1), 51 (1963)".
32. S.A. Stern, "The Separation of Gases by Selective Permeation".
- 33.
34. S. Schoenbein, "British Patent 11, 402 (1846)".
35. Thorman, Rhim & Sun-Tak Hwang, "Gas Separation by Diffusion Through Silicone Rubber Capillaries", Chem. Eng. Sci. 30 (1975) 751-754.
36. U.S. Department of Energy, October 7, 1998
37. W. Brown, "Biochem. J., 9, 591 (1915); 11, 40 (1917)".
38. W. Elford, "Trans. Faraday Soc., 33,1094(1935)".
39. W. Schumacher, "Ann. Phys. Chem., 110, 337 (1860)".
40. W. R. Vieth and K. J. Sladek, "A model for diffusion in glassy polymer". J. Colloid Sci., 20 1044 (1972).
41. Y. Osada & T. Nakagawa, "Membrane Science and Technology", ed. Marcel Dekker Inc., (1992).
42. H. Fujita & A. Kisimoto, J. Polym. Sci., 28, 547 (1958).
43. M. Knudsen, Ann. Phys., 28, 75 (1908).
44. S. Huang & K. Kammermeyer, Membranes in separations. Wiley, New York, 1975.
45. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome & H. Inove, Sep. Sci. Tech., 20, 73 (1985).
46. S. Weber Mat. Fus. Med. 28, 2 (1954).



47. M. Smoluchowski, *Ann. Phys. Chem.*, 155, 5 (1910).
48. C.E. Rogers, "Recent Developments in separation science", vol. 11, Ed. CRC Press, Ohio, 1972.
49. J. D. Ferry, "Viscoelastic Properties of Polymers" Wiley, New York, 1971.
50. R. B. Bird, "Transport Phenomena", Wiley, New York, 1971.
51. W. Wrasildo, *Adv. Polim. Sci.*, 13, 1 (1974).
52. R. F. Landel, J. D. Ferry & M. L. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701 (1955).
53. R. J. Pace & A. Datyner, *J. Polym. Sci. Phys.*, 17, 437 (1979).
54. J. Smid & J. H. M. Albers, *J. Membrane Sci.*, 64, 12 (1991).
55. I. M. Ward, "Mechanical Properties of Solid Polymers", Wiley, New York, 1971.
56. H. L. Frisch & C. E. Rogers, *J. Polym. Sci., Part C*, 12, 297 (1966).
57. H. I. Mahom, U. S. Patent 3, 228, 877 (1966).
58. D. L. McLean, C. E. Prince & Y. C. Chae, *Chem Eng. Prog.*, 76, 98 (1980).
59. H. Makino, Y. Kusuki, H. Yoshida & A. Nadamura, U. S. Patent 4, 378, 324 (1983).
60. W. J. Koros
61. T. T. Revak & R. T. Krueger, U. S. Patent 4, 421, 529 (1983).
62. G. Quadri, "La contaminación en la ciudad de México", Ed. Noriega, 1989.
63. C. T. Browman, "Kinetics of Pollutant Formation and Destruction in combustion", *Prog. energy Combust. Sci.*, 11, 33 (1975).
64. A. A. Quader "Why Intake Charge Dilution Decreases Nitric Oxide Emissions from Spark Ignition Engines", SAE paper 710009, SAE trans., 80, (1971).

## Descripción del método de los 18 modos<sup>1</sup>:

### Ciclo de prueba para los motores a gasolina.

1. La siguiente es la secuencia de pruebas que debe ser seguida en operaciones con dinamómetro.

CICLO	MODO		TORQUE	TIEMPO DEL MODO [s]	TIEMPO ACUMULATIVO [s]	FACTOR DE CARGA
1	1	RALENTI	-	60	60	0.232
1	2	CRUCERO	25	60	120	0.077
1	3	ACELERACIÓN	55	60	180	0.147
1	4	CRUCERO	25	60	240	0.077
1	5	DESACELERACIÓN	10	60	300	0.057
1	6	CRUCERO	25	60	360	0.077
1	7	PLENA CARGA	90	60	420	0.113
1	8	CRUCERO	25	60	480	0.077
1	9	RALENTI	-	60	540	0.143
2	10	CRUCERO	25	60	600	0.077
2	11	ACELERACIÓN	55	60	660	0.147
2	12	CRUCERO	25	60	720	0.077
2	13	DESACELERACIÓN	10	60	780	0.057
2	14	CRUCERO	25	60	840	0.077
2	15	PLENA CARGA	90	60	900	0.113
2	16	CRUCERO	25	60	960	0.077
2	17	RALENTI	-	60	1020	0.143
2	18	RALENTI	-	60	1080	0.232

2. Excepto para los modos en ralentí el motor debe ser operado a una velocidad constante de  $2000 \pm 100$  r.p.m. las desviaciones de velocidad no deben exceder 200 r.p.m., las que serán permitidas durante los primeros 10 seg. de cada modo.
3. Los tiempos en modo de ralentí son  $\pm 2$  seg. y para los demás modos son de  $\pm 4$  seg.

<sup>1</sup> Code Of Federal Regulations, partes 86 y 49, revisado el 1° de Julio de 1996. Office of the Federal Register of National Archives and Records Administration, USA.

4. Los primeros 35 seg. de cada modo de potencia son indicados para la estabilización del dinamómetro y del motor. Después del periodo de estabilización, el torque deberá encontrarse dentro de un rango de  $\pm 5\%$  hasta el periodo de análisis de gases de salida, durante el cual, en los últimos 10 seg. el valor especificado debe estar dentro de  $\pm 2\%$  del torque máximo observado.
5. Los modos en ralentí deberán encontrarse dentro de los parámetros de manufactura recomendados por las curvas de operación del motor.
6. Si las condiciones de operación especificadas en el número 1 de esta sección no pueden ser mantenidas, el administrador puede autorizar desviaciones en las condiciones de carga especificadas. Dichas condiciones no deben exceder un cierto porcentaje del torque máximo de la prueba. Las desviaciones máximas arriba y debajo de la carga especificada deben ser sugeridas por el manufacturero y aprobadas por el administrador previamente a la corrida de las pruebas.

**VELOCIDADES DE REACCIÓN QUÍMICA**

El que un sistema se encuentre en equilibrio químico depende de si las constantes de tiempo que lo controlan son pequeñas comparadas con las escalas de tiempo sobre las cuales cambian las condiciones de dicho sistema (temperatura y presión). Los procesos químicos en motores muchas veces no se encuentran en equilibrio. Ejemplos importantes de fenómenos en desequilibrio son la zona de reacción de llama, donde se oxida el combustible, y los mecanismos de formación de contaminantes del aire. Esos procesos en desequilibrio se controlan mediante las velocidades a las cuales ocurren las reacciones químicas que transforman a los reactivos en productos. Las velocidades a las que se originan las reacciones químicas dependen de la concentración de los reactivos, de la temperatura y de si está presente algún catalizador.

La mayoría de las reacciones químicas de interés en combustión son binarias, donde chocan dos moléculas reactivas,  $M_a$  y  $M_b$ , con la capacidad de reaccionar juntas para formar dos moléculas producto,  $M_c$  y  $M_d$ .



M es cualquier molécula que tome lugar en la colisión y acarree el exceso de energía.

La ley de acción de masa establece que la velocidad a la cual se forman las especies producto, y la velocidad a la cual se eliminan las especies reactivas, es proporcional a la multiplicación de las concentraciones de las especies reactivas con la concentración de cada especie elevada a la potencia de su coeficiente estequiométrico  $\nu_i$ . Por lo tanto, para la reacción (B.1), la velocidad de reacción en la dirección positiva  $R^+$  es:

$$R^+ = -\frac{d[M_a]^+}{dt} = \frac{d[M_c]^+}{dt} = k^+ [M_a][M_b] \quad (\text{B.2})$$

Si la reacción se efectúa en reversa, entonces la velocidad de reversa  $R^-$  se da por:

$$R^- = -\frac{d[M_c]}{dt} = \frac{d[M_a]}{dt} = k^- [M_c][M_d] \quad (\text{B.3})$$

$k^+$  y  $k^-$  son constantes de velocidad en las direcciones de ida y de regreso para esta reacción. La velocidad neta de formación de productos o de eliminación de reactivos es:

$$R^+ - R^- = k^+ [M_a][M_b] - k^- [M_c][M_d] \quad (\text{B.4})$$

La velocidad neta de eliminación de especies reactivas  $M_{Ri}$  es:

$$-\frac{d[M_{Ri}]}{dt} = \nu_{Ri} (R^+ - R^-) \quad (\text{B.5})$$

y la velocidad neta de formación de especies producto  $M_{Pi}$  es:

$$\frac{d[M_{Pi}]}{dt} = \nu_{Pi} (R^+ - R^-) \quad (\text{B.6})$$

En equilibrio, las velocidades de reacción de ida y de regreso son iguales:  $R^+ - R^- = 0$ .

$$\frac{k^+}{k^-} = \frac{[M_c][M_d]}{[M_a][M_b]} = K_c \quad (\text{B.7})$$

$K_c$  es una constante de equilibrio.

Los mecanismos de reacción química de importancia en combustión son mucho más complejos, ya que generalmente involucran reacciones interdependientes secuenciales y paralelas. La metodología revisada en este apéndice se mantiene, pero se tienen que sumar algebraicamente las velocidades de ida y de regreso de todas las reacciones que producen (o eliminan) una especie de interés. En esos mecanismos complejos, muchas veces se supone que alguna de las especies reactivas intermedias o radicales se encuentran en **estado permanente**, es decir, que esos radicales reaccionan tan

rápidamente una vez que se han formado que sus concentraciones no aumentan sino que se mantienen en estado permanente con la especie con la que reacciona. **Por lo tanto, la velocidad neta a la cual cambia su concentración con el tiempo se elige igual a cero.**