



UNIVERSIDAD ANAHUAC
VINCE IN BONO MALUM

881217
61237
11 30
A14
28

ESCUELA DE INGENIERIA
CON ESTUDIOS INCORPORADOS A LA
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

***DISEÑO DE CONVERTIDORES CATALITICOS PARA EL
CONTROL DE EMISIONES CONTAMINANTES DE LOS
GASES DE ESCAPE DE VEHICULOS CON
MOTORES A GASOLINA***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO MECANICO ELECTRICISTA

P R E S E N T A :

JESUS MIGUEL PATRICIO CHICO PONCE DE LEON

ASESOR DE LA TESIS: INGENIERO RAFAEL LOPEZ MENESES

MEXICO D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

INDICE

1 ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1	Marco legal para el control de emisiones contaminantes en vehículos automotores.....	1
1.2	Antecedentes.....	2
1.3	Análisis de niveles máximos de emisiones para vehículos nuevos.....	5
1.4	Problemas que representa para la AMIA la incorporación de la tecnología de control más avanzada disponible en el mundo.....	5
1.5	Factibilidad de establecer niveles de emisiones más estrictos en vehículos nuevos.....	6
1.6	Planteamiento del problema.....	9
1.7	Calidad del aire en la Zona Metropolitana y el Valle de México.....	10

2 SISTEMAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES VEHICULARES

2.1	Descripción general.....	15
2.2	Carburadores e inyección electrónica de combustible.....	15
2.2.1	Sistema de operación en vacío.....	17
2.2.2	Sistema en baja velocidad.....	18
2.2.3	Sistema de suministro principal.....	18
2.2.4	Sistema de enriquecimiento de potencia.....	20
2.2.4.1	Sistema de enriquecimiento de potencia por vacío.....	20
2.2.4.2	Sistema mecánico de enriquecimiento de potencia.....	21

2.2.5	Sistema de bomba de acelerador.....	22
2.2.6	Inyección electrónica de combustible.....	23
2.2.6.1	Aire de admisión.....	25
2.2.6.2	Suministro de combustible.....	26
2.3	La computadora (control electrónico del motor EEC IV).....	28
2.3.1	Modos de operación.....	29
2.4	Sistema de control de emisiones evaporativas.....	30
2.5	Sensor de oxígeno en los gases de escape (HEGO).....	30
2.6	Sistema de recirculación de gases de escape (EGR).....	32
2.7	Convertidores catalíticos.....	34
2.8	Bomba secundaria de aire	36
2.8.1	Suministro de aire secundario.....	36

3 CATALIZADORES DE OXIDACION CONVENCIONAL PARA EL CONTROL DE EMISIONES DEL MONOXIDO DE CARBONO E HIDROCARBUROS

3.1	Introducción.....	38
3.1.1	Legislación de emisiones de escape en vehículos automotores.....	39
3.2	Fuentes de emisiones contaminantes en los vehículos automotores.....	39
3.3	Catalizadores de oxidación.....	40
3.4	Química catalítica.....	41
3.5	Elección de los ingredientes catalíticos.....	42
3.6	Cinética de la oxidación del CO.....	43
3.7	Oxidación de hidrocarburos.....	43
3.8	Dependencia de la temperatura de operación.....	45
3.9	Durabilidad del catalizador.....	48
3.10	Efecto de la temperatura en el envenenamiento del catalizador.....	49

4 CATALIZADORES DE 3 VIAS Y LA REMOCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

4.1	Introducción.....	51
4.2	Reacciones involucradas en los catalizadores de 3 vías.....	52
4.3	Catalizadores para la reducción de NO_x y las características de comportamiento de los catalizadores de 3 vías en función de la relación aire/combustible.....	54
4.4	Catalizadores de "cama sencilla" vs "doble cama" para el control de HC, CO y NO_x	60
4.5	Efecto de las perturbaciones aire/combustible en el comportamiento de un catalizador de 3 vías y comportamiento mejorado en mezcla rica.....	60
4.6	Conclusiones.....	67

5 EFECTO DE LOS ADITIVOS DE PLOMO EN LA DURABILIDAD DEL CATALIZADOR

5.1	Introducción.....	68
5.2	Termodinámica de las especies de plomo en el sistema de escape.....	71
5.3	Desactivación del catalizador en función de la temperatura de operación.....	73
5.4	Desactivación del catalizador en función del contenido de plomo.....	75
5.4.1	Alto contenido de plomo.....	75
5.4.2	Bajos índices de plomo.....	78
5.5	Estudios de rayos X.....	79
5.6	Mal uso de la gasolina.....	79
5.7	Mejoramiento de la resistencia del catalizador al envenenamiento por plomo.....	80
5.8	Efectos en la salud.....	82
5.9	Resumen.....	82

6	SUSTRATO, ESMALTE Y SUS EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR	
6.1	<i>Descripción general</i>	84
6.2	<i>Materia prima y procesos</i>	85
6.3	<i>Propiedades</i>	89
6.4	<i>Nuevas tecnologías de sustratos y esmaltes</i>	92
6.5	<i>Método experimental</i>	92
6.6	<i>Propiedades físicas del sustrato de alta temperatura</i>	94
7	TENDENCIAS FUTURAS (NUEVAS GASOLINAS Y TECNOLOGIAS)	
7.1	<i>Influencia del precio del crudo y seguridad del abastecimiento</i>	99
7.2	<i>Influencia de las presiones del medio ambiente</i>	101
7.3	<i>Influencia de los cambios tecnológicos en el vehículo</i>	103
7.4	<i>Combustibles alternos - (consideraciones generales)</i>	104
7.5	<i>Combustibles de hidrocarburos sintéticos</i>	105
7.6	<i>El gas comprimido natural (CNG) como un combustible para motores con chispa de ignición</i>	106
7.7	<i>El gas de petróleo líquido (LPG) como un combustible para motores con chispa de ignición</i>	108
7.8	<i>El hidrógeno como un combustible para motores con chispa de ignición</i>	109
8	DESARROLLO DE CATALIZADORES EN MEXICO	111
9	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA LA REDUCCION DE EMISIONES CONTAMINANTES	
9.1	<i>Propuestas para la reducción de emisiones contaminantes</i>	114
9.2	<i>Equipos de verificación disponibles a partir de 1993</i>	119

9.3	<i>Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA)</i>	121
9.4	<i>El auto eléctrico (cero contaminación)</i>	124

ANEXOS

Anexo I:	<i>Índice de Tablas</i>	126
Anexo II:	<i>Índice de Figuras</i>	128

BIBLIOGRAFIA	133
---------------------------	-----

1. ANTECEDENTES Y PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Marco legal para el Control de Emisiones Contaminantes en Vehículos Automotores

Con base en el problema de contaminación atmosférica que se vive en la Zona Metropolitana del Valle de México (Z.M.V.M.) y que se empieza a notar en algunas otras ciudades del interior de la República, en donde a los vehículos automotores se les ha identificado que contribuyen con un alto porcentaje del total de emisiones en la zona.

Específicamente en la Z. M. V. M., que es la primera en la cual se han puesto en marcha programas de control de emisiones para vehículos en circulación y nuevos propulsados por motores a diesel y gasolina, como el de certificación de emisiones contaminantes en vehículos nuevos, verificación obligatoria a vehículos usados, hoy no circula, conversión a gas de vehículos a gasolina, y el de contingencias ambientales entre otros.

Para el logro de lo anterior la legislación juega un papel muy importante para el desarrollo de las actividades que son necesarias para la operatividad de los programas y dentro de ésta, la normatividad que conjunta las normas científicas y tecnológicas que establecen condiciones, especificaciones, procedimientos, parámetros y límites máximos permisibles que deberán observarse en el desarrollo de esas actividades. La Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) por conducto de la Dirección General de Prevención y Control de la Contaminación Ambiental ha participado en la elaboración y publicación en el Diario Oficial de la Federación de las Normas Técnicas aplicables a todo el parque vehicular en circulación, considerando tipo de motor que utilizan, combustible, tipo de servicio que prestan y clasificación del ramo automotriz; tomando en cuenta desde luego, el marco legal existente en la materia, como es la Ley General del Equilibrio Ecológico, la protección al ambiente y sus reglamentos.

Como antecedente a la normatividad actual de emisiones contaminantes en México, se tiene que desde el modelo 1976 se aplicó la primera norma de límites máximos permisibles en la certificación de vehículos nuevos y en el mismo año de verificación de unidades en circulación, de los que utilizan gasolina y diesel como

combustible; sin embargo a partir de la firma del convenio de concertación de acciones entre SEDUE-SECOFI (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial)-AMIA (Asociación Mexicana de la Industria Automotriz), el 14 de febrero de 1987, se asentó la base de la normatividad actual, en la que para cumplir con ésta, la industria tendrá que incorporar la mejor tecnología de control en los modelos futuros.

1.2 Antecedentes

La contaminación atmosférica en el país y mayormente en el Valle de México es uno de los problemas que demanda la mayor atención de las autoridades competentes y de la sociedad en general. Entre las causas más importantes del problema, se ha identificado al parque vehicular en circulación, cuya aportación de contaminantes emitidos al aire en zonas críticas es superior al 70% del total estimado, por lo cual el control y mejoramiento de los vehículos automotores actuales y futuros es la tarea más relevante de la administración actual.

En este contexto, México desde 1971 emitió el primer ordenamiento donde se estableció que la industria automotriz debía incorporar en sus motores, sistemas de control de emisiones evaporativas del cárter, carburador y del tanque de combustible, los cuales son la válvula de ventilación positiva del cárter y el canister así como modificaciones técnicas para este control.

En el año de 1976 se publicó en el Diario Oficial de la Federación, con fecha 29 de Octubre, el decreto donde se fijan los valores máximos permisibles de emisión de gases de vehículos nuevos a gasolina, certificados a una altitud aproximada a la del nivel del mar. Los límites que se establecieron para vehículos de peso bruto vehicular hasta de 2,727 kg fueron los siguientes:

Modelo	Hidrocarburos no quemados (HC g/km)	Monóxido de Carbono (CO g/km)	Oxidos de Nitrógeno (NO _x g/km)
1976	2.1	24.2	—
1977	2.1	24.2	3.6

Derivado de este acuerdo y con base en los argumentos técnicos presentados por la industria automotriz, de no poder cumplir con los límites establecidos, se autorizaron límites mayores en el decreto de fecha 31 de Marzo de 1978, fijándose éstos en 3.0 g/km de HC y 33 g/km de CO, certificados a una altitud aproximada de 2,000 msnm, excluyéndose los límites para Oxidos de Nitrógeno. Estos límites permanecieron vigentes hasta el modelo 1985.

Con la creación de SEDUE se inició la revisión de los límites de emisiones, por lo que para los modelos 1986 y 1987 la SEDUE en coordinación con la SECOFI y AMIA establecieron como límites máximos de emisiones 2.8 g/km de HC, 27.0 g/km de CO y 2.3 g/km de NO_x para los vehículos modelo 1987, con peso inferior de 3 toneladas.

El 4 de febrero de 1987 se firmó un Convenio de Concertación de Acciones entre la SEDUE-SECOFI-AMIA, donde se fijaron valores máximos de emisiones para los modelos 1988 y 1989, siendo 2.0 g/km de HC, 22.0 g/km de CO y 2.3 g/km de NO_x. Asimismo se convino reducir como mínimo un 10% a cada uno de estos contaminantes para el modelo 1990, o sea 1.8 g/km de HC, 18.0 g/km de CO y 2.0 g/km de NO_x y en motores nuevos a diesel se estableció un valor máximo de 50 unidades Hartridge.

Sin embargo la problemática de contaminación atmosférica de la Zona Metropolitana del Valle de México motivó la activación del programa de 21 Medidas y 100 Acciones Necesarias de Ecología, las cuales establecieron en sus aspectos fundamentales, el control y mejoramiento del parque vehicular; como seguimiento a estas acciones y al convenio antes citado, se realizaron múltiples reuniones entre representantes de la SEDUE-SECOFI-PEMEX y la AMIA para determinar los niveles de emisiones 1991 y posteriores, los cuales se muestran en la Tabla 1.1.

TABLA 1.1
LIMITES MAXIMOS DE EMISIONES

MODELO	g/Km			REFERENCIA
	CO	HC	NO _x	
1971	--	--	--	PCV
1972	--	--	--	* Canister obligatorio
1973-1975	--	--	--	Adaptación del método de certificación CVS-12
1976-1977	24.2	2.1	3.6	Decreto en Diario Oficial de la Federación (29/10/76)
1978-1985	33.0	3.0	--	Acuerdo SECOFI-AMIA (31/03/78).
1986-1987	27.0	2.8	2.3	Acuerdo SECOFI-AMIA-SEDUE (4/02/87).
1988-1989	22.0	2.0	2.3	Convenio SEDUE-AMIA-SECOFI (4/02/87).
1990	18.0	1.8	2.0	Convenio SEDUE-AMIA-SECOFI (19/10/88).
1991-1992	7.0	0.7	1.4	Convenio SEDUE-AMIA-SECOFI (19/10/88).
1993-1994	2.11	0.25	0.62	Convenio SEDUE-AMIA-SECOFI (19/10/88).

* Para emisiones evaporativas

1.3 Análisis de Niveles Máximos de Emisiones para Vehículos Nuevos

Tomando en cuenta los valores máximos de emisión de gases que se proponían para vehículos nuevos presentados en la tabla anterior, comparativamente con los establecidos por la Agencia de Protección al Ambiente de los Estados Unidos de Norteamérica (USEPA) para los vehículos de ese país, se puede observar que los que se aplicarán en México en modelos 1993 y 1994 son similares a los fijados en E.U.A. para los modelos 1981-1983, cuyos motores si contaban con la válvula de recirculación de gases de escape (EGR) y convertidores catalíticos.

Se sabe que con la introducción de convertidores catalíticos de tipo convencional, de uso generalizado en E.U.A. y otros países que practican un control estricto de emisiones vehiculares como Alemania y Japón, desde el modelo 1975 se permitió una reducción significativa de los límites máximos permisibles de emisiones en E.U.A. del orden del 60% de CO, 56% en HC y 35% de NO_x, con respecto a los valores establecidos para los modelos 1972-1974.

A partir de 1981, con la incorporación del convertidor catalítico de tres vías, que es la mejor tecnología disponible para el control de emisiones por el escape, en los países avanzados se han reducido sustancialmente los niveles de emisión de gases en vehículos siendo para los E.U.A. valores de: 0.25 g/km de HC, 2.1 g/km de CO y 0.62 g/km de NO_x.

Por lo mencionado anteriormente y de manera comparativa entre los límites que proponía la AMIA de niveles de emisiones para el modelo 1991 y los estándares establecidos por la USEPA, los valores eran similares a los aplicados en E.U.A. en vehículos modelo 1975-1979.

Esto significa que el control de emisiones para vehículos nuevos (1991) en México, según la propuesta de la AMIA, es el adoptado por otros países 10 años atrás.

1.4 Problemas que Representa para la AMIA la Incorporación de la Tecnología de Control más Avanzada Disponible en el Mundo.

Con base en las reuniones llevadas a cabo entre la SEDUE-SECOFI-PEMEX-AMIA, para la determinación de niveles de emisiones más estrictos en vehículos automotores y derivado del anuncio de Petróleos Mexicanos de que a

finales de 1988 surtirían diariamente a nivel nacional 36,000 barriles de gasolina sin Plomo y que irá incrementando entre un 5 y 10% anual, de acuerdo a la demanda de este energético, la SEDUE propuso establecer la aplicación de factores de emisión en México similares a los vigentes en los E.U.A. o sea HC 0.26 g/km, CO 2.1 g/km y NO_x 0.63 g/km. Al respecto, en general todos los representantes de la Industria Automotriz Nacional expresaron que en virtud de que esta industria se maneja de una forma planeada, requiere ser avisada con 2 años de anticipación, así mismo plantearon como condiciones fundamentales:

- 1.- Que PEMEX garantice la plena disposición de gasolina sin Plomo para toda la República, así como el control y mantenimiento adecuado de las características fundamentales de dicho producto.
- 2.- Establecimiento de una política de precios que estimule, en tal caso, la utilización de combustibles; como ejemplo proporcionar incentivos fiscales e igualación de precios en las gasolinas con y sin Plomo.
- 3.- Tomar en cuenta que al incorporar la mejor tecnología de control en sus motores, los costos de producción del vehículo aumentarían lo que disminuiría las ventas nacionales de autos.
- 4.- Los componentes fundamentales que se requieren para cumplir con los nuevos valores de emisiones, no se fabrican en México, por lo que tienen que importarse mientras se logran integrar en la industria nacional.

1.5 Factibilidad de Establecer Niveles de Emisiones más Estrictos en Vehículos Nuevos.

Tomando en cuenta los planteamientos expresados, pero sobre todo, la problemática de contaminación atmosférica que se presenta en la Zona Metropolitana del Valle de México y con vistas al futuro, se consideró necesario e impostergable la implantación de medidas tendientes al control de emisiones generadas por el escape de los vehículos para su aplicación inmediata y a mediano plazo. Lo anterior se fundamentó en el hecho de que la industria automotriz a nivel internacional, ha desarrollado en los últimos 15 años, la tecnología necesaria para el control de emisiones para este tipo de fuentes de contaminación y que la industria automotriz nacional cuenta con esta tecnología al aplicarla en los motores y unidades que exporta a otros países, como Estados Unidos de

Norteamérica, mismo que exige niveles de emisión más estrictos.

Por lo anterior se consideró factible la incorporación de estos dispositivos por etapas, de acuerdo a los niveles máximos de emisiones que se establecieron en las normas técnicas ecológicas publicadas en el Diario Oficial de la Federación el 19 de Octubre de 1988 (tabla 1.2).

TABLA 1.2

<i>Año-modelo del vehículo</i>	<i>Niveles máximos permisibles de emisión g/Km *</i>		
	<i>HC</i>	<i>CO</i>	<i>NO_x</i>
<i>1989</i>	<i>2.00</i>	<i>22.00</i>	<i>2.30</i>
<i>1990</i>	<i>1.80</i>	<i>18.00</i>	<i>2.00</i>
<i>1991-92</i>	<i>0.70</i>	<i>7.00</i>	<i>1.40</i>
<i>1993 en adelante</i>	<i>0.25</i>	<i>2.11</i>	<i>0.62</i>

** Gramos de contaminante por kilómetro recorrido.*

Con base en la norma citada, el gobierno de México determinó la incorporación de límites más estrictos pero adecuados a la situación económica, tecnológica y social del país, estableciendo como meta el año de 1993 para la incorporación de sistemas de control de emisiones a todos los vehículos automotores que circulen en México.

En lo relativo a los vehículos automotores en circulación, causa fundamental del problema de contaminación atmosférica en la Zona Metropolitana del Valle de México y otras ciudades importantes del país, se aplican la siguientes medidas:

- 1.- Verificación obligatoria de las emisiones del parque vehicular a partir del mes de Agosto de 1988, con base en los límites establecidos por la SEDUE (tabla 1.3).*
- 2.- Mejoramiento de las condiciones mecánicas de los vehículos automotores del transporte público.*

TABLA 1.3

<i>Año-modelo del vehículo</i>	<i>Niveles máximos permisibles de emisión.</i>	
	<i>CO % Vol.</i>	<i>HC ppm</i>
<i>1979-anteriores</i>	<i>6.0</i>	<i>700</i>
<i>1980-86</i>	<i>4.0</i>	<i>500</i>
<i>1987-posteriores</i>	<i>3.0</i>	<i>400</i>

3.- *Retiro de los vehículos con emisiones ostensibles.*

4.- *Asimismo, se propuso como refuerzo a lo anterior, la aplicación de medidas radicales como:*

- a) *Suspensión obligatoria del uso de vehículos particulares un día o dos a la semana.*
- b) *Conversión de taxis y colectivos para usar combustibles alternos tales como el gas LP.*
- c) *Renovación del parque vehicular de servicios (taxis y colectivos).*
- d) *Ampliación del transporte público con unidades que cuenten con la mejor tecnología de control de emisiones.*
- e) *Operación al 70% de la Industria.*
- f) *Suspensión de las actividades de Bacheo y pintar vías públicas entre otras.*

La mayoría de las medidas planteadas están siendo ejecutadas o en proceso y sus impactos en la calidad del aire se manifestarán en lo futuro.

1.6 Planteamiento del Problema.

El desarrollo económico, político y social en México ha originado que un gran núcleo de población se concentre en áreas relativamente pequeñas trayendo consigo diversos problemas, entre los que destacan, el deterioro del medio ambiente urbano y de las zonas aledañas. La Cd. de México, así como las de Guadalajara y Monterrey entre otras son ejemplos vivientes de este fenómeno. En la Cd. de México se estimaba en 1979 un parque vehicular de un millón de automóviles el cual contrasta fuertemente con el actual de 2.5 millones de unidades.

Considerando como causa principal de la contaminación del aire de las ciudades a las fuentes móviles vehiculares, el gobierno ha establecido medidas que tienden a controlar la calidad de las emisiones.

Entre las estrategias tomadas son de particular importancia las correspondientes al uso de aditivos detergentes y la aplicación de compuestos oxigenados, los cuales han logrado abatir las emisiones de Hidrocarburos y de Monóxido de Carbono, pero no han contribuido a la reducción de los Oxidos de Nitrógeno.

De acuerdo con el reglamento para el control de emisiones en vehículos nuevos que entraron en vigor en 1991, obligan a considerar la aplicación de los denominados Convertidores Catalíticos automotrices, dispositivos normalizados de emisiones que convierten químicamente mediante la acción catalítica de metales del grupo del Platino, a los compuestos nocivos que salen del motor transformándolos en emisiones menos agresivas al medio ambiente.

De 1971 a 1990 el abatimiento de los contaminantes, se fue llevando a través de rediseños globales en las unidades. Entre ellos se encuentran: Reducción de los tamaños y pesos de los vehículos; carrocerías más aerodinámicas; motores más pequeños y eficientes con cámaras de combustión rediseñadas para mejorar la combustión y propagación de la flama; sistemas de manejo de combustible y chispa computarizados que proporcionan una dosificación en la relación aire/combustible más precisa y eficiente, etc.. La aplicación en México de todos los conceptos anteriores ha significado un reto para la industria automotriz nacional, debido a las características topográficas del país, al combustible disponible a los hábitos de manejo y mantenimiento de los vehículos.

Se considera que más del 50% del parque vehicular de la República Mexicana se encuentra en el altiplano, donde por el enrarecimiento de la

atmósfera (lo que implica una menor cantidad de Oxígeno en el aire) y por la menor presión barométrica, los vehículos operan con menor eficiencia.

Hasta 1990, la gasolina ciento por ciento disponible en todo el país fue la Nova de solo 81 octanos RON (Research Octane Number), que se traduce en un octanaje inferior a 77 octanos si se aplica el método universal de cálculo de octanaje, RON + MON (Motor Octane Number) dividido entre dos. Por primera vez en México, PEMEX usará este procedimiento para determinar el octanaje de Magna-Sin (87 octanos). Esto significa que la industria ha tenido que adaptar los diseños originales de las casas matrices para poder operar en México, degradando los tiempos de encendido, las relaciones de compresión lo que a su vez ocasiona ineficiencias, pérdidas de potencia y menores rendimientos que incrementan los consumos de combustible y las emisiones.

No hay que olvidar que a partir de 1982, los automóviles nacionales tienen que cumplir con el reglamento de consumo de combustible que en 1990 se asemeja ya al requerido por la legislación de E.E.U.U.. Actualmente en los E.E.U.U. el cumplimiento del reglamento es más riguroso por la mejor calidad del combustible y su aplicación al nivel del mar (México: 11.0 kpl, E.E.U.U.: 11.69 kpl promedios corporativos).

Para estimular el mantenimiento adecuado de las unidades, la industria automotriz procuró mientras fue posible, mantener la máxima simplicidad en los componentes del motor. Sin embargo, ha llegado el momento en que para poder cumplir con los niveles máximos permisibles de emisiones de gases de escape y de consumo de combustible, la industria incorpore sistemas anticontaminantes de la más alta tecnología, como son los Convertidores Catalíticos.

1.7 Calidad del Aire en la Zona Metropolitana y el Valle de México.

Con una población de aproximadamente 20 millones de habitantes, la ZMVM enfrenta el serio problema del Ozono (O_3). Ubicado a una altitud de 2,240 ms., el Valle de México está rodeado de montañas que dificultan la circulación del aire (vientos provenientes del NE y NO figura 1.7). La concentración de contaminantes facilita la formación de Ozono mediante el efecto de los rayos del sol, el cual se incrementó considerablemente desde el otoño de 1986 fecha en que PEMEX introdujo la gasolina Nova Plus, a la que le redujo la concentración de Tetraetileno de Plomo hasta 0.17 ml/Lt y le agregó un aditivo detergente orgánico de base amino.



Figura 1.1 Esquema del Transporte de la Masa de Aire por Acción del Viento en la ZMVM.

La condición geográfica de valle, las condiciones meteorológicas y la emisión de contaminantes se combinan para formar una reserva natural donde se producen complejas reacciones fotoquímicas que producen compuestos oxidantes químicos, lo cual llevó a la presencia de Ozono como contaminante atmosférico en la Ciudad de México desde 1958.

Como se mencionó anteriormente, una importante fuente de contaminación son las emisiones de los automóviles. Más de 2.5 millones de automóviles producen aproximadamente 11,000 toneladas de contaminantes por día, cuya composición es 0.3% Monóxido de Carbono, 89.25% Oxidos de Azufre, 0.9% Oxidos de Nitrógeno y 9.15% Hidrocarburos. No obstante que los NO_x y HC constituyen un poco más del 10% del total de emisiones; su importancia en la generación de contaminantes fotoquímicos, los convierte actualmente en el problema más serio en la calidad del aire de la zona metropolitana. El Ozono se produce cuando la luz del sol desencadena reacciones químicas que involucran a los Hidrocarburos reactivos y Oxidos de Nitrógeno. Los niveles más altos de Ozono se detectan al mediodía, después de haberse liberado fuertes cantidades de NO_x y HC durante una mañana de tráfico pesado.

La figura 1.2 muestra las emisiones de HC, NO_x , O_3 y rayos ultravioleta que fueron monitoreados en Enero de 1987 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera.

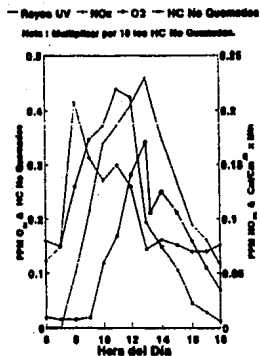


Figura 1.2 Concentración por hora de O₃, NO_x, HC y Rayos Ultravioleta monitoreados en el Centro de Ciencias de la Atmósfera en Enero 30, 1987.

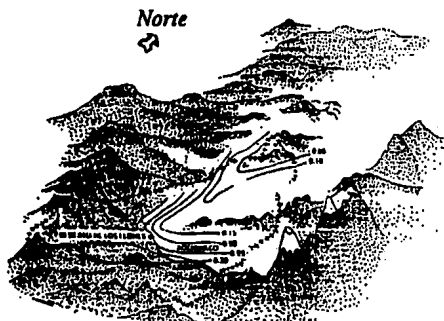


Figura 1.3 Esquema de la Concentración en PPM de Ozono en la ZMVM (Noviembre 29, 1986).

Las máximas concentraciones se localizan al sur de la ciudad ya que la masa de contaminantes emitidos en el norte y centro, es transportada por los vientos provenientes del norte como se muestra en la figura 1.3

Se ha venido haciendo un monitoreo constante de los contaminantes precursores y del Ozono desde 1980 en el Centro de Ciencias de la Atmósfera que se localiza en la parte sur de la ciudad; encontrando que frecuentemente se sobrepasa el límite de Ozono de 0.11 ppm (promedio máximo por hora) que dicta la norma Mexicana de la calidad del aire.

Con la introducción de la gasolina Nova Plus en Septiembre de 1986 por PEMEX, empeoró la situación del Ozono. Esta gasolina fue formulada para reducir las altas concentraciones de Plomo en partículas suspendidas observadas con anterioridad. Sin embargo, hasta donde se sabe en cuanto a tecnología del petróleo, la remoción del Tetraetileno de Plomo reduce el octanaje y por lo tanto la eficiencia de los motores, generando un incremento en el consumo de combustible y el consecuente aumento de las emisiones de HC y NO_x. Esto a su vez fomenta la formación de Ozono y el daño fitopatológico se hace notar en los bosques y vegetación de la zona sur de la ciudad. Se deben esperar efectos posteriores no solamente en la vegetación sino en la salud de los habitantes de la Ciudad de México.

La figura 1.4 muestra los promedios mensuales de las máximas concentraciones de Ozono y el número de días por mes en los que se rebasó la norma Mexicana de la calidad del aire (0.11 ppm promedio máximo por hora en un día). La figura 1.5, muestra el contenido de Tetraetileno de Plomo en la gasolina consumida en la Zona Metropolitana de 1980 a 1987.

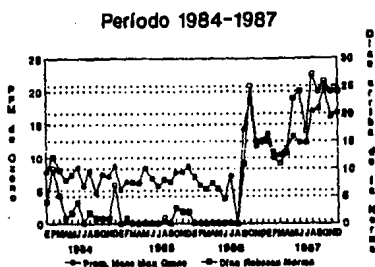


Figura 1.4 Concentración Máxima Promedio Mensual de O₃ y días arriba de la Norma, monitoreados en el Centro de Ciencias de la Atmósfera desde 1984 a 1987.

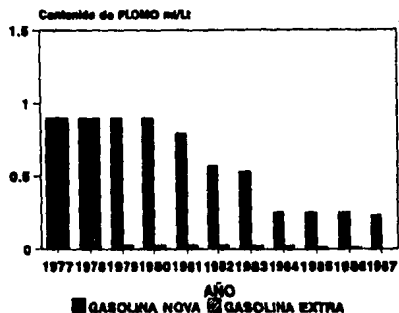


Figura 1.5 Contenido de Tetraetilo de Plomo en gasolinas Mexicanas.

Cabe mencionar que no obstante las emisiones de los automóviles deben ser controladas, también deben controlarse las fuentes de emisiones fijas: tintorerías, gasolineras, plantas que trabajan con solventes orgánicos o pinturas, plantas químicas, refinerías y múltiples procesos industriales.

2. SISTEMAS PARA EL CONTROL DE EMISIONES CONTAMINANTES

2.1 Descripción General

Los Convertidores Catalíticos forman parte de un sistema global anticontaminante que incluye: Sistema Computarizado de manejo de combustible y chispa de encendido, Sensores de Oxígeno en los gases de escape (HEGO) que son colocados en el sistema de escape antes del convertidor y que permiten a través de señales de la computadora del automóvil, mantener la óptima dosificación aire/combustible en el motor; Sistema de Recirculación de Gases de Escape (EGR), que al recircular un bajo porcentaje a las cámaras de combustión y solo en algunos modos de operación del motor, coadyuvan a reducir los Oxidos de Nitrógeno y un Sistema de Aire Secundario que suministra Oxígeno adicional, ya sea a la salida del gas de escape de las cámaras de combustión y/o al convertidor para optimizar las reacciones químicas y la consecuente conversión a compuestos no nocivos.

2.2 Carburadores e Inyección Electrónica de Combustible

Los carburadores se basan en el principio en el cual una presión baja (vacío parcial), creado a través de la remoción de aire por una bomba de aire, atrae el aire del alrededor para igualar el peso y la presión del aire desplazado.

En la figura 2.1, la evacuación del aire por la acción de las válvulas y pistones del motor, reduce la presión del aire en el espacio que está abajo del carburador. La presión del aire exterior al motor que es mayor, resulta en un movimiento del aire hacia la abertura del carburador para llenar el vacío producido por la reducción de presión del aire en el motor.

Este flujo de aire continúa tanto tiempo como una diferencia de presión sea mantenida por el motor. Esta diferencia de presión se expresa como vacío del motor.

La forma de la admisión del carburador provee otra oportunidad de producir una presión menor que la atmosférica.

En lugar de tener un sendero suave de flujo de aire hacia la admisión del

carbureador, el aire es forzado hacia una restricción llamada venturi.

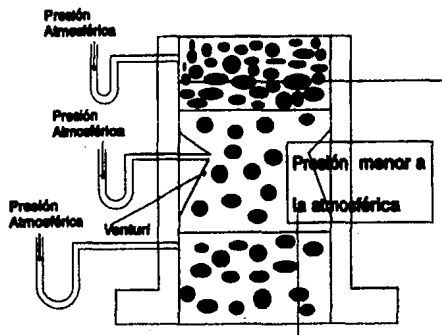


Figura 2.1 Efecto del Venturi en el Carburador.

El efecto venturi es posible debido a que el aire no es un fluido continuo; sino que consiste de moléculas o partículas separadas. Cuando las partículas entran al venturi, ellas viajan aproximadamente a la misma velocidad. Conforme la sección del venturi se reduce, las partículas del aire tienen que incrementar su velocidad, de tal forma que las primeras partículas se alejan de las partículas que les siguen. Esto origina que la distancia entre las partículas sea mayor después de pasar por la restricción del venturi, creando un vacío parcial.

La fuente de combustible para el carburador está contenida en el fondo del carburador, la cual es llamada cuba. El movimiento rápido de aire hacia la admisión de aire del carburador a una presión baja, origina que el combustible sea descargado de los puertos de entrada en el carburador debido a la alta presión en la cuba. El control de las cantidades de combustible que entran al flujo de aire, es regulado por precalibraciones de las aberturas de suministro de combustible. Hay varios pasajes entre la cuba y el venturi, los cuales permiten el flujo del combustible desde la cuba al venturi. Estos pasajes son parte de varios sistemas del carburador, como lo son:

- Sistema de operación sin carga
- Sistema de baja velocidad
- Sistema de suministro principal

- Sistema de enriquecimiento de potencia
- Sistema de bomba del acelerador.

2.2.1 Sistema de Operación sin Carga

Cuando el motor opera sin carga (Ralenti) o en bajas velocidades, la mezcla de aire/combustible será suministrada por el sistema de operación sin carga. El combustible fluirá debido a la diferencia de presión, pero en lugar del vacío del venturi, el vacío del múltiple del motor es usado.

Para hacer que este sistema funcione, un pasaje de combustible se extiende desde el puerto inferior del papalote (en su posición horizontal encerrada) a la cuba (figura 2.2). Otro pasaje se extiende hacia arriba para formar una purga de aire. Este pasaje intersecta con el pasaje de vacío para atomizar mejor el combustible.

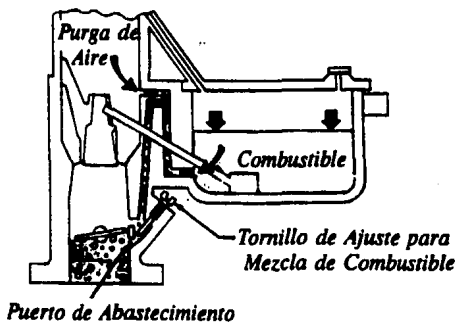


Figura 2.2 Sistema de Operación sin Carga.

El múltiple de vacío en operación produce la diferencia de presión y la presión atmosférica empuja al combustible hacia el pasaje de vacío. Como el combustible fluye hacia el pasaje, se mezcla con aire y la mezcla atomizada finalmente entra al motor por debajo del papalote. Esta mezcla de aire/combustible también es empobrecida con la pequeña cantidad de aire que fluye alrededor del papalote parcialmente cerrado.

2.2.2 Sistema de Baja Velocidad

Debido a que el sistema de Operación sin Carga está limitado a un pequeño y específico rango de RPMs, una vez que el papalote comienza a abrir, este sistema no es capaz de suministrar la mezcla de aire/combustible requerida por el motor. Por lo que un sistema de Baja Velocidad es requerido para la transición entre el sistema de Operación sin Carga y el de Suministro Principal.

El sistema de Baja Velocidad es básicamente una extensión del sistema sin carga (figura 2.3). Debido a que el sistema sin carga está limitado por el tamaño del puerto de abastecimiento sin carga, arriba de éste está localizado un puerto adicional y el cual es referido como el puerto de transferencia. Cuando el papalote comienza a abrir, permite al puerto de transferencia estar sujeto al vacío del múltiple y a un venturi móvil provisto por el filo del papalote. El flujo de combustible desde este puerto se mezcla con el aire adicional en movimiento, que pasa por la abertura del papalote para proveer la riqueza suficiente de la mezcla en el funcionamiento del papalote en velocidades bajas.

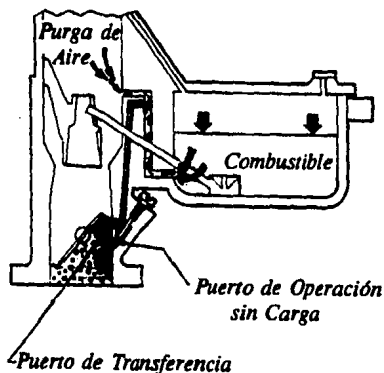


Figura 2.3 Sistema de Baja Velocidad.

2.2.3 Sistema de Suministro Principal

En tanto el papalote continúe abriendo, la responsabilidad de abastecer el

combustible es transferido del sistema de baja velocidad al sistema de suministro principal.

Este sistema consiste de una boquilla de descarga, un venturi reforzador principal y la descarga principal (figura 2.4). Con el papalote abriendo y el motor trabajando más rápido, la relación entre la proporción del flujo de aire y el vacío del venturi resultarán en una mezcla aire/combustible muy constante, mantenida por el sistema de suministro principal.

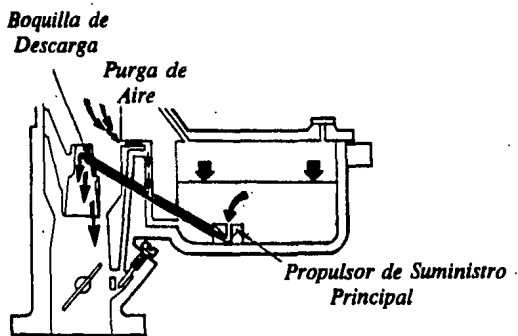


Figura 2.4 Sistema de Suministro Principal.

Como el papalote se mueve hacia la posición de abierto, la cantidad de flujo de aire a través del venturi produce un área de baja presión en el venturi. La salida de la boquilla de descarga está posicionada en el área de baja presión producida por el efecto del venturi. Una diferencia de presión existe ahora entre la salida de la boquilla de descarga y la cuba de combustible. Esta diferencia de presión permite a la presión atmosférica empujar al combustible de la cuba hacia el sistema de suministro principal.

El combustible entra al sistema a través de los propulsores principales, localizados en la parte inferior de la cuba. El barreno propulsor es llamado orificio de abastecimiento y puede estar calibrado para regular la cantidad de combustible que absorbe de la cuba. Como el combustible fluye hacia el sistema de suministro principal se mezcla con el aire que entra a través del purgado de aire a alta velocidad. Esta mezcla de aire y combustible proveen una mezcla bien

atomizada en la boquilla principal de descarga. Esta mezcla se vaporiza cuando se mezcla con la corriente de aire que fluye hacia la boquilla principal de descarga.

2.2.4 Sistema de Enriquecimiento de Potencia

El sistema de suministro principal del carburador está soportado por un sistema de enriquecimiento de potencia. Cuando el motor se encuentra bajo una carga repentina o con un incremento en la demanda de potencia, una mezcla más rica es requerida hasta que la carga extra o la demanda de potencia sean disipadas. El combustible adicional es requerido por el motor y suministrado por el sistema de enriquecimiento de potencia, de los cuales existen dos tipos básicos: Sistema por Vacío y el Sistema Mecánico.

2.2.4.1 Sistema de Enriquecimiento de Potencia por Vacío.

Cuando el motor se encuentra bajo una carga pesada, está operando bajo una demanda de mayor potencia y una disminución de vacío en el múltiple (figura 2.5). Un pasaje de vacío está enrutado hacia el carburador, a un lugar localizado abajo del papalote. Este pasaje enruta el vacío del múltiple de admisión hacia un diafragma operado por una válvula de potencia.

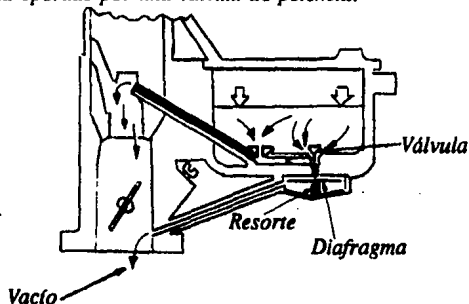


Figura 2.5 Sistema de Enriquecimiento de Potencia por Vacío.

La válvula de potencia está instalada en la cuba donde opera abriendo y cerrando un pasaje de combustible. Cuando el vacío del múltiple de admisión disminuye en una condición de carga pesada, un resorte calibrado empuja la

válvula de enriquecimiento, la cual se abre para permitir una cantidad adicional de combustible, que fluye dentro del sistema principal de descarga, puenteando el propulsor de suministro. Cuando el vacío del múltiple de admisión aumenta, la presión del resorte cerrará la válvula de potencia.

2.2.4.2 Sistema Mecánico de Enriquecimiento de Potencia.

En el sistema mecánico (figura 2.6), cuando el eslabón del papalote es abierto su movimiento es transmitido a la varilla de suministro, la cual está suspendida del eslabón del papalote. Esta varilla tiene dos o más pasos de diferentes diámetros. En la varilla de suministro el diámetro más grande está posicionado en el propulsor de la varilla de carga. Esta condición restringe el flujo de combustible hacia la boquilla principal de descarga. La suficiente cantidad de combustible fluirá para suministrar la mezcla adecuada de aire/combustible requerida por la demanda del motor. Si el papalote es completamente abierto en una aceleración rápida o en una mayor demanda de potencia, sobrevendrá una carga, la varilla de suministro es levantada, originando que el diámetro más pequeño sea levantado dentro del propulsor de la varilla de carga. Ahora la restricción en el propulsor es menor y una mayor cantidad de combustible puede pasar hacia el propulsor. Estas acciones permiten que el sistema principal de carga reciba una cantidad mayor de combustible, resultando en una mezcla de aire/combustible más rica.

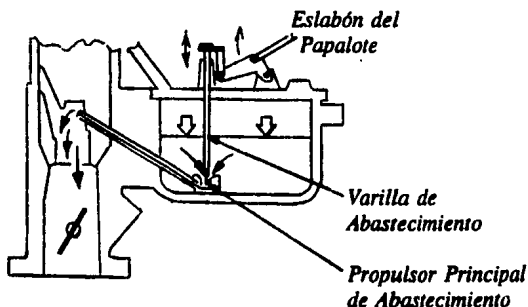


Figura 2.6 Sistema Mecánico de Enriquecimiento de Potencia.

2.2.5 Sistema de Bomba de Acelerador

Otro sistema para agregar combustible sobre un control más directo del conductor es la bomba del acelerador. Cuando el acelerador es repentinamente oprimido, el flujo de aire responde casi inmediatamente. Sin embargo hay un momento de rezago antes de que el combustible en el pasaje más angosto del carburador pueda ganar velocidad para mantener el balance de la mezcla de aire/combustible. Para compensar este desbalanceo de aire momentáneo, la bomba del acelerador ejerce presión al combustible hacia un puerto de descarga dentro de la corriente de aire en el venturi (figura 2.7). Cuando el pedal del acelerador es oprimido, el mecanismo del papalote aplica la presión del resorte al estabón que guía al diafragma. La cantidad extra de combustible movida por el diafragma es proporcional a la abertura del papalote. Una restricción en el pasaje de descarga de la bomba del acelerador se opone a la presión del diafragma, prolongando la descarga de combustible para tener una operación del motor más suave. Tanto como el papalote sea liberado, la presión del resorte empujará al estabón a su posición original, rellenándose el depósito de la bomba. Una válvula check y un contrapeso están localizados en el pasaje para llevar a cabo dos funciones: prevenir que el aire entre al sistema cuando la bomba hace su ciclo de llenado y prevenir que el combustible regrese al sistema en flujos de aire pico.

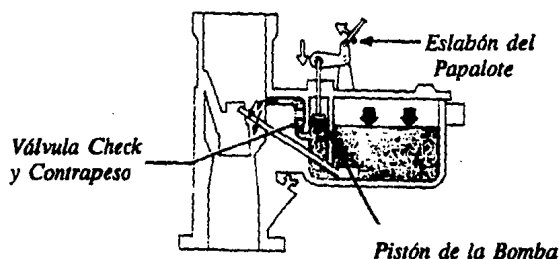


Figura 2.7 Sistema con Bomba del Acelerador.

2.2.6 Inyección Electrónica de Combustible

La diferencia principal entre un sistema con carburador y un sistema de inyección de combustible es que el combustible es suministrado al flujo de aire de admisión, usando uno o más inyectores de combustible. Estos inyectores están montados ya sea en el riel de inyectores en lo alto del múltiple o en el múltiple de admisión de cada cilindro.

En los motores carburados, la diferencia de presión entre el interior del motor y la presión del ambiente exterior ayuda a determinar la cantidad de combustible que es requerida para el funcionamiento del motor. Como se explicó anteriormente, la baja presión producida por el motor origina que el combustible en un sistema carburado sea arrastrado de la caba, debido a que es mayor la presión atmosférica exterior.

En un motor con inyección de combustible un sensor es usado para determinar la diferencia de presión. Estas lecturas de presión entre otras son usadas para determinar la posición del papalote, el contenido de Oxígeno de los gases de escape y las temperaturas del aire de entrada y del refrigerante del motor, los cuales ayudan a controlar la cantidad de combustible requerido para un buen funcionamiento del motor. Las señales de estos sensores son monitoreadas por una computadora.

La computadora controla el funcionamiento del inyector para que suministre la cantidad adecuada de combustible. Con las señales de los sensores, los inyectores de combustible reemplazan los sistemas principales que son usados en un carburador (sin carga, baja velocidad, suministro principal, enriquecimiento de potencia y bomba del acelerador).

El control electrónico del inyector por medio de la computadora permite que el sistema de inyección lleve a cabo la función del sistema de retroalimentación usado en los carburadores.

La figura 2.8 muestra un sistema básico de inyección electrónica de combustible. En un motor con inyección de combustible, una bomba eléctrica es requerida para abastecer el combustible presurizado. Ya sea dentro del tanque, en línea o en combinación de dos bombas. Las bombas son controladas eléctricamente por un relevador de potencia conectado en serie con un interruptor de inercia (figura 2.9), el cual cortará el suministro de corriente de las bombas cuando un

impacto vehicular ocurra. Este interruptor de inercia también funciona como restablecedor manual.

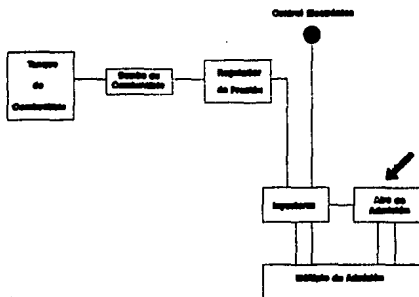


Figura 2.8

Figura 2.8 Sistema Básico de Inyección Electrónica

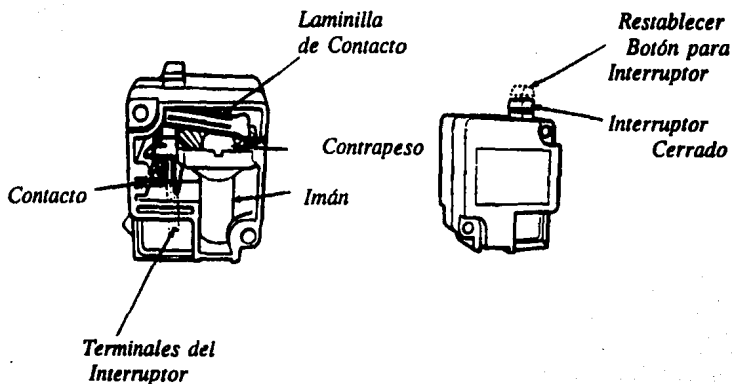


Figura 2.9 Interruptor de Inercia

Todos los sistemas de inyección electrónica están compuestos de las siguientes tres operaciones :

- Aire de Admisión
- Suministro de Combustible
- Control Electrónico

2.2.6.1 Aire de Admisión

Cuando el papalote es abierto, el aire exterior bajo presión atmosférica es forzado hacia el conducto de aire, debido a que la presión en el múltiple de admisión es menor.

La diferencia principal de los motores carburados y con inyección electrónica es que en lugar de venturi, el de inyección usa inyectores para atomizar el combustible dentro del conducto de flujo de aire.

El aire de admisión en un motor con inyección está también en el cuerpo del papalote, pero el papalote está montado horizontalmente (figura 2.10). Una válvula bypass de aire está localizada en lo alto del cuerpo del papalote. Esta válvula es usada para el control de velocidad sin carga.

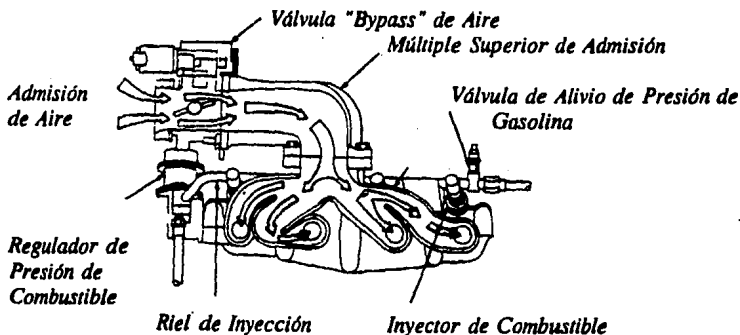


Figura 2.10 Aire de Admisión e Inyección de Combustible en un Sistema Multipuerto

El aire que va hacia el motor es controlado por una válvula mariposa (figura 2.11) o válvulas (figura 2.12). La válvula es actuada por un eslabón y un arreglo de cable de pedal, operado por el conductor, similar al usado en los carburadores.

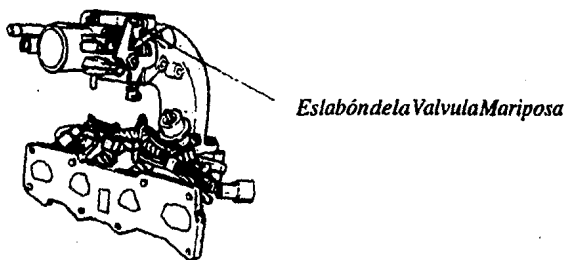


Figura 2.11 Control del Aire por una Válvula Mariposa en la Inyección Electrónica

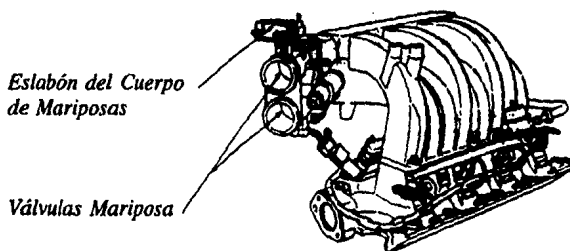


Figura 2.12 Control del Aire por dos Válvulas en la Inyección Electrónica

2.2.6.2 Suministro de Combustible

El combustible es suministrado a los inyectores por medio de una o más bombas eléctricas, de las cuales existen tres sistemas básicos :

- Suministro de Alta Presión dentro del Tanque

En este sistema una bomba de alta presión está localizada en la cuba que está dentro del tanque de combustible. Esta cuba provee un funcionamiento satisfactorio de la bomba durante maniobras extremas y caminos empinados con nivel bajo de combustible.

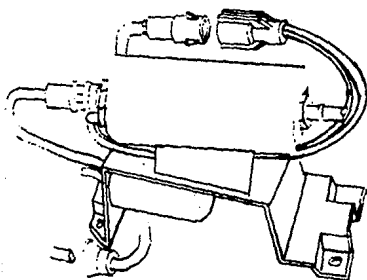
La bomba es capaz de abastecer combustible a una presión de 268.6 KPa (39 psi). También tiene una válvula de seguridad para protección de sobrepresión si se experimenta una presión de salida excesiva. La sobrepresión está restringida a 951.5 KPa (138 psi).

- Sistema de Baja Presión dentro del Tanque

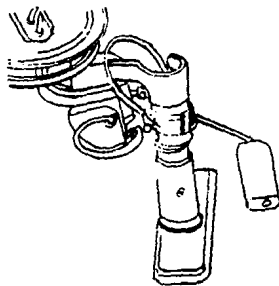
Esta bomba es similar en operación a la usada en alta presión, excepto que su presión de trabajo está limitada a 100 KPa (14.5 psi). También está equipada con una protección de sobrepresión si se experimenta una presión excesiva en la línea de combustible.

- Sistema de Baja Presión dentro del Tanque y Alta Presión en la Línea

Este sistema contiene dos bombas : una bomba de baja presión dentro del tanque, la cual envía combustible a una bomba de alta presión en línea para suministrarlo a los inyectores (Figura 2.13).



Bomba Externa de Alta Presión



Bomba Interna de Baja Presión

Figura 2.13 Sistemas Típicos de Suministro de Combustible

La bomba de baja presión es usada para proveer combustible presurizado en la entrada de la bomba de alta presión, la cual incrementa la presión a 268.6 KPa (39 psi), bombeándolo a los inyectores. Al igual que los otros sistemas también tiene protección en el caso de que las líneas sean restringidas.

2.3 La Computadora (Control Electrónico del Motor EEC IV)

El control electrónico del sistema de inyección de combustible es llevado a cabo por un pequeño microprocesador llamado computadora (figura 2.14).

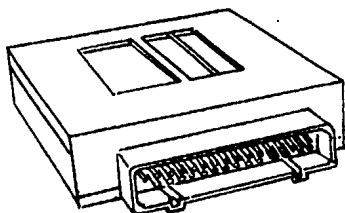


Figura 2.14. Ensamble del Control Electrónico del Motor (EEC IV)

Esta unidad recibe señales de entrada de una serie de sensores. La computadora realiza cálculos basados en estas señales de entrada y entonces envía las señales de control a los inyectores con el objeto de lograr la relación de aire/combustible deseada.

La computadora envía un voltaje de referencia a los potenciómetros y otros sensores que operan como divisores de voltaje. Estos sensores requieren una fuente constante de voltaje para proveer una señal correcta. La computadora monitorea el voltaje de regreso de estos sensores, obteniendo las condiciones de operación del motor.

Este voltaje de referencia es regulado y abastecido por la computadora y es inferior que el voltaje de la batería.

2.3.1 Modos de Operación

La computadora opera en dos modos : control de ciclo abierto y control de ciclo cerrado.

En la operación del control de ciclo abierto, la computadora ignora el nivel de Oxígeno en los gases de escape cuando hace un cambio en el funcionamiento del motor. El ciclo abierto es usado durante condiciones tales como motor frío y papalote totalmente abierto, donde se necesita el enriquecimiento de combustible para proveer un funcionamiento aceptable del motor.

Un circuito de control de ciclo cerrado es aquel que toma muestras de las señales de salida para verificar que tanto cambió el nivel de Oxígeno en los gases de escape. Si el nivel no es el correcto, la computadora detecta esto y hace otro cambio en la dosificación del combustible para producir el resultado deseado. Los sistemas de control de la computadora operan en el automóvil en ambos modos de operación, ciclo abierto y cerrado.

El sensor HEGO es usado para determinar el nivel de Oxígeno en los gases de escape. En el funcionamiento de un motor frío, cuando el sensor HEGO aún no está en operación; la computadora opera en ciclo abierto, ya que no tiene forma de determinar que relación de aire/combustible existe. Una vez que el sensor empieza a calentarse y a enviar señales a la computadora, con información de la relación de aire/combustible y otros sistemas de condiciones de operación sean cumplidas, tales como refrigerante del motor tibio, la computadora realizará cambios a la relación de aire/combustible de acuerdo a las señales del sensor HEGO.

Con el objeto de que la computadora calcule la frecuencia y energización de los inyectores, debe recibir información actualizada y relacionada con las siguientes condiciones de operación del motor:

- Posición del cigueñal y Velocidad del motor.*
- Temperatura del aire de admisión y/o Flujo de aire de admisión.*
- Temperatura del refrigerante del motor.*
- Contenido de Oxígeno en los gases de escape.*
- Porcentaje de flujo de recirculación de gases de escape.*
- Posición del papalote.*
- Presión Absoluta en el múltiple y/o Presión Barométrica Absoluta.*

2.4 Sistemas de Control de Emisiones Evaporativas

Los sistemas de control de emisiones evaporativas están diseñados para que los gases originados por la vaporización del combustible en el tanque de gasolina, el vapor de aceite y la despreciable cantidad de aire/combustible que se fuga a través de los pistones, sean recirculados hacia el múltiple de admisión por medio de los siguientes sistemas :

- La ventilación positiva del cárter (PCV).
- El canister (Depósito de Carbón Activado).

En la figura 2.15 se muestra un sistema esquemático, donde la computadora envía una señal al solenoide para cerrar el paso del vapor de combustible cuando el automóvil se pone en operación (arranque en frío), después de un lapso muy corto, la computadora envía una señal al solenoide para que deje fluir el vapor de combustible hacia el múltiple de admisión, el cual se mezcla con el vapor de aceite y el aire/combustible que fluyen a través de la válvula de ventilación positiva (PCV).

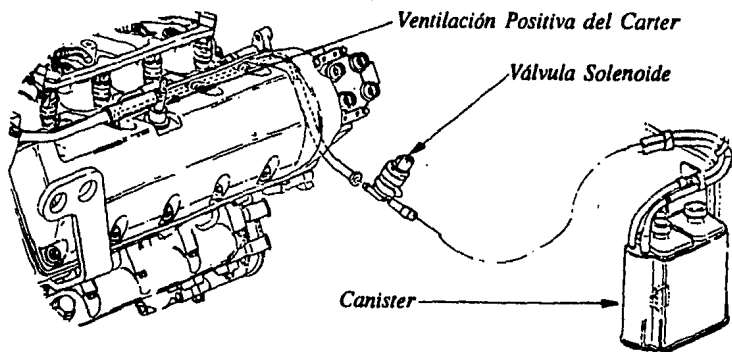


Figura 2.15 Sistemas de Control de Emisiones Evaporativas del Canister y Válvula PCV

2.5 Sensor de Oxígeno en los Gases de Escape (HEGO).

Cuando la computadora está en operación de ciclo cerrado, está controlando el flujo de combustible de acuerdo a las señales recibidas del sensor de Oxígeno en los gases de escape, figuras 2.16 y 2.17.

El sensor es un aparato con cuerda que va dentro del múltiple de escape, de tal forma que su punta está expuesta al flujo de los gases de escape. Esto provee una señal que indica si la relación aire/combustible es rica o pobre comparada con el punto estequiométrico. El punto estequiométrico se usa para determinar el balance perfecto del nivel de Oxígeno en el escape.

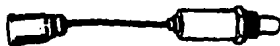


Figura 2.16 Sensor de Oxígeno en los Gases de Escape (HEGO).

El sensor HEGO actúa como fuente de voltaje y resistencias en serie. Si la relación de aire/combustible es pobre producirá un voltaje bajo (aproximadamente de 0.4 V). Si la relación de aire/combustible es rica producirá un voltaje alto (aproximadamente de 0.6 V) a 350 °C (662 °F) en la punta del sensor.

El elemento sensor es un dedal cerámico de Dióxido de Zirconio con electrodos de Platino. La cerámica es un ión-conductor de Oxígeno, la cual genera una señal de voltaje como resultado de la diferencia de presión parcial del Oxígeno, entre los gases de escape en la superficie exterior y el aire ambiente en la superficie interior. Un punto de ajuste preseleccionado determina si la señal del HEGO indica una relación de aire/combustible pobre o rica.

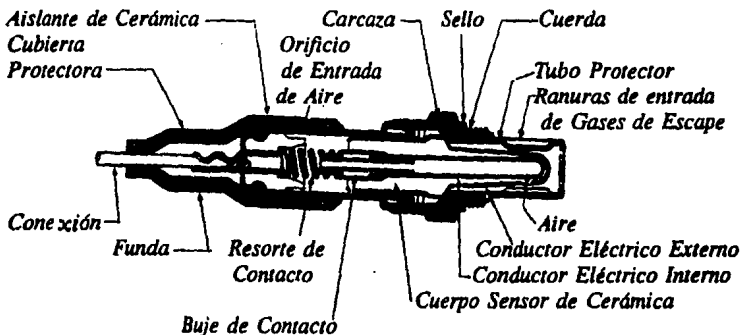


Figura 2.17 Sección del Sensor de Oxígeno en los Gases de Escape.

Para ajustar correctamente la relación aire/combustible, la computadora también debe conocer la velocidad del flujo de la recirculación de los gases de escape en el múltiple de admisión.

El sensor de posición (EVP) de la válvula de Recirculación de los Gases de Escape (EGR), montado en lo alto de la válvula EGR sirve para este propósito. El sensor EVP es un potenciómetro lineal, el cual consiste de un elemento resistivo y de una flecha-solenioide. El rango de desplazamiento de la flecha es de 0.0 a 12.7 mm (0.50"), la computadora aplica un voltaje de referencia al sensor EVP y monitorea el voltaje resultante de salida producido por el sensor, de tal forma que sigue la posición del perno guía de la válvula EGR. El voltaje de salida es directamente proporcional al del perno guía de la válvula EGR. Esto permite a la computadora, determinar el flujo de gases a través de la válvula EGR en cualquier momento (Figura 2.18).

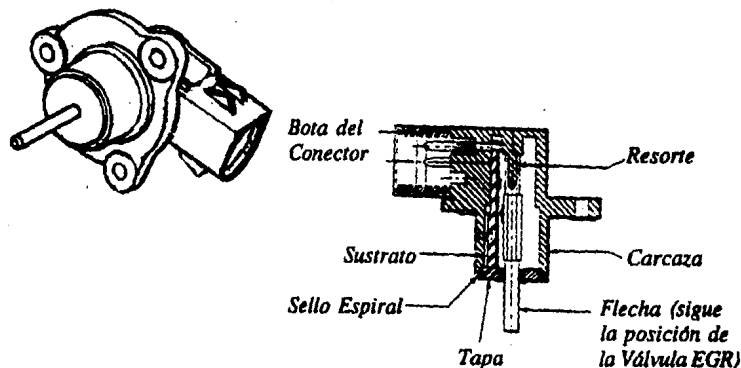


Figura 2.18 Sensor de Posición de la Válvula EGR (EVP).

2.6 Sistema de Recirculación de los Gases de Escape (EGR).

La principal función de este sistema es controlar las emisiones de Oxidos de Nitrógeno, reduciendo la temperatura en la cámara de combustión. Los NO_x es un compuesto de los dos principales elementos del aire :

O - Oxígeno (20%)

N - Nitrógeno (80%)

de los cuales el Oxígeno se usa para la combustión con la gasolina y el Nitrógeno en condiciones ideales simplemente pasa por el sistema de escape. Sin embargo si las temperaturas de combustión del motor son muy altas, tiene lugar en la cámara de combustión una reacción química entre el Nitrógeno y el Oxígeno.

Las alternativas básicas para reducir la formación de NO_x son :

1. Enriquecer la mezcla aire/combustible para obtener una operación más fría. Esto por supuesto reduce el rendimiento de combustible e incrementa otros contaminantes (Hidrocarburos no quemados y Monóxido de Carbono).

2. Bajar la relación de compresión. Recientemente se han reducido las relaciones de compresión para hacer posible el uso de gasolinas sin Plomo. Sin embargo una relación de compresión muy baja, conduce a un ineficiente quemado de combustible y altas emisiones de HC.

3. Recircular parte de los gases de escape. Esta es la mejor manera que se ha encontrado para disminuir la temperatura de combustión y reducir las emisiones de NO_x ; sin comprometer el rendimiento de combustible, el comportamiento del motor y el control de emisiones de HC.

El sistema EGR alimenta parte de los gases quemados a los cilindros, reduciendo así la temperatura de combustión. La operación básica del sistema EGR se ilustra en la figura 2.19.

La válvula EGR sirve para controlar el flujo de gases de escape y es operada por vacío. En la mayoría de los sistemas, ésta se sujeta a un espaciador que se encuentra entre el múltiple de admisión y el carburador. Los gases de escape pasan a través del espaciador y fluyen hacia el puerto de entrada de la válvula EGR y en caso de que esté abierta (accionada por vacío), los gases fluirán a través de la válvula para combinarse con la mezcla de aire/combustible proveniente del carburador. El efecto es diluir y empobrecer la mezcla de tal forma que ésta pueda quemarse por completo, pero con una reducción de las temperaturas en las cámaras de combustión.

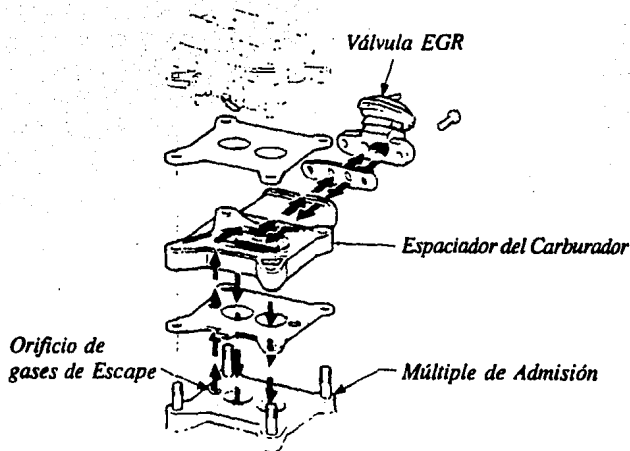


Figura 2.19 Sistema de Recirculación de Gases de Escape (EGR).

En resumen los efectos de la recirculación de los gases de escape son :

- Reducción de la temperatura de combustión.
- Empobrecimiento de la mezcla aire/combustible.
- Se mejora la combustión.
- La presión de combustión se mantiene a un nivel tal que previene preigniciones o cascabeleo.

2.7 Convertidores Catalíticos

El Convertidor Catalítico consiste de una carcasa exterior de acero inoxidable y en su interior se encuentra un sustrato de cerámica recubierto con un esmalte de Alúmina, el cual contiene metales preciosos como el Paladio, Platino y Rodio (Figuras 2.20 y 2.21).

El gas de escape al pasar a través de las celdillas del sustrato, desencadena una reacción química, oxidando en gran medida los Hidrocarburos no quemados y el Monóxido de Carbono y a su vez se reducen los Oxidos de Nitrógeno, obteniéndose vapor de agua (H_2O), Bióxido de Carbono (CO_2) y Nitrógeno (N_2) principalmente.

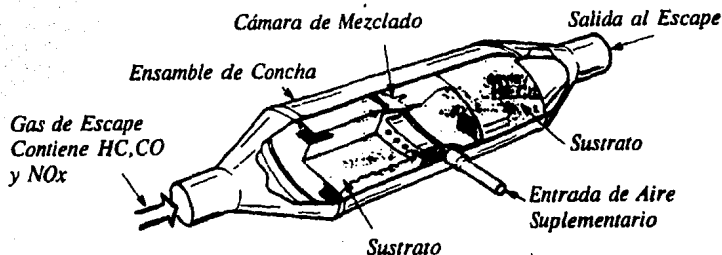


Figura 2.20 Componentes del Convertidor Catalítico

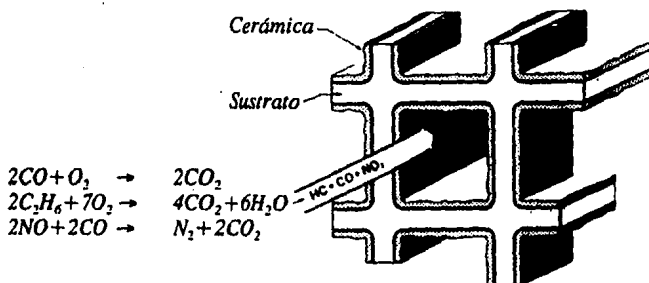


Figura 2.21 Diagrama Funcional del Convertidor Catalítico

Una variante del convertidor catalítico es aquella que en lugar de sustrato, contiene perdigones (pellets) impregnados con los materiales activos, pero tiende a desaparecer. Otra variante es el convertidor catalítico con dos sustratos e inyección de aire para propiciar una reacción más completa y con el principio de operación de un sólo sustrato.

Los convertidores catalíticos son altamente eficientes y confiables si se usa gasolina sin Plomo y a los vehículos se les da un mantenimiento adecuado. El uso de gasolina con Plomo (como la NOVA) desactiva permanentemente al convertidor envenenándolo y creando restricción al paso de gas de escape, que puede a su vez ocasionar daños severos al motor. Antes de llegar a este extremo el vehículo contaminará excesivamente.

El mantenimiento adecuado es vital para evitar el sobrecalentamiento del convertidor y sinterizado de los metales, lo cual ocasiona también desactivación permanente de su actividad catalítica y posibles daños a los componentes internos del motor. Fallas consideradas como menores y sencillas de corregir tales como cables de bujía dañados o bujías con funcionamiento intermitente o inoperante, son capaces de incrementar la reacción química dentro del convertidor y llegar a desactivar parcial o totalmente su operación si es que no son corregidos oportunamente. Algo similar sucede si el motor pasa aceite debido a daños o desgaste de sus componentes internos.

2.8 Bomba Secundaria de Aire

Hasta ahora se ha hablado de los sistemas de emisiones que reducen la cantidad de HC y CO, por medio de una mejor combustión y un sistema de recirculación de gases de escape que disminuye la emisión de NO_x, reduciendo las temperaturas pico de combustión. Sin embargo estos sistemas no remueven todas las emisiones de HC, CO y NO_x, por lo que una mejor reducción de contaminantes es necesaria en el sistema de escape.

2.8.1 Suministro de Aire Secundario

El aire fresco es suministrado al sistema de escape a través de la bomba secundaria de aire. En el escape caliente, el Oxígeno contenido en el aire se combina con los gases HC y CO para convertirlos en vapor de agua y CO₂. A continuación se enlistan los modos de operación de los diferentes suministros de aire secundario

a) Bomba Secundaria de Aire (figura 2.22).

- *El aire es suministrado cuando el motor está funcionando pero puenteado a la atmósfera en modos de operación donde la mezcla en el escape es rica.*
- *La bomba convencional suministra únicamente aire hacia el múltiple de admisión, por lo cual usa una válvula "bypass".*
- *La bomba direccional de aire suministra aire ya sea al múltiple o al convertidor catalítico, para lo cual usa una válvula que combina el aire.*

b) Suministro de Aire Pulsativo (figuras 2.23).

- *Este sistema usa pulsaciones naturales en el sistema de escape.*

- El aire fluye cuando la presión en el filtro de aire es mayor que la contrapresión en el escape.
- Puede entregar solo aire al múltiple de escape o al múltiple de escape y al convertidor catalítico.

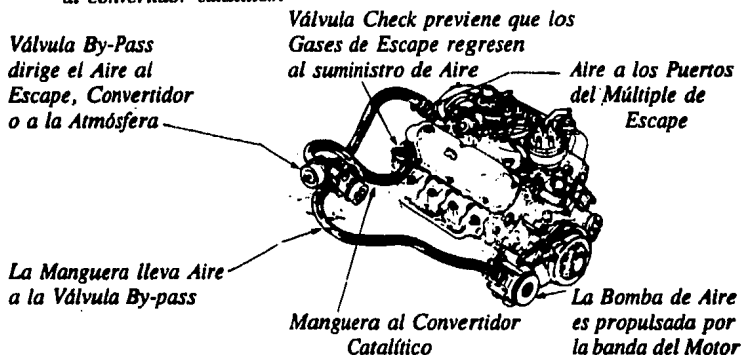


Figura 2.22 Bomba Secundaria de Aire.

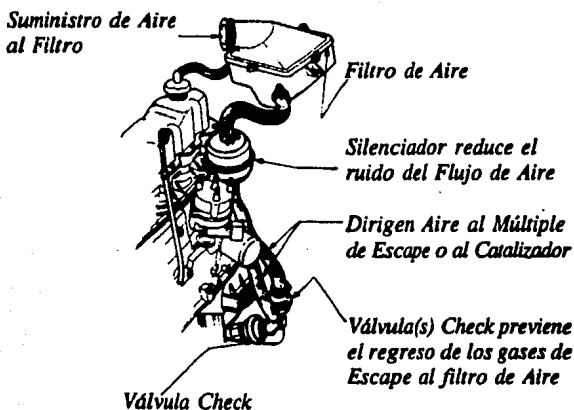


Figura 2.23 Suministro de Aire Pulsativo.

3. CATALIZADORES DE OXIDACION CONVENCIONAL PARA EL CONTROL DE EMISIONES DE MONOXIDO DE CARBONO E HIDROCARBUROS

3.1 Introducción

Los primeros gases contaminantes de vehículos automotores que se controlaron oficialmente en E.E.U.U., fueron el Monóxido de Carbono (CO) y los Hidrocarburos (HC) no quemados. Para cumplir con esta legislación, los fabricantes de automóviles diseñaron sistemas de control de emisiones que incorporaban Catalizadores.

El diseño básico de un sistema de control de emisiones, que incluya un catalizador de oxidación, requiere de un control de suministro de combustible y de un abastecimiento auxiliar de aire al Catalizador que provea el Oxígeno suficiente para el proceso de combustión.

El Platino y el Paladio tienen la más alta actividad específica para la oxidación del CO y HC. Estos metales provocan la oxidación catalítica, a baja temperatura para el arranque en frío y en condiciones normales de operación ofrecen estabilidad térmica. Los catalizadores con metales nobles resultaron ser el método más efectivo para el control de CO y HC.

La cinética de oxidación del Monóxido de Carbono sobre el Platino (el cual se inhibe por el CO a altas concentraciones), combinada con la aún mejor actividad de oxidación del Paladio sobre los Hidrocarburos saturados; conduce al diseño de catalizadores con metales que contengan Platino y Paladio.

El sustrato monolítico produce una mayor caída de presión con respecto al catalizador de bolas, lo cual dió por resultado la preferencia del monolito en los catalizadores de oxidación.

La durabilidad de los catalizadores se ve afectada por las impurezas de Plomo en los gases de escape y por las altas temperaturas de operación. A altas temperaturas los efectos del envenenamiento por Plomo pueden ser parcialmente controlados, pero la desactivación térmica se vuelve dominante. A bajas temperaturas de operación, el catalizador es menos tolerante al Plomo.

3.1.1 Legislación de Emisiones de Escape en Vehículos Automotores

Los E.E.U.U., Japón, Australia y recientemente la Comunidad Europea; han introducido legislaciones para el control de contaminantes en los vehículos, de las cuales la más severa es la decretada por los E.E.U.U..

Las normas y los procedimientos de prueba establecidos en E.E.U.U., tienen una influencia directa en el diseño de los motores y de los sistemas de control de emisiones, no solamente en los Estados Unidos sino en toda la industria automotriz alrededor del mundo. El porcentaje de conversión de contaminantes que se requiere para cada vehículo esta en función, en gran medida de su economía de combustible ya que las unidades de las emisiones contaminantes están especificadas en gramos por milla o por kilómetro (de acuerdo al Procedimiento de Prueba CVS-75), así como gramos por unidad de potencia BHP (según el Procedimiento de Prueba Transient).

3.2 Fuentes de Emisiones Contaminantes de los Vehículos Automotores

La mayor fuente de emisiones y a la vez la más difícil de controlar, es la contenida en los gases de escape y en menor proporción las emisiones evaporativas provenientes del carter, carburador y tanque de gasolina.

Los niveles de emisiones de HC, CO y NO_x , se describen en la Figura 3.1, la cual es una gráfica que muestra estos niveles como función de la relación aire/combustible, bajo condiciones específicas del motor.

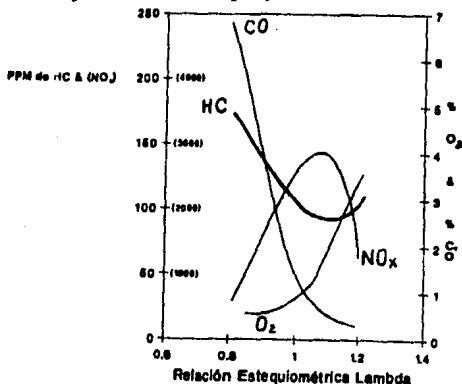


Figura 3.1 Niveles de emisiones en función de la relación aire/combustible

Lambda, se define como la relación aire/combustible "real" dividida entre la relación aire/combustible "ideal o estequiométrica", en la cual se suministra únicamente el aire suficiente al motor para quemar completamente la gasolina; obteniendo así Bióxido de Carbono y vapor de agua.

La Figura 3.1, también ilustra el problema fundamental en el control de emisiones, siendo este la alteración de la relación aire/combustible, debido a que los altos índices de NO_x , se producen cuando las emisiones de HC y CO son bajas y viceversa. La potencia del motor y la economía de combustible, no pueden ser ignoradas, ya que bajo condiciones normales de manejo se encuentran en el máximo o cerca de la relación estequiométrica de aire/combustible ($\text{Lambda}=1$). El sistema ideal de control de emisiones desde el aspecto de potencia/economía de combustible, es aquel que opera en o cerca del punto estequiométrico. La tecnología moderna de máquinas de "combustión pobre", permite que el balance potencia/economía de combustible se obtenga inclinándose hacia el lado pobre del punto estequiométrico.

Los tres contaminantes en los gases de escape se generan durante el proceso de combustión, se forman CO y HC por una combustión incompleta y se incrementan cuando decrece la relación aire/combustible. Las emisiones de NO_x resultan de la combustión directa del Nitrógeno y Oxígeno a altas temperaturas y presiones que prevalecen en la cámara de combustión en el momento de la ignición de la mezcla aire/combustible.

3.3 Catalizadores de Oxidación

Aspectos de diseño.

Los elementos básicos de un sistema catalizador para el control de emisiones de un vehículo con Carburador (modelo 1975 en E.E.U.U.) son:

1. Carburador con sistema de arranque rápido en frío con ahogador eléctrico, calibrado para ofrecer durabilidad, buena economía de combustible y manejabilidad.

2. Una unidad catalizadora de oxidación, posicionada de tal forma que tenga un rápido calentamiento pero que no sufra desactivación por altas temperaturas. El volumen del catalizador se determina, tomando en consideración el 80% del desplazamiento del motor.

3. Frecuentemente se acondiciona una bomba de aire propulsada por el motor, para proveer aire adicional a los gases de escape, asegurando así la oxidación en cualquier modo de operación del motor. Esta bomba fue remplazada posteriormente por una válvula pulsativa de aire (o de diafragma). Con el advenimiento de las tecnologías de combustión pobre ya no es necesario agregar aire.

4. Un sistema de recirculación de gases de escape para bajar la temperatura de combustión, controlando así las emisiones de NO_x .

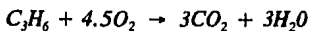
3.4 Química Catalítica

La función de un catalizador de oxidación es hacer reaccionar al CO y HC para convertirse en CO_2 y H_2O . La reacción tiene lugar en una superficie sólida y su eficiencia está relacionada con la cantidad de superficie disponible. El catalizador activo está disperso sobre la superficie de un material denominado "soporte". Este soporte puede ser en forma de bolas o bien la más comúnmente usada estructura monolítica. El monolito es cerámica extruída el cual sirve como soporte a los elementos catalizadores (Pt, Pd, Rh) que se presentan diluidos en un esmalte.

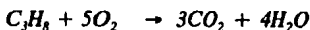
Las reacciones químicas básicas son :



Ilustrando el propileno como hidrocarburo insaturado :



Y el propano como hidrocarburo saturado :



El reactor catalítico esta diseñado para cumplir con los siguientes requisitos:

-Temperatura de "despegue" (temperatura en la cual se alcanza la máxima eficiencia de conversión) menor de 250 °C para ambos CO y HC.

- Altas eficiencias de conversión a "velocidades de espacio" de hasta 150,000 volúmenes de gas/volumen de reactor hr.
- Resistencia al envejecimiento térmico y a temperaturas sostenidas de hasta 850°C.
- Resistencia a excursiones transitorias a temperaturas arriba de 1000 °C.
- Resistencia al envenenamiento por elementos tales como Plomo (Pb), Fósforo (P) y Azufre (S) que pueden estar presentes en la gasolina y aceites lubricantes.

3.5 Elección de los Ingredientes Catalíticos

Muchos sistemas catalizadores fueron evaluados en un esfuerzo por desarrollar uno que tuviera la actividad y la durabilidad necesaria para cumplir con las normas federales de emisiones en E.E.U.U. para CO y HC hasta 80,000 y 160,000 Km sin cambiar el catalizador. Se evaluaron metales base, el grupo de metales del Platino y sistemas compuestos, pero solamente el grupo de metales del Platino resultó exitoso. El Platino y el Paladio tienen la más alta actividad específica para la oxidación del CO como se muestra en la tabla 3.1.

TABLA 3.1

Relación de Oxidación Específica del CO
(ml Total de Partículas Suspensas CO₂/min-m²)

Pt	100
Pd	500
CuO	11
CuCr ₂ O ₄	5
Cr ₂ O ₃	0.03
NiO	1.5

**Actividad Específica Relativa de
Catalizadores para Oxidación de CO**

3.6 Cinética de la Oxidación del CO

Los catalizadores de Platino son muy activos, sin embargo su funcionamiento se inhibe por una fuerte adsorción de CO en la superficie del Platino, lo cual impide que el Oxígeno se adsorba y reaccione con las especies de CO adsorbidas.

La eficiencia de conversión se verá mas afectada bajo condiciones de arranque en frío con ahogador. Esta condición se corrige mediante la adición de Paladio, el cual tiene una débil adsorción química y promueve la relación de oxidación del CO sobre el Platino.

Los catalizadores de metales base son comparativamente mucho menos activos como se muestra en la tabla 3.1. Estos también tienen una menor resistencia al Azufre y se inhiben con el CO₂ en ciertas condiciones. La oxidación del CO sobre: CuO, MnO₂, ZnO/CuO disminuye debido a la formación de carbonatos en la superficie.

3.7 Oxidación de Hidrocarburos

La razón de oxidación de un hidrocarburo insaturado tiene que ver con la fuerza de adhesión del Oxígeno al metal. La figura 3.2 define la relación logarítmica de oxidación del Propileno (moles / m² seg.) a 300 °C para varios metales, contra su calor de formación de óxido estable, ΔH_o .

Razón de Oxidación del Propileno @ 300°C

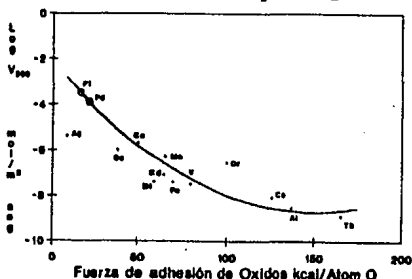


Figura 3.2 Razón de Oxidación del Propileno en Función de la Fuerza de Adhesión de los Óxidos Metálicos

El Platino y el Paladio tienen la más alta actividad para la oxidación del Propileno, aproximadamente cien veces más activo que el mejor metal base. Mientras que el Platino es ligeramente más activo que el Paladio para la oxidación de Hidrocarburos insaturados, también es sustancialmente más activo para la oxidación de Hidrocarburos saturados. Esto se muestra en la figura 3.3 donde el calor de formación de óxido del metal, se grafica contra la razón de oxidación del Propano a 300 °C. La razón de oxidación del Hidrocarburo saturado es menor que para el insaturado, como se podría esperar.

Razón de Oxidación del Propano @ 300°C

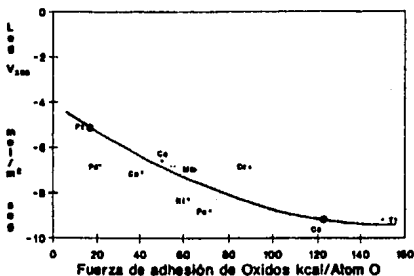


Figura 3.3 Razón de Oxidación del Propano en Función de la Fuerza de Adhesión de los Óxidos Metálicos

En resumen los metales nobles tienen la más alta actividad para la oxidación del CO y HC. Para la oxidación del CO el Paladio es mejor que el Platino debido al fuerte efecto de inhibir la reacción del CO sobre el Platino. Para Hidrocarburos insaturados el Platino es aproximadamente equivalente al Paladio, sin embargo es sustancialmente mejor para Hidrocarburos saturados.

La composición que se usa comúnmente en los catalizadores para propósitos de oxidación, es una formulación de Platino/Paladio. Algunos fabricantes han elegido el uso de formulaciones Platino/Rodio, las cuales y no obstante que son más caras, ofrecen la ventaja de controlar las emisiones de NO_x durante períodos de fuerte aceleración, que es cuando se producen generalmente y cuando la mezcla aire/combustible tiende a ser rica.

3.8 Dependencia de la Temperatura

En la descripción previa de la cinética de oxidación del CO sobre el Platino, se mencionó la importancia de las temperaturas de operación en frío. Cuando el motor está frío, se requieren bajas temperaturas de despegue para el control de emisiones ya que la mayoría de CO y HC se emiten por una combustión incompleta. Esto se ilustra en la figuras 3.4, 3.5 y 3.6 las cuales muestran las emisiones de CO, HC y la temperatura del catalizador como una función del tiempo en un modo particular de manejo. El grueso de las emisiones se liberan durante el arranque en frío del vehículo.

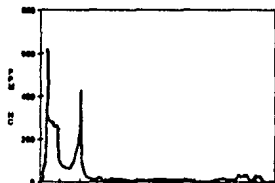


Figura 3.4 Temperatura de despegue de HC.

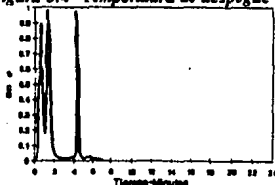


Figura 3.5 Temperatura de despegue de CO

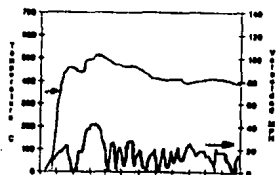
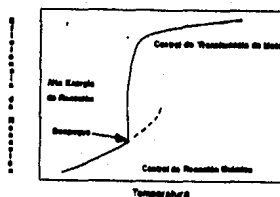


Fig. 3.6 Emisiones HC-CO en dinamómetro

Los catalizadores del grupo metálico Platino, se caracterizan por una curva de despegue aguda (figura 3.5), indicando una gran energía de activación comparada con la tenue curva de activación de los metales base, indicando así su baja energía de activación.

Figura 3.7 Curva de Despegue



Un pequeño incremento de temperatura cercano a la región de despegue resulta en un sustancial incremento en la eficiencia de reacción. La alta energía de activación del grupo de metales Platino y su calor de reacción tan bajo provocan que la relación temperatura-eficiencia sea tan empinada.

El catalizador es necesario para lograr altas eficiencias de conversión a altas temperaturas con cortos tiempos de contacto. Para prevenir una excesiva limitación de la razón de conversión por transferencia de masa, se requiere que el soporte monolítico tenga una gran superficie geométrica. La figura 3.8 muestra el efecto de la densidad de las celdas del monolito en la eficiencia de conversión de un catalizador nuevo y uno envejecido. La mayoría de los reactores monolíticos que se usan actualmente tienen 62 celdas/cm².

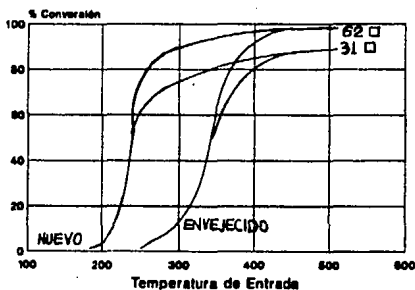


Figura 3.8 Efecto de la Densidad de Celdas en la Eficiencia de Conversión
31 □/cm², 0.3 mm de Pared vs 62 □/cm², 0.15 mm de Pared.

Las temperaturas requeridas para el 50% de conversión del CO y HC se muestran en la figura 3.9. El efecto benéfico del Paladio sobre el Platino puede ser visto claramente en el primer grupo de catalizadores con formulación Pt/Pd. El siguiente grupo de temperaturas de despegue es el de los catalizadores de tres metales, el cual muestra el efecto de agregar Paladio a catalizadores Pt/Rh. El efecto promotor del Rodio (más caro) sobre el Paladio se muestra a la derecha de los catalizadores de tres metales. Los dos grupos finales, muestran el efecto de la carga de metales y de la carga de esmalte en la temperatura de despegue.

TEMPERATURA PARA EL 50% DE CONVERSION DE HIDROCARBUROS

TEMPERATURA PARA EL 50% DE CONVERSION DE CO

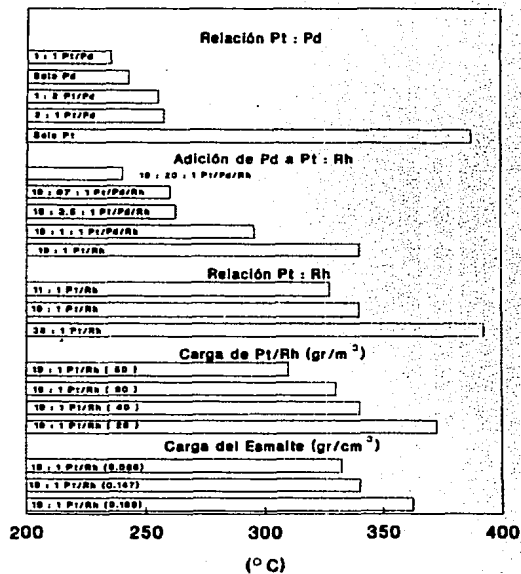
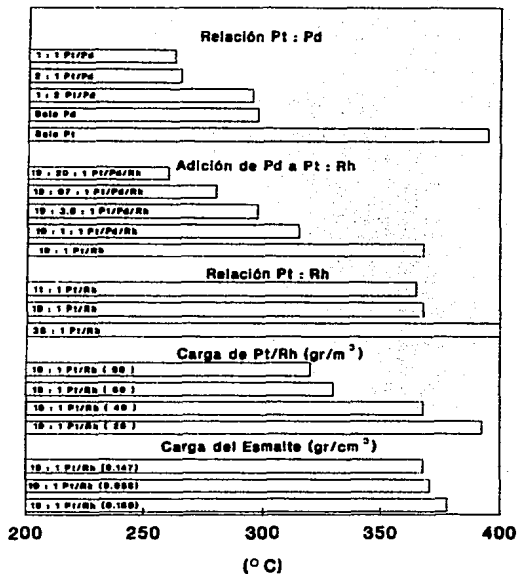


Figura 3.9

3.9 Durabilidad del Catalizador

La degradación del catalizador puede ocurrir por: vibraciones mecánicas, abrasión por partículas, choque térmico, sinterizado térmico y envenenamiento por residuos varios. De las anteriores las dos más importantes son: envenenamiento por Plomo y sinterizado de la superficie del catalizador. La razón de desactivación debida al envenenamiento por impurezas de Plomo y Fósforo en los gases de escape, se muestra en la figura 3.8, como una función del nivel de impurezas.

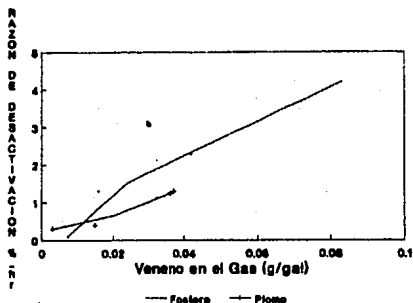


Figura 3.8 Razón de Desactivación por Envenenamiento de Plomo y Fosforo.

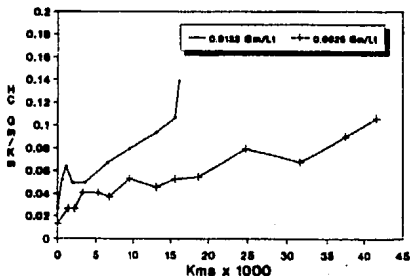


Figura 3.9 Emisiones de HC vs Km recorridos.

En la figura 3.9 observamos que las emisiones de HC son función del contenido de Plomo en la gasolina.

3.10 Efecto de la Temperatura en el Envenenamiento

La distancia del catalizador al múltiple de escape, asociada con la cantidad de HC y CO, afectarán la temperatura de operación del convertidor. También afectará la naturaleza y distribución de las especies de Plomo depositadas en la superficie del catalizador. En un esfuerzo por estudiar los efectos relativos de la desactivación por temperatura y envenenamiento; se instalaron catalizadores a 279.4 mm (posiciones 1 y 2) y a 2,591 mm (posiciones 3 y 4) del múltiple de escape. Las posiciones 1 y 3 se corrieron con mayores concentraciones de CO que las posiciones 2 y 4. Los catalizadores se sometieron a 300 horas usando gasolina de 0.008-0.013 gr/Lt. Después de esta operación se verificaron las emisiones de HC en un vehículo esclavo. Posteriormente se analizó el Plomo que se recogió en la superficie de cada uno de ellos. La tabla 3.2 resume los resultados de las pruebas.

TABLA 3.2

**Prueba de Durabilidad 300 hr
de Depósitos de Plomo**

Posición	1	2	3	4
Distancia al Múltiple de escape (mm)	279.4	279.4	2,591	2,591
Temperatura Máxima °C	770	660	650	490
% de depósitos de Plomo	13	47	28	30
Superficie	0.99	8.26	6.08	13.5
% de Conversión después de 300 hr	81	84	80	89

La baja recolección de Plomo de la posición 1 implica que la alta temperatura de operación está asociada con un menor envenenamiento por Plomo y el caso contrario para las bajas temperaturas de operación. La pérdida de conversión de HC puede ser explicada por la severa disminución de la superficie a esa temperatura de operación. Bajo estas condiciones predomina la desactivación térmica. La posición 3 en contraste, muestra una alta recolección de Plomo a una más baja temperatura de operación, asociada con la pérdida de superficie. La causa dominante de desactivación en este caso es el

envenenamiento por el particularmente tóxico compuesto de haluro de Plomo. En la posición 2, el veneno resultó ser predominantemente depósitos de óxido de Plomo. No obstante que el catalizador recolectó mas Plomo en esta posición, su comportamiento no fue tan severamente afectado como en el catalizador de la posición 3. Por esto, en cuanto los niveles de Plomo empiecen a disminuir en las gasolinas, la mayor fuente de desactivación serán las altas temperaturas.

4. CATALIZADORES DE TRES VIAS Y LA REMOCION DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

4.1 Introducción

Los catalizadores de tres vías están diseñados para convertir simultáneamente Hidrocarburos (HC), Monóxido de Carbono (CO) y Oxido de Nitrógeno (NO_x) en agua (H_2O), Bióxido de Carbono (CO_2) y Nitrógeno (N_2).

Los catalizadores de tres vías, involucran muchas reacciones complejas : entre oxidar y reducir especies en el flujo del escape.

Se encontró que el comportamiento catalítico para la remoción de los NO_x es dependiente de la actividad global del catalizador, es decir, de las reacciones de NO_x más CO, HC y O_2 y de la selectividad catalítica que es la habilidad de catalizar una reacción en favor de otra.

Hay dos aspectos que son particularmente importantes en la selectividad de un catalizador de tres vías :

1. La habilidad de reducir selectivamente los NO_x a N_2 y no NH_3 .
2. La habilidad de reducir selectivamente los NO_x a N_2 en presencia de un exceso estequiométrico de O_2 (condiciones propicias de oxidación).

El Rodio (Rh) es el catalizador preferido para la reducción de NO_x y se usa en los catalizadores de tres vías debido a su alta actividad y buena selectividad para la formación de N_2 . El Platino (Pt) y el Paladio (Pd) son mucho menos activos que el Rh para la reducción de los NO_x y producen grandes cantidades de NH_3 . Desafortunadamente no se conoce ningún catalizador que pueda reducir satisfactoriamente NO_x a N_2 bajo condiciones propicias de oxidación. La caída en la conversión de NO_x bajo condiciones de mezcla oxidante, conjuntamente con la notoria disminución en la remoción de HC y CO en condiciones de mezcla reductora (rica) es lo que define el rango aire/combustible de un catalizador de tres vías, donde pueden suceder simultáneamente altas conversiones de HC, CO y NO_x . Este estrecho rango de aire/combustible, requiere el uso de sofisticados dosificadores de combustible y controles electrónicos que mantengan la operación del motor cerca del punto estequiométrico.

El estudio de los picos en el comportamiento de un catalizador de tres vías demostró que las emisiones ricas en CO, pueden mejorarse mediante la adición de promotores, los cuales almacenan O₂ bajo condiciones de mezcla pobre para su subsecuente liberación durante las excursiones a la zona rica y/o promover la reacción de cambio de fase de agua a vapor para una mejor remoción del CO. Estudios recientes sobre los promotores han resultado en un sustancial ensanchamiento del rango aire/combustible, debido al comportamiento mejorado del CO.

En este capítulo nos concentraremos en los catalizadores diseñados para convertir NO_x en N₂ y los factores que afectan y definen sus características de comportamiento. Aunque la descomposición del NO es :



ésta es termodinámicamente favorecida bajo las condiciones del escape del automóvil, aunque a la fecha no se ha encontrado ningún catalizador lo suficientemente efectivo para esta reacción y que pueda usarse en aplicaciones de control de emisiones vehiculares. En consecuencia el exitoso catalizador de tres vías comprende numerosas y complejas reacciones de oxidación y reducción en las especies del escape. Por lo tanto no es sorprendente que los catalizadores de tres vías modernos contengan muchos y variados componentes que proporcionen la actividad global requerida. Estos componentes están presentes para catalizar las reacciones de oxidación tanto del CO como del HC y la reducción de los NO_x. Por lo tanto nos concentraremos en los catalizadores de reducción de NO_x y en los factores que determinan el comportamiento global de un catalizador de tres vías, los cuales no solamente dependen de la actividad catalítica sino también de la selectividad catalítica y de la respuesta del catalizador a variaciones en la composición de los gases de escape.

4.2 Reacciones Involucradas en Convertidores de Tres Vías

La tabla 4.1 resume las reacciones más importantes que se han encontrado en la catálisis de tres vías. Las reacciones 1, 2 y 3 son de oxidación por la conversión de CO, HC y O₂ en CO₂ y H₂O. Las reacciones 4, 5, 6 y 7 son de reducción de NO_x, por la conversión de NO_x en N₂ (reacciones 4, 5 y 6), o NH₃ (reacción 7). Las reacciones 8 y 9 son cambios de fase agua-vapor. En la reacción 10 se vuelve a formar el vapor. Estas reacciones promueven la remoción de CO y HC bajo condiciones de operación de mezcla aire/combustible rica donde existe

una deficiencia de agentes oxidantes para obtener reacciones del tipo 1 al 7. La reacción 10 es la oxidación del NH_3 a N_2 . Esta reacción es importante ya que se refiere al sistema catalizador de "doble cama", donde el NH_3 se forma en la primera cama del catalizador puede ser reoxidado a NO_x en la segunda cama. Esto puede resultar en un decremento global de la eficiencia de conversión de NO_x y será discutido posteriormente en este capítulo.

Dado que los catalizadores de tres vías están diseñados para la conversión simultánea de HC, CO y NO_x en H_2O , CO_2 y N_2 , éstos deben formar componentes catalíticos para las reacciones 1 al 9, lo cual se puede caracterizar como sigue:

1. Actividad de oxidación (reacciones del 1 al 3). En el capítulo de catalizadores de oxidación convencional se mostró que los metales nobles Platino, Paladio y Rodio son más activos para estas reacciones.

2. Actividad de reducción de NO_x (reacciones del 4 al 7). Esto será discutido en la siguiente sección de este capítulo. Dado que dos productos se pueden formar en las reacciones de reducción de NO_x , N_2 (reacciones del 4 al 6) y NH_3 (reacción 7) respectivamente, ambas la actividad y la selectividad catalítica son importantes para la formación de N_2 .

3. Remoción de HC y CO en mezcla rica (reacciones 8 y 9). Bajo condiciones ricas de operación existe una deficiencia estequiométrica de componentes oxidantes (O_2 y NO_x), lo cual limitará la cantidad de conversión de CO y HC. Cabe observar que las reacciones 8 y 9 junto con el fenómeno de almacenamiento y liberación, puede mejorar significativamente las eficiencias de conversión de CO y HC en mezcla rica.

En adición a estas características de comportamiento se debe notar que la eficiencia de remoción de NO_x en mezcla pobre (exceso estequiométrico de componentes oxidantes), de cualquier catalizador de tres vías, dependerá de la selectividad catalítica para las reacciones de la 1 a la 3 en lugar de la 4 a la 7. Si el catalizador es más activo para las reacciones de oxidación 1 a 3 que para las reacciones de reducción 4 a 7, la eficiencia de remoción de NO_x caerá bajo condiciones de operación de mezcla pobre.

TABLA 4.1
Reacciones en el Catalizador de Escape

Reacción	
1	$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$
2	$Hidrocarburos + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
3	$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$
4	$CO + NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + CO_2$
5	$H_2 + NO \rightarrow \frac{1}{2} N_2 + H_2O$
6	$Hidrocarburos + NO \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$
7	$5/2 H_2 + NO \rightarrow NH_3 + H_2O$
8	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
9	$Hidrocarburos + H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2$
10	$NH_3 + 5/4 O_2 \rightarrow NO + 3/2 H_2O$

4.3 Catalizadores de Reducción de NO_x y Características de Comportamiento de los Catalizadores de Tres Vías en Función de la Relación Aire/Combustible

En investigaciones durante los setentas, se identificaron numerosos materiales que pueden catalizar las reacciones de reducción de los NO_x, desafortunadamente muy pocos de estos materiales tienen la combinación de actividad, selectividad y durabilidad requeridas en un catalizador de automóvil.

Existen numerosos ejemplos que muestran que los óxidos de metales base, tales como CuO, NiO y CuCr₂O₄, pueden catalizar la reducción de los NO_x mediante CO y H₂. El uso de catalizadores con óxidos de metales base en escapes de automóviles ha sido frenado por su desactivación con el Azufre, el Plomo en la gasolina y las altas temperaturas. El envenenamiento por Azufre es similar al que vimos en los catalizadores de oxidación de metales base, excepto que, en este caso la superficie del catalizador se inhibe por sulfidos en lugar de sulfatos. La operación a altas temperaturas (mayores de 650 °C) suprime la desactivación por Azufre pero conduce a una desactivación térmica, resultando el sinterizado del catalizador o a una reacción con los materiales de soporte. Por ejemplo, el NiO

reaccionará con Al_2O_3 a temperaturas mayores de $750\text{ }^\circ\text{C}$ para formar Aluminato de Niquel y reducirá su actividad para los NO_x . En resumen los catalizadores de metales base para la reducción de NO_x desarrollados a la fecha, se desactivan con Azufre cuando se usan a temperaturas normales de operación y han demostrado tener una estabilidad térmica limitada en estudios de vehículo y dinamómetro.

Los metales nobles muestran una excelente actividad y en muchos casos buena selectividad en la formación de N_2 . En los metales nobles con sustrato de Al_2O_3 , el orden de actividad para la reducción de NO_x mediante mezclas de CO/H_2 ha demostrado ser $Ru > Rh > Pd > Pt$. El Ru presenta alta actividad en la reducción de NO_x con una excelente selectividad para la formación de N_2 y pequeñas cantidades de NH_3 . Desafortunadamente el Ru forma al volátil RuO_4 , bajo condiciones de oxidación el cual se puede perder de la superficie del catalizador, lo que resulta ser un problema dado que el RuO_4 emitido en los gases de escape es altamente tóxico. El Ru (Rutenio) puede estabilizarse sin pérdidas en un ambiente oxidante, por la formación de compuestos catalíticamente activos, tales como el $BaRuO_3$. No obstante que estos compuestos reducen considerablemente la pérdida de Ru, ellos no evitan que esto ocurra. En base a lo anterior se dio por terminado el uso comercial del Ru en los calizadores de tres vías.

El Rh (Rodio) muestra una excelente actividad en la reacciones de reducción de NO_x , con mucho menos formación de NH_3 , mejor selectividad para la formación de N_2 que el Pd (Paladio) y/o Pt (Platino). Las típicas características de comportamiento de un catalizador de tres vías nuevo (uno de Rh y otro de Pt), en función de la relación aire/combustible, se muestran en las figuras 4.1 y 4.2 respectivamente. Se puede observar que el catalizador de Rh alcanza la máxima eficiencia de conversión, casi en un 100%, en la relación aire/combustible de 14.4 a 14.6.

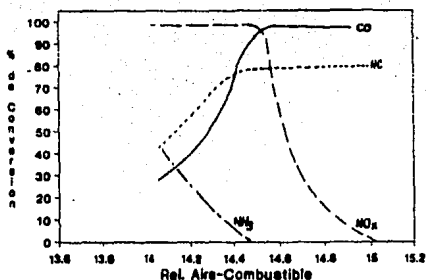


Figura 4.1 Actividad del monolito TWC de Rh con 88.28 gr/m³ (2.5 gr/ft³) en función de la mezcla aire combustible.

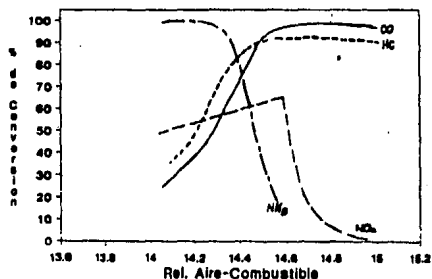


Figura 4.2 Actividad del monolito TWC de Pt con 1765.54 gr/m³ (30 gr/ft³) en función de la mezcla aire combustible.

La formación de NH₃ expresada como porcentaje de los NO_x convertidos, se incrementa de 0 a aproximadamente 40 yendo del punto estequiométrico hacia el lado rico de la mezcla aire/combustible.

En contraste el Pt muestra una mucha más baja actividad y selectividad de NO_x.

La eficiencia de conversión de NO_x varía de ≈ 65% a ≈ 50% yendo del

punto estequiométrico aire/combustible hacia ≈ 0.5 de mezcla rica. La formación de NH_3 se incrementa de $\approx 20\%$ en el punto estequiométrico aire/combustible hasta un 100% bajo condiciones de mezcla rica. Como se mencionó previamente, los catalizadores de Pt y Pd tienen una mucho menor selectividad de reducción de NO_x para la formación de N_2 , que el Rh. Esto, en conjunto con la alta actividad de reducción de NO_x del Rh, hace que se requiera su uso en casi todas las formulaciones de catalizadores de tres vías.

Se mencionó anteriormente que el comportamiento de reducción de NO_x , bajo condiciones de operación de mezcla pobre (aire/combustible > 14.6), dependerá de las actividades catalíticas relativas en las reacciones de oxidación (reacciones de la 1 a la 3 en la tabla 4.1), versus las reacciones de reducción de NO_x (reacciones de la 4 a la 7 en la tabla 4.1). Esto se debe, a que ambos, el O_2 y los NO_x están compitiendo por una deficiencia estequiométrica de agentes reductores.

Las figuras 4.1 y 4.2 muestran que la conversión de NO_x cae rápidamente bajo condiciones de operación de mezcla pobre, tanto en los catalizadores de Rh como en los de Pt, indicando que las reacciones de oxidación son más rápidas que las de reducción. Esto no es sorprendente cuando se considera que la concentración de O_2 bajo condiciones de mezcla pobre es ≈ 10 veces la de NO_x . En la figura 4.3 se muestran concentraciones típicas en los gases de escape en función de la relación aire/combustible.

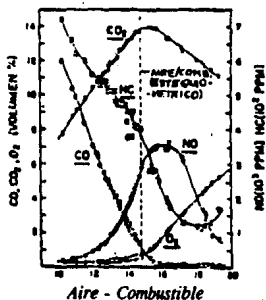


Figura 4.3 Concentraciones de los gases de escape en función de la mezcla aire-combustible.

Actualmente no se conoce ningún catalizador que pueda reducir efectivamente los NO_x bajo condiciones de mezcla pobre.

El comportamiento en mezcla pobre del Pt y del Pd es muy alto y se acerca al 100% de conversión; presenta una caída muy pronunciada bajo condiciones ricas, que resulta de la insuficiencia de O_2 , el cual reacciona completamente con los componentes reductores presentes en el escape. El comportamiento de los HC en mezcla pobre para el catalizador de Rh es $\approx 80\%$ y de 90% para el de Pt y en ambos catalizadores muestran una caída en la conversión de HC en mezcla rica. El mejor comportamiento en mezcla pobre del Pt, proviene de su alta actividad para oxidar los HC saturados difíciles de quemar. Una revisión de las características globales de comportamiento en función de la relación aire/combustible (fig. 4.1), muestra que existe un rango muy estrecho de operación alrededor del punto estequiométrico ≈ 14.6 , donde se obtienen simultáneamente altas conversiones de HC, CO y NO_x . Esta región está enmarcada por la disminución en la conversión de CO en mezcla rica y por la disminución en la conversión de NO_x en mezcla pobre y es comúnmente conocida como "la ventana de operación" de un catalizador de tres vías. Dado que no se conoce ningún catalizador que convierta NO_x bajo condiciones de mezcla pobre, la mayoría de las investigaciones sobre catalizadores de tres vías se han avocado a mejorar el comportamiento de CO bajo mezclas ricas, para ensanchar la ventana aire/combustible del catalizador. Esto se ha logrado mejorando la actividad de cambio de fase agua-vapor (reacción 8 en tabla 4.1) y las características de almacenamiento y liberación de Oxígeno del catalizador. Muchos catalizadores modernos de tres vías (TWC) contienen Pt y Rh (el Pd puede ser agregado o sustituir al Pt en ciertos casos). En la figura 4.4 observamos el comportamiento típico del catalizador Pt/Rh.

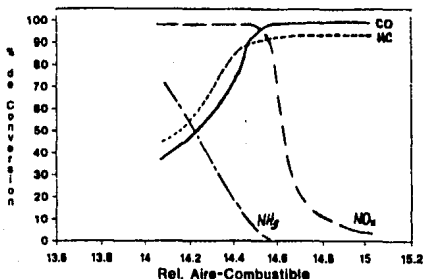


Figura 4.4 Actividad de un Convertidor (TWC) Pt/Rh 12:1 @ 1765.54 gr/m³ (30 gr/ft³) en función de la relación aire-combustible.

Este catalizador ha demostrado tener la alta actividad y selectividad para NO_x que posee el catalizador que contiene únicamente Rh y la elevada actividad para CO de uno que contiene nada más Pt. El Pt (y/o Pd) se usan en combinación con el Rh para mejorar el comportamiento de los HC saturados, incrementando así la actividad global y logrando características aceptables de despegue. La utilización del Rh está limitada por su disponibilidad y costo. Los yacimientos de Rh se encuentran en las minas Sud-Africanas en una proporción de una parte de Rh por 17-19 partes de Pt. Por lo tanto es deseable usar el Pt y Rh en los catalizadores en esta misma proporción. La proporción actual de Pt y Rh está determinada por su relación con la actividad de reducción y selectividad de NO_x . La figura 4.5 muestra el efecto de incrementar la carga de Rh en los catalizadores de Pt en lo referente a la conversión de NO_x en mezcla rica y a la formación de NH_3 :

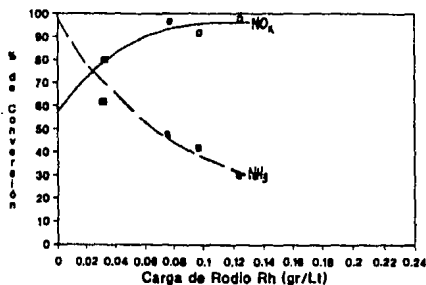


Figura 4.5 Efecto de agregar Rh a un Convertidor TWC de Pt a 14.2 aire-combustible ($R=2.2$).

Los resultados muestran un incremento estable y una disminución en la formación de NH_3 a medida que crece el contenido de Rh (decrece la proporción de Pt con respecto al Rh). Estos resultados muestran que el comportamiento óptimo para la conversión de NO_x se logra en proporciones de Pt:Rh < 10:1.

Muchos de los catalizadores actuales tienen proporciones Pt:Rh de 5:1 a 10:1.

4.4 Catalizadores de Cama Sencilla vs Doble Cama para el Control de HC, CO y NO_x

Las características de comportamiento de un catalizador de tres vías (figura 4.4) dictaminan que la relación aire/combustible debe ser de ± 0.1 alrededor del punto estequiométrico, para obtener la máxima conversión simultánea de HC, CO y NO_x. Dado que esto requiere un control de medición muy preciso, muchos de los fabricantes de automóviles han venido usando el concepto de catalizador de doble cama. En este sistema se instalan dos catalizadores en un mismo ensamble. El primer catalizador con actividad para reducir NO_x contiene Pt/Rh (el Pd puede estar presente), mientras que el segundo es un diseño de catalizador COC, que contiene Pt y/o Pd. En este caso se inyecta aire entre los dos catalizadores. En la figura 4.6 se presenta un esquema de un sistema convertidor de doble cama.

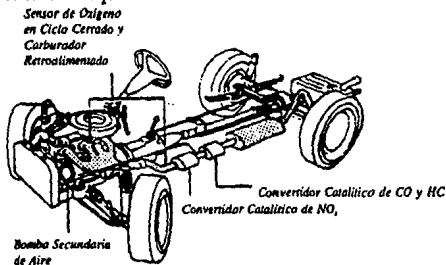


Figura 4.6 Sistema esquemático de un Convertidor Catalítico Doble Cama.

La operación del motor es calibrada en promedio entre 0.5 y 1.0 de lado rico del punto estequiométrico. Bajo estas condiciones la primera cama del catalizador es muy eficiente en la reducción de NO_x, mientras que la segunda cama trabajará bajo condiciones de neta oxidación, con excelente comportamiento en el CO y HC debido a la inyección de aire. La desventaja de este sistema es que el NH₃ formado en la primera cama podría ser reoxidado a NO_x en la segunda. Esto resulta en una disminución en la eficiencia de conversión de NO_x. La figura 4.7 muestra el comportamiento típico de un catalizador de doble cama Pt/Rh + Pt/Pd probado en dinamómetro. Los resultados muestran las eficiencias de conversión en función de la relación equivalente λ (lambda) después del primer y segundo catalizador:

$$\lambda = \text{Relación real aire-combustible} \div \text{Relación estequiométrica aire-combustible}$$

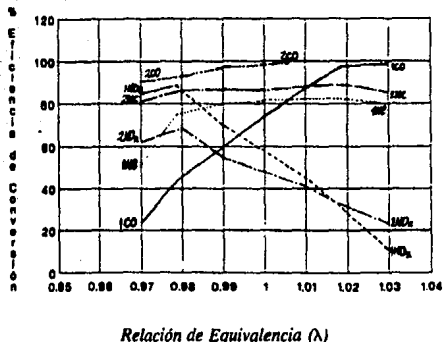


Figura 4.7 Comportamiento típico de un Catalizador de Doble Cama Pt/Rh + Pt/Pd.

Cuando el catalizador es usado en el lado rico del punto estequiométrico (<1.0) se observa que la conversión de NO_x es muy alta, mientras que las conversiones de HC y particularmente las de CO son inaceptablemente bajas después de la primera cama del catalizador (1HC, 1CO, 1NO_x). Después de la segunda cama bajo condiciones de neta oxidación por la inyección de aire, el comportamiento de los HC y CO se mejora considerablemente (2HC y 2CO). La conversión de NO_x (2NO_x) se deteriora debido a la reoxidación del NH_3 . La ventaja de usar el concepto de catalizador de doble cama es que puede ser tolerado un rango aire/combustible más amplio en lado rico del punto estequiométrico. La mayor desventaja es la pérdida en la economía del combustible por la operación en mezcla rica y el costo de la bomba de aire que abastece a la segunda cama del catalizador.

Con la introducción de sistemas de control más sofisticados como la dosificación electrónica de combustible, muchas de las armadoras de automóviles se inclinan por el uso de catalizadores de tres vías de cama sencilla, con motores calibrados en o cerca del punto estequiométrico. Además han habido grandes progresos en el desarrollo de catalizadores con buena conversión de CO en mezcla rica, con lo cual se ensancha la ventana aire/combustible.

4.5 Efecto de las Perturbaciones Aire/Combustible en el Comportamiento de un Catalizador de Tres Vías y Comportamiento Mejorado en Mezcla Rica

Como se estableció anteriormente, el correcto funcionamiento de un catalizador de tres vías, requiere una operación cerca del punto estequiométrico

aire/combustible. Esto se logra mediante el uso de un sensor de Oxígeno que mide la estequiometría de los gases de escape y retroalimenta al sistema de dosificación de combustible (configuración de ciclo cerrado fig. 4.8).

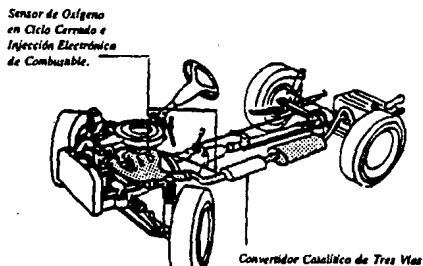


Figura 4.8 Sistema Esquemático de un Convertidor Catalítico.

En la práctica, tales sistemas operan de tal forma que la composición de los gases de escape, fluctúa alrededor del punto de ajuste de manera periódica. Esto se ilustra en la fig. 4.9 donde se comparan las fluctuaciones de un ciclo abierto carburado, un ciclo cerrado carburado y el ciclo cerrado de inyección electrónica de combustible.

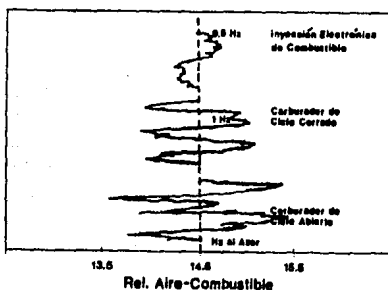


Figura 4.9 Fluctuaciones de Aire-Combustible de varios sistemas.

El impacto de este ciclo de aire/combustible en el comportamiento de los catalizadores de tres vías se muestra en la fig 4.10. La perturbación aire/combustible resulta en un incremento de CO en mezcla rica y de NO_x en mezcla pobre con lo cual se ensancha la ventana del catalizador de tres vías.

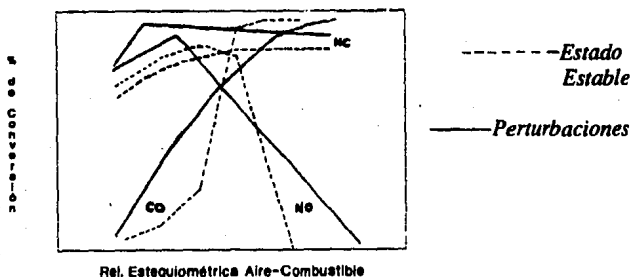


Figura 4.10 Comportamiento del Catalizador bajo fluctuaciones y estado estable.

Los picos de conversión alrededor del punto estequiométrico, decrecen: Si se conoce la amplitud de las perturbaciones aire/combustible en función del tiempo; se puede calcular el comportamiento de un catalizador de tres vías bajo condiciones perturbadas, como superposición del estado estable. Una vez hecho este cálculo y comparado con los resultados de las pruebas en motor, se encontró que las conversiones de los catalizadores de tres vías actuales, medidas bajo condiciones cíclicas son considerablemente más anchos que lo predicho. Se encontró que esto proviene de un fenómeno de almacenamiento y liberación de Oxígeno y de una realzada actividad de cambio de fase agua-vapor, bajo condiciones transitorias.

El fenómeno de almacenamiento y liberación de Oxígeno bajo fluctuaciones periódicas de los gases de escape, se explica considerando un componente que sufre fácilmente una reacción de reducción-oxidación (Redox). Tal componente se conoce como un almacenador de Oxígeno. En un estado oxidado, puede proveer el Oxígeno para la oxidación del CO y HC en la región rica y reducirse durante este proceso. Cuando la mezcla tiende a la región pobre este componente reducido puede reaccionar con O_2 o NO. Ambas situaciones ayudan a remover los NO_x ya sea por la reacción directa o indirectamente mediante la reducción de O_2 .

El ciclo puede entonces repetirse pasando de mezcla pobre a rica. El proceso de reacción con O_2 y CO es :



Los beneficios de este sistema dependen de la capacidad de almacenamiento de Oxígeno y de la razón cinética de reducción-oxidación. Materiales como el NiO y CeO_2 y los metales nobles han resultado ser muy efectivos para este fin, lo cual se ilustra en la fig. 4.11 donde se agregó NiO a un catalizador de tres vías.

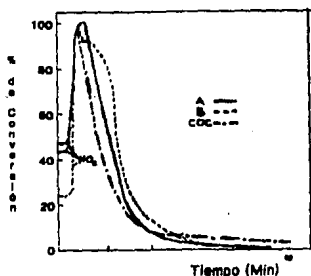


Figura 4.11

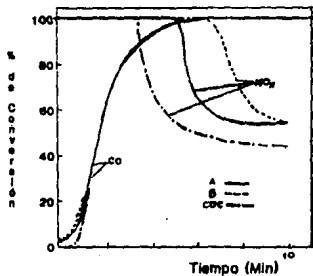


Figura 4.12

Efecto del almacenamiento y liberación de Oxígeno en Convertidores TWC.
Los Convertidores A y B son Pt/Rh conteniendo NiO . El Convertidor COC es Pt/Pd.

En la fig. 4.11 se muestra la conversión del CO y NO_x pasando de mezcla pobre a rica y en la fig. 4.12 de rica a pobre. Se probaron tres catalizadores, uno de oxidación convencional y dos de tres vías con NiO . La diferencia entre los dos catalizadores de tres vías es que el catalizador B tiene una cinética Redox más rápida que el A, además no se adicionó H_2O en la alimentación de los gases para eliminar los efectos de la reacción de cambio de fase agua-vapor. La fig 4.11 indica que los catalizadores A y B que contienen NiO , mantienen una mayor conversión de CO que el catalizador COC por aproximadamente 4 minutos. Esto se debe al Oxígeno almacenado en el NiO que se libera bajo condiciones ricas. El NiO contenido en los catalizadores A y B, también favorece una alta conversión de NO_x en comparación con el COC durante el paso de rica a pobre. Esto resulta

de la reacción de los NO_x con las especies reductoras almacenadas en la superficie del Níquel. Aquí otra vez el catalizador B es mejor que el A debido a la más rápida cinética de Redox. Un segundo factor también importante para mejorar el comportamiento de un catalizador de tres vías bajo condiciones de perturbación es, la alta actividad de cambio de fase agua-vapor bajo condiciones transitorias. Se ha mostrado que muchos de los componentes del catalizador incluyendo el Ru, Ni y el Pt, poseen actividad para el cambio de fase agua-vapor bajo condiciones de los gases de escape del automóvil. Los Metales del Grupo del Platino PGM/ CeO_2 resultó ser particularmente efectivo para las reacciones de fase agua-vapor, bajo condiciones transitorias ricas o pobres; como se indica en la tabla 4.2. El comportamiento de CO de un catalizador Pt/Rh/ CeO_2 , se muestra bajo condiciones de estado estable rico y durante la porción pico de una perturbación pobre de 10 seg. y 4 seg. rica. Las concentraciones de los gases de alimentación se muestran al final de la tabla 4.2. Sin H_2O presente en los gases de alimentación, la conversión de CO mejora de 41 a 51% yendo de un estado estable a condiciones pico ricas. Esto resulta de la capacidad de este catalizador para almacenar y liberar Oxígeno con H_2O presente en los gases de alimentación, la conversión de CO se incrementa de 52 a 75% yendo de un estado estable hacia condiciones de perturbación; con lo que se demuestra una sustancial mejora en la actividad de cambio de fase. La cantidad de CO removida por la reacción de cambio de fase es solamente del 11% bajo condiciones de estado estable pero se incrementa a 24% bajo condiciones transitorias de pico rico.

La mayoría de las formulaciones actuales en los catalizadores de tres vías, contienen componentes que facilitan las reacciones de almacenamiento y liberación de Oxígeno al igual que el cambio de fase agua-vapor, tal es el caso del NiO y CeO_2 que se agregan al catalizador además del Pt y del Rh para un óptimo comportamiento. En la fig. 4.13 se muestra que la adición de NiO y CeO_2 a un catalizador de Rh solamente, mejora el comportamiento de CO y NO_x . Estas pruebas se realizaron en dinámometro.

Los resultados se muestran para un catalizador sin promotores, otro con NiO+ CeO_2 , y un tercero con CeO_2 únicamente, siendo este el promotor más efectivo en la conversión de CO y NO_x .

La reacción de re-formación de vapor puede ayudar a la formación de HC bajo condiciones ricas. Materiales como el Rh, Pt, Co, Ru y Ni han demostrado poder catalizar la reacción de re-formación de vapor.

Tabla 4.2
Reacciones de Fase Agua-Vapor
Cambio de Actividad de Catalizadores Pt/Rh/CeO₂

	<i>sin H₂O</i>	<i>con H₂O</i>	Δ *
<i>Conversión de CO en Estado Estable Rico</i>	41 %	52 %	11 %
<i>Conversión de CO en el Pico Rico.</i>	51 %	75 %	24 %
* (con H ₂ O - sin H ₂ O)			
<i>Concentración de los Gases de Alimentación</i>			
	<i>Pobre</i>	<i>Rica</i>	
<i>HC (C₃H₆) ppm</i>	1200	1200	
<i>NO ppm</i>	500	500	
<i>CO₂ %</i>	14.0	14.0	
<i>H₂ %</i>	0.17	0.17	
<i>CO %</i>	0.5	2.0	
<i>O₂ %</i>	2.0	0.5	
<i>H₂O %</i>	10.0	10.0	
<i>N₂ %</i>	<i>Balance</i>	<i>Balance</i>	
<i>Velocidad Espacial Hr⁻¹</i>	100,000	100,000	
<i>Temperatura (°C)</i>	400	400	

* (con H₂O - sin H₂O)

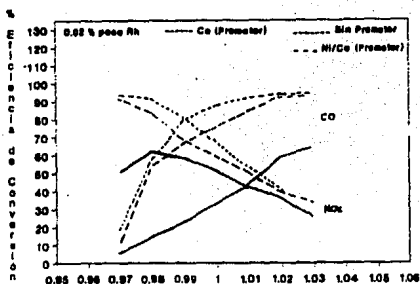


Figura 4.13 Comportamiento del CO y NO_x con la adición de Promotores Ni/Ce y Ce.

4.6 Conclusiones

Los catalizadores de tres vías usados para el control de las emisiones contaminantes de los automóviles, involucran a muchas complejas reacciones de oxidación y reducción: El comportamiento global del catalizador depende de la combinación de: la actividad, selectividad, relación aire-combustible y respuesta bajo condiciones de perturbación.

Por lo tanto los catalizadores de tres vías modernos, contienen una combinación de componentes catalíticamente activos para brindar las características de comportamiento deseadas; las cuales son:

- 1.- Rh para reducción de NO_x y selectividad para la formación de N₂. Sin embargo el uso del Rh se ve limitado por su disponibilidad y costo.
- 2.- Pt (y/o Pd) para mejorar el comportamiento en HC y la temperatura de despegue.
- 3.- Los metales base como el NiO y/o el CeO₂ para promover las reacciones de almacenamiento y liberación de Oxígeno y las de cambio de fase agua-vapor.

5. EFECTOS DE LOS ADITIVOS DE PLOMO EN LA DURABILIDAD DE UN CATALIZADOR

5.1 Introducción

En este capítulo se analizará la desactivación de un catalizador para el control de emisiones de los gases de escape. Existen varios mecanismos que contribuyen a la desactivación de un catalizador por el Plomo. 1) A baja temperatura, la formación de una escarcha de Sulfatos de Plomo en la superficie del catalizador. 2) Desactivación química entre 450 y 550°C, por especies hálidas de Plomo. 3) Desactivación química a altas temperaturas, por la interacción entre los Oxidos de Plomo y los metales preciosos. Los catalizadores pueden ser diseñados para mejorar su tolerancia al envenenamiento por Plomo. En tales casos el Platino es mejor que el Paladio. Se pueden hacer catalizadores que retengan algo de actividad para la remoción de CO y HC aún con altos contenidos de Plomo, pero no para la remoción de NO_x. Para lograr un eficiente sistema de control de emisiones es preferible retirar el Plomo de la gasolina. El Plomo debe ser reducido a menos de 13.21 mg/Lt (50 mg de Pb/gal), para ser consistentes con las prácticas Australianas, Europeas y de los E.E.U.U. Aún con éste contenido de Plomo se puede contribuir a la desactivación del catalizador. En combustibles como el alcohol, el cual no requiere Plomo para realzar el octanaje, es preferible que éste sea retirado por completo.

La remoción del Plomo, nos permitirá entonces el diseño de catalizadores más efectivos que puedan usar Paladio, el cual es más barato.

Los efectos de la gasolina con Plomo en motores y catalizadores, han sido tópicos de investigación por casi cincuenta años. El Tetraetil de Plomo (TEL) y Tetrametil de Plomo (TML) han sido usados para elevar el octanaje en el mercado de E.E.U.U. por muchos años. Sin embargo, con la implementación de las normas de emisiones en los setentas y con el uso de metales preciosos en el control de emisiones; el Plomo se retiró de la gasolina para proteger al catalizador.

Muchos investigadores han demostrado que el Plomo desactiva los metales preciosos en varios grados. Los mecanismos de envenenamiento por Plomo y los parámetros que los afectan han sido también estudiados. En este capítulo se analizarán esos mecanismos de envenenamiento y la resistencia al Plomo de varios metales preciosos.

Durante las investigaciones realizadas por Johnson Matthey (1) en 1975 para definir el efecto del Plomo en el comportamiento del catalizador; se equiparon vehículos con catalizadores de oxidación y se probaron con contenidos de Plomo de 0.0026 gr/Lt (0.01 gr/gal) y 0.0132 gr/Lt (0.05 gr/gal) durante 48,279 Kms (30,000 millas) y 16,093 Kms (10,000 millas) respectivamente. Las emisiones de los vehículos probados con el más alto contenido de Plomo, se incrementaron más rápido que los de los vehículos con bajo contenido de Plomo en la gasolina (Figura 5.1).

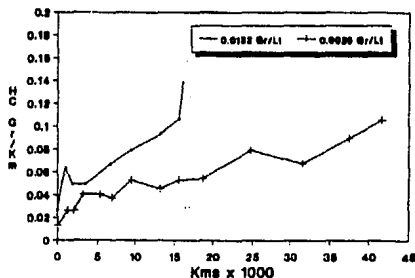


Figura 5.1 Efecto del Plomo en el comportamiento del Catalizador.

El Plomo se agrega usualmente a la gasolina como parte de un paquete de aditivos, el cual también contiene reactivos del Plomo que son principalmente: Etileno Dibrómido (EDB) y Etileno Diclorido (EDC), los cuales se descomponen durante la combustión y forman Bromuros y Cloruros de Hidrógeno. Estos componentes reaccionan entonces con la gasolina para producir los Haluros volátiles de Plomo, $PbBr_2$ y $PbCl_2$. El Plomo se retira de las partes más frías de la cámara de combustión por esta serie de reacciones. Un paquete de aditivos muy común (en los Estados Unidos) "Motor Mix" contiene TEL, EDB y EDC en razones tales como $Pb:Br:Cl = 1:1:2$.

Dependiendo de la composición exacta de la gasolina y sus aditivos, es posible que existan en el escape del motor un amplio espectro de especies que contengan Plomo. Estas especies pueden estar ya sea en fase gaseosa o sólida y afectan al catalizador de manera diferente. Otros parámetros tales como: afinación del motor, velocidad, carga, relación aire/combustible y temperatura pueden también afectar la composición de las especies de Plomo. En resumen, la afinación

del motor, la temperatura de admisión, la posición del catalizador y si se usara una bomba de aire suplementaria, podrían afectar el comportamiento y la durabilidad del sistema catalizador debido a los efectos de las especies de Plomo que se depositan en él.

El efecto de la posición del catalizador en el escape y la temperatura de operación del mismo, fueron investigados por Johnson Matthey en 1975. Se colocaron catalizadores monolíticos con esmalte de Pt, en dos diferentes posiciones en el sistema de escape y éstos experimentaron diferentes temperaturas. Después de 300 hrs de prueba en un medio contaminado con Plomo 0.0079 y 0.0132 gr Pb/Lt (0.03 y 0.05 gr Pb/gal) fueron probados los catalizadores con motor estático y por los métodos FTP ("Federal Test Procedures"), concluyendo que ambas, temperatura y posición en el sistema de escape, afectan la efectividad de un catalizador envejecido (Tabla 5.1).

TABLA 5.1
Envenenamiento de Plomo por Efecto de la Temperatura
y Posición del Catalizador en el Escape.

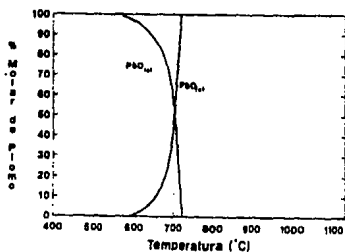
No. de Catalizador	1	2	3	4
Distancia al Múltiple (mm)	279.4	279.4	2590.8	2590.8
Temperatura Máxima °C	770	660	650	490
% HC Residual después de 300 Horas	19	16	20	11
% de Plomo Retenido	13	47	28	30

Los catalizadores 2 y 3 se sometieron al mismo régimen de temperatura, pero el número 3 el cual estuvo en la posición río abajo del sistema de escape, se desactivó más que el catalizador 2. La pérdida de actividad catalítica debido al envenenamiento por Plomo, no se correlaciona con los niveles de Plomo encontrados en el catalizador y de aquí se infiere que esto se debió a las diferentes formas de especies de Plomo depositadas en el catalizador. Se realizaron trabajos posteriores para explorar y comprender estas observaciones, basados en el postulado que la desactivación del catalizador sucede: ya sea por la difusión de las especies gaseosas en el grueso del catalizador, causando una rápida desactivación ó bien por un recubrimiento físico de la superficie del catalizador, por especies en fase sólida, las cuales forman lentamente una máscara.

5.2 Termodinámica de las Especies de Plomo en el Escape

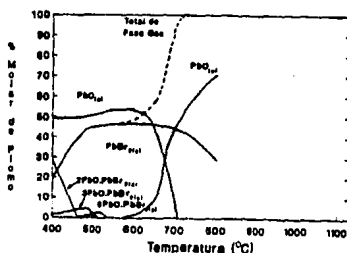
En estudios realizados sobre las especies de Plomo y su impacto en los catalizadores, se calcularon por medio de principios termodinámicos, las especies de Plomo presentes en el escape del vehículo bajo diferentes condiciones. Fue demostrado que la distribución de las especies de Plomo se verá afectada por el contenido de Tetraetil de Plomo (TEL), Etileno Dibrómido (EDB), Etileno Diclórico, Azufre y Oxígeno presentes en el sistema.

Bajo condiciones de un 2% de Oxígeno y usando gasolina sin Azufre, EDB y EDC, las especies predominantes son sólidos de PbO , hasta $\approx 700^{\circ}C$ que es cuando el Plomo se vaporiza (Figura 5.2). Si se adiciona ya sea EDB ó EDC a la gasolina, se incrementa el porcentaje de las especies en fase gaseosa a una temperatura dada. El efecto del EDB es más pronunciado que el del EDC con las especies en fase gaseosa. Así pues en gasolina con únicamente EDB, encontramos que el $PbBr_2$, está presente con un 50% de Plomo (en base molar) a temperaturas tan bajas como $450^{\circ}C$ (Figura 5.3).



Comb : 0.4 gr Pb/Lt,
0 ppm S,
Concentración $O_2 = 2\%$

Figura 5.2



Comb : 0.4 gr Pb/Lt + 0.5 EDB,
0 ppm S,
Concentración $O_2 = 2\%$

Figura 5.3

Termodinámica de las Especies de Plomo en el Escape.

Si nada más tenemos la presencia de EDC, el Pb es la especie en fase gaseosa dominante arriba de $700^{\circ}C$ (Figura 5.4). Si ambos EDB y EDC están presentes, como en el "Motor Mix", las especies de Plomo en fase gaseosa se vuelven dominantes alrededor de $500^{\circ}C$ y se componen de una mezcla de $PbBr_2$, $PbCl_2$ y PbO el cual es más marcado arriba de $700^{\circ}C$. (Figura 5.5).

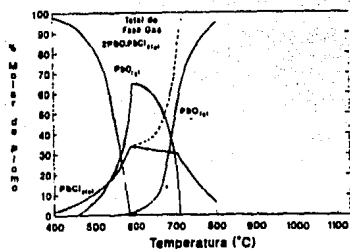


Figura 5.4

Comb : 0.4 gr Pb/Lt + 1 EDC,
 0 ppm S,
 Concentración $O_2 = 2\%$.

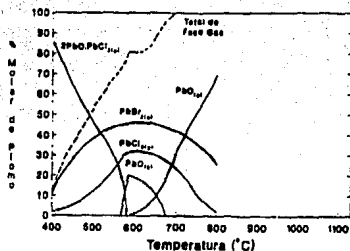


Figura 5.5

Comb : 0.4 gr Pb/Lt (Motor Mix)
 0 ppm S,
 Concentración $O_2 = 2\%$.

Termodinámica de las Especies de Plomo en el Escape.

La adición de Azufre cambia la composición de las especies, debido a la formación de $PbSO_4$ en fase sólida, el cual es estable hasta $715^\circ C$ que es cuando sufre una reacción y se convierte en $2PbO \cdot PbSO_4$, éste es más significativo hasta $815^\circ C$. A $850^\circ C$ el PbO gaseoso comienza a volverse dominante. El equilibrio termodinámico de las especies depende también de la cantidad disponible de O_2 , así, si tenemos 300 ppm presentes en el sistema, se observa un decremento más pronunciado del nivel de O_2 . El $PbSO_4$ sólido se vuelve inestable a $600^\circ C$ y el $2PbO \cdot PbSO_4$ sólido, es la principal especie hasta $810^\circ C$. A $810^\circ C$ todo el Plomo se encuentra en estado gaseoso, principalmente como PbO (Figuras 5.6 y 5.7).

A bajas temperaturas las especies en fase sólida predominarán. A altas temperaturas, generalmente se encuentra la concentración de especies gaseosas de Plomo, que se verán influenciadas por el EDB, EDC y el Oxígeno presentes en el sistema. Estas observaciones tienen un impacto directo sobre el mecanismo de envenenamiento por Plomo de un catalizador.

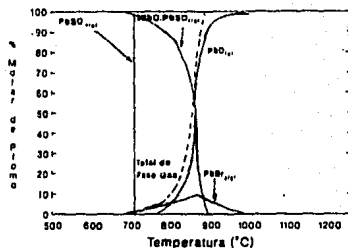


Figura 5.6

Comb : 0.4 gr Pb/Li (Motor Mix),
300 ppm S,
Concentración O₂ = 2 %

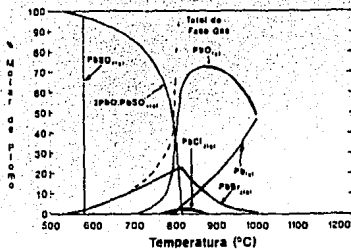


Figura 5.7

Comb : 0.4 gr Pb/Li (Motor Mix)
300 ppm S,
Concentración O₂ = 10⁶ %.

Termodinámica de las Especies de Plomo en el Escape.

5.3 Desactivación del Catalizador en Función de la Temperatura de Operación

En el reporte emitido por el "British Technical Council of the Motor and Petroleum Industries" en 1988, se resumen los efectos de la temperatura de los gases de escape cuando existen altos niveles de Plomo, Haluros de Plomo (EDB, EDC), Azufre y Fósforo, siendo estos:

a). Abajo de 450°C la razón de la desactivación del catalizador es baja, aún con un alto contenido de Plomo en la gasolina, ya que solamente pequeñas cantidades de Plomo en fase gaseosa llegan al catalizador. La penetración del Plomo en el catalizador, podría ocurrir eventualmente, debido al depósito de partículas de Plomo, que provocarían una desactivación significativa.

b). Entre 450 y 550°C, el Bromuro de Plomo en fase gaseosa llega al catalizador provocando desactivación química, la cual se incrementa severamente en función de las cantidades de Plomo y EDB.

c). Entre 550 y 650°C, el transporte de las especies de Plomo en fase gaseosa al catalizador se incrementa, en cuanto al Cloruro de Plomo y los Oxiclóridos se volatilizan. Sin embargo la desactivación se minimiza por la formación en la superficie del esmalte de Sulfatos de Plomo y Oxisulfatos relativamente inertes.

d). Entre 650 y 750°C, la descomposición del $PbSO_4$ y Oxisulfatos, provoca la liberación de PbO y se incrementa la razón de la desactivación del catalizador.

e). Arriba de 750°C, la descomposición del PbO provoca la desactivación química del catalizador, pero la alta temperatura minimiza la retención de partículas de Plomo en el catalizador y por lo tanto no se obstruye físicamente.

Hammerle y Graves de Ford identificaron dos mecanismos de desactivación por Plomo: siendo el primero un envenenamiento físico, por la construcción de una barrera de $PbSO_4$, que es responsable de la desactivación por debajo de 550°C y el segundo es envenenamiento químico por Pb u PbO , el cual es evidente entre 700 y 800°C. Bajo ciertas condiciones ésta desactivación química podría en cierta forma revertirse. El envenenamiento químico se revierte cuando el metal noble es liberado del Pb y PbO por la formación de $PbSO_4$ abajo de 650°C. Sin embargo, éste es un proceso lento y grandes cantidades de Pb en el catalizador, requerirían mucho tiempo y en condiciones óptimas para ser convertidas en $PbSO_4$. También, el Pb acumulado impediría la difusión de gas hacia los metales nobles y por lo tanto será mas lenta la conversión de SO_2 a SO_3 .

La barrera de $PbSO_4$ formada por debajo de 550°C, puede ser más permeable por la descomposición de la capa de $PbSO_4$. Esta descomposición sucede entre 700 y 800°C, sin embargo el PbO gaseoso formado en ésta reacción de descomposición puede difundirse en la materia del catalizador y envenenar los metales nobles.

La recuperación de un catalizador envenenado por Plomo fue observada por White en Ford. Después de exponer por 87 hrs a 316°C, usando gasolina con 0.4 g Pb /litro, la eficiencia de conversión de HC y CO de un convertidor de Pt , fue severamente disminuída. Sin embargo, después de 3 horas a una temperatura de escape superior a 705°C, el catalizador recuperó casi toda su eficiencia original; también se observó que el convertidor gana masa durante la exposición a baja

temperatura y la pierde durante la exposición a alta temperatura (Tabla 5.2).

TABLA 5.2

Regeneración por Exposición de Alta Temperatura del Catalizador Envenenado por Plomo.

Tiempo (Hrs)	Temp. de Escape	% HC Conversión	% CO Conversión	Cambio de masa
0		80	100	
	316 °C			+ 82 gr
87		35	20	
	705 °C			- 61 gr
90		78	97	

5.4 Desactivación del Catalizador en Función del Contenido de Plomo

Los catalizadores convencionales automotrices son ya sea Pt ó Pd para Oxidación, ó bien Pt/Rh para catalizadores de 3 vías. Es bien sabido que la adición de Pd ó Rh al Pt disminuye la tolerancia del catalizador al envenenamiento en una atmósfera con Plomo. Sin embargo, en un catalizador de 3 vías, la presencia de Rh es esencial para la remoción de los NO_x.

5.4.1 Alto Contenido de Plomo.

Prigent, de la "Societe Procatalyse" ha investigado también los efectos de la gasolina con Plomo en los metales preciosos del catalizador. Sus experimentos se realizaron con catalizadores de bolas de alúmina que fueron expuestos 30 hrs a 500°C con gasolina de 0.25 gr Pb/Lt. Los catalizadores de Pd sufrieron una mayor pérdida de actividad que los de Pt (Figura 5.8).

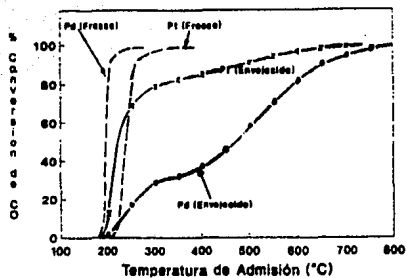


Figura 5.8 Efecto del Plomo en los metales preciosos.

La mejor resistencia al Plomo del Pt sobre el Pd, fue posteriormente soportada por White y Zakrajsek de Ford quienes hicieron pruebas con gasolina de 0.4 g Pb/Lt, empleando los métodos de prueba de condiciones de manejo europeas ECE-15. Se sometieron a envejecimiento un catalizador únicamente con Pt, con una carga de 882.77 gr/m³ (25 gr/ft³) y otro con 2Pt/1Pd con 2824.86 gr/m³ (80 gr/ft³) por 265 hrs. No obstante que el catalizador 2Pt/1Pd, contiene más del doble de carga de Pt que el que tiene solamente Pt, éste último muestra una mejor conversión de HC, debido a la aparente máscara del Pd sobre el Pt. También probaron otro catalizador con Pt únicamente y 2824.86 gr/m³ (80 gr/ft³) de carga de metal precioso, encontrando una mucho mejor resistencia al envenenamiento por Plomo (Figura 5.9).

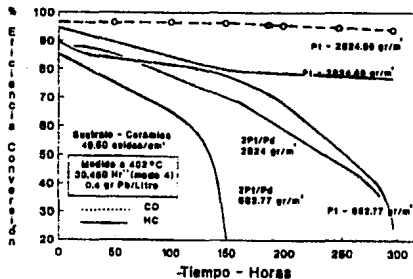


Figura 5.9 Resistencia al Plomo del Catalizador de Pt.

Posteriores evidencias de la mejor tolerancia del Pt al Plomo se observan en los trabajos de Klimish, Summers y Schlatter de G. M. Ellos expusieron catalizadores de Pt y Pd al escape de un motor de 5.7355 m³ (350 pulg³) de desplazamiento con gasolina de 0.4 gr Pb/Lt. Se probaron éstos catalizadores para la conversión de HC y se observó un más rápido deterioro del catalizador de Pd (Figura 5.10).

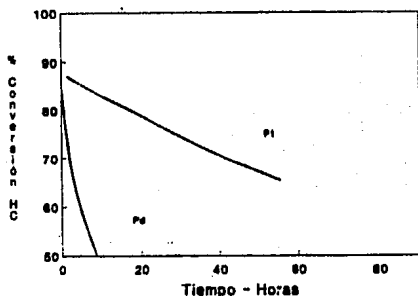


Figura 5.10 Resistencia al Plomo de los Catalizadores de Pt y Pd.

Los trabajos de Diwell y Personal de Johnson Matthey con catalizadores de Pt, Pt/Pd y Pt/Rh expuestos a gases de escape con gasolina de 0.4 gr Pb/Lt, muestran altos índices de pérdida de conversión para los convertidores de Paladio (Tabla 5.3).

TABLA 5.3

**Pérdida de Oxidación de Hidrocarburos
Actividad para Pt vs Pt/Pd & Pt/Rh en Escapes con Plomo**

**FORMULACION DE
CATALIZADORES**

PERDIDA DE CONVERSION (% HR⁻¹)

	CH ₄	C ₂ H ₄
Pt	3.6	1.8
Pt/Pd (2:1)	4.7	4.8
Pt/Rh (12:1)	5.7	3.0

5.4.2 Bajos índices de Plomo.

Gandhi y Personal de Ford investigaron la durabilidad de catalizadores Pt/Rh y Pd para aplicación en el mercado Europeo, donde las normas de Plomo se fijaron (1986) en máximo 13 mg Pb/Lt para gasolina sin Plomo. El catalizador de Pd sufrió más pérdidas en su comportamiento que el de Pt/Rh después de ser expuestos a gasolina con 3 mg Pb/Lt por 26,000 Km simulados (Tabla 5.4).

TABLA 5.4

**Actividad de Catalizadores Envenenados por Plomo
después de envejecidos en Escapes con Plomo**

**FORMULACION DE
CATALIZADORES**

% CONVERSION @ 550 °C

	<i>NO</i>	<i>CO</i>	<i>HC</i>
<i>Pt/Rh 5:1 @ 1412.43 gr/m³ (40 gr/ft³)</i>	99	100	95
<i>Pt/Rh 5:1 @ 1024.01 gr/m³ (29 g/ft³)</i>	97	100	79
<i>Pd @ 706.21 gr/m³ (20 gr/ft³)</i>	39	94	80

El efecto del nivel de Plomo en la gasolina está mostrado en la Figura 5.11 del estudio realizado por Klimish, en un convertidor de Pt expuesto en el escape de un motor de 5.7355 m³ (350 pulg³) de desplazamiento con diferentes niveles de Plomo.

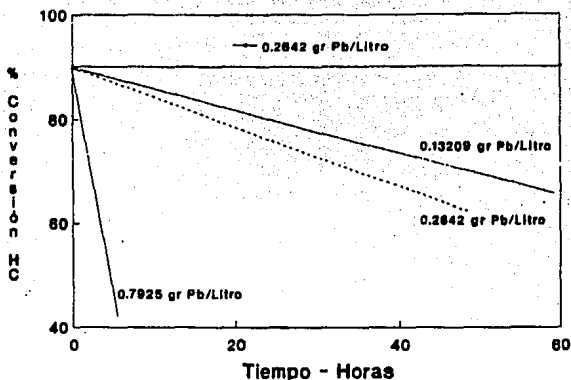


Figura 5.11 Deterioro del Catalizador por efecto del nivel de Plomo.

5.5 Estudios de Rayos X.

La afinidad del Plomo por los metales nobles Pt, Pd y Rh fue investigada exponiendo muestras de cada metal soporte de alúmina a un gas de escape proveniente de gasolina con 0.3963 gr/Lt (1.5 gr Pb/gal) durante 72 hrs a 700°C. Las muestras fueron estudiadas por difracción de rayos X, mostrando que para ambos Pt y Rh la única especie de Plomo presente era $PbSO_4$, mientras que para el Pd la especie dominante de Plomo era $PbPd_3$ con pequeñas cantidades de Pd y $PbSO_4$.

5.6 Mal uso de la gasolina.

Gandhi también observó los efectos sobre el catalizador al usar gasolina con Plomo. Un catalizador de 3 vías Pt/Rh fue envejecido con gasolina de 3 mg Pb/Lt e intermitentemente con gasolina de 400 mg Pb/Lt. Observando que las conversiones de HC, CO y NO_x bajaron sustancialmente con la exposición de alios contenidos de Plomo (Figura 5.12).

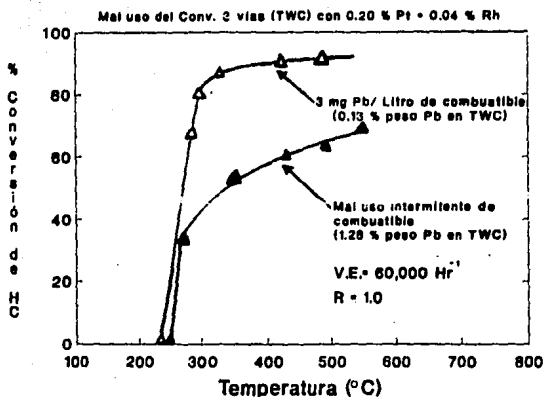


Figura 5.12 Deterioro de un Convertidor TWC por efecto del mal uso de la gasolina.

5.7 Mejora de la resistencia del Catalizador al Envenenamiento por Plomo.

Un catalizador puede hacerse más tolerante al Plomo mediante un diseño cuidadoso. La clave para mejorar la resistencia al envenenamiento por Plomo, es el uso de un adecuado y modificado sistema de esmalte. Por ejemplo, dos sistemas catalizadores de Johnson Matthey se sometieron a envejecimiento acelerado en presencia de TEL y EDB (Figura 5.13).

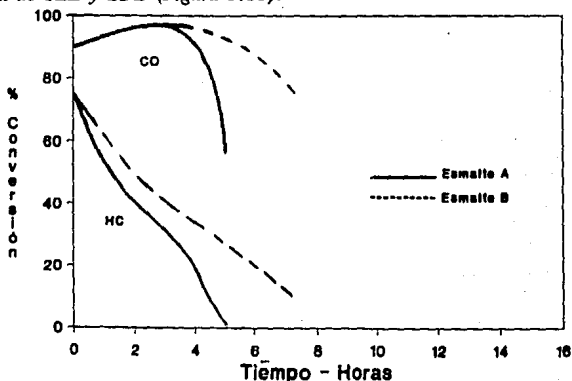


Figura 5.13 Resistencia al envenenamiento por Plomo de dos esmaltes en catalizadores.

El esmalte modificado "B" muestra un comportamiento muy tolerante al Plomo, como puede verse en la alta conversión de HC y CO.

Posteriormente Harrison y Diwell de Johnson Matthey hicieron investigaciones para mejorar la tolerancia al Plomo de los catalizadores de oxidación mediante la observación de varios parámetros en el comportamiento del catalizador en una atmósfera contaminada por Plomo. Esos parámetros comprenden: tipo de sustrato, composición del esmalte y carga de metales nobles, presencia de estabilizadores de esmalte y la dispersión de los metales nobles. Los catalizadores entonces desarrollados fueron probados durante 48,366 y 50,000 Km con gasolina de 0.4 y 0.15 gr Pb/Lt respectivamente. El catalizador probado con gasolina de 0.4 gr Pb/Lt, falló a los 48,366 debido a las incrustaciones de Plomo, éste había sido verificado por última vez a los 37,000 Km y mostró buena conversión de HC y CO (Tabla 5.5).

TABLA 5.5

**Datos de Prueba en el Catalizador
Tolerante al Plomo de J. Matthey**

ADITIVOS DE GASOLINA	DISTANCIA (Km)	% CONVERSION	
		HC	CO
0.40 gr/Lt Plomo	37, 000	52	57
0.15 gr/Lt Plomo	50, 000	60	74

El catalizador probado con gasolina de 0.15 gr Pb/Lt se verificó a los 50,000 Km, presentando un 74% de conversión para el CO y un 60% para los HC, también tuvo una mejor conversión que el catalizador probado con mayor contenido de Plomo. Los catalizadores usados para estas pruebas estaban altamente cargados de Platino, con sustrato metálico "Fecralloy". Estos catalizadores no hubieran sido vendidos comercialmente debido a que se están adoptando en casi todo el mundo medidas y normas tendientes a reducir el contenido de Plomo en sus gasolinas. Sin embargo los catalizadores actuales, emplean un criterio de diseño similar para minimizar los efectos de contaminación residual de Plomo.

5.8 Efectos en la salud

Los daños a la salud asociados al Plomo son otra razón para su remoción de la gasolina. La E.P.A. (Environmental Protection Agency), cita cuantiosos estudios médicos que muestran los efectos adversos del Plomo a la salud, especialmente en los niños, en quienes resulta en bajos coeficientes intelectuales y una menor habilidad para concentrarse. La Figura 5.14 muestra como el contenido de Plomo en la sangre bajó notablemente con el uso de gasolinas con menos contenido de Plomo.

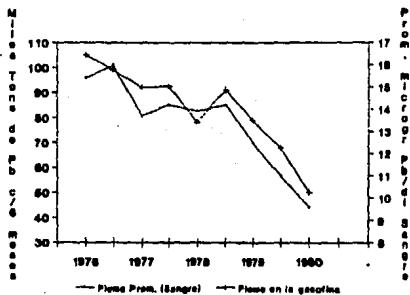


Figura 5.14 Relación entre el nivel de Plomo en la Gasolina y en la Sangre.

5.9 Resumen

Queda claro que el Plomo en la gasolina desactiva el sistema de control de emisiones del escape del vehículo. El Plomo ha sido retirado de las fuentes de abastecimiento donde se usan convertidores catalíticos, para asegurar un correcto comportamiento del mismo, en el tiempo requerido de uso. No obstante que los catalizadores tolerantes al Plomo se han desarrollado, su uso no se ha visto favorecido por: a) Tendencia a incrustaciones debido a los depósitos de Plomo. b) Imposibilidad de dichos convertidores para convertir los NO_x , c) Se prefiere retirar el Plomo de la gasolina por razones de salud.

La desactivación del catalizador en sistemas de escape con Plomo es significativa, pero se pueden diseñar éstos para mejorar la resistencia al

envenenamiento por Plomo. Los catalizadores con una mejor tolerancia al Plomo, requieren el uso del Platino preferentemente al Paladio. Es por lo tanto preferible retirar el Plomo de la gasolina para lograr una alta eficiencia de conversión, confiable y durable. Sin embargo aún con los niveles residuales de Plomo < 13.21 mg/Lt (50 mg/gal) que se tienen actualmente en las gasolinas sin plomo en los E.E.U.U., el envenenamiento por Plomo es alto y requerirá el uso de Platino en lugar de Paladio para un comportamiento óptimo. Solamente la total eliminación del Plomo en las gasolinas, dará la oportunidad de desarrollar catalizadores más baratos que usen Paladio.

Indudablemente, los catalizadores duran más y se comportan mejor con gasolina sin Plomo. Cuando se puedan alcanzar los requerimientos de comportamiento de gasolinas con la adición de otros aditivos menos nocivos, la remoción total del Plomo de la gasolina será imperativa, sobre todo en el terreno que concierne a los efectos en la salud, por Plomo en el medio ambiente.

En el caso específico del combustible como el alcohol, el Plomo no es necesario para realzar el octanaje, pero está presente en cantidades residuales debido a la práctica de desnaturalización con gasolinas con Plomo. Se recomienda detener esta práctica para obtener una eficiente operación de los catalizadores en países como Brasil, donde los niveles de Plomo son incompatibles con el uso de Convertidores Catalíticos.

6. SUSTRATOS ESMALTE Y SUS EFECTOS EN EL COMPORTAMIENTO DEL CATALIZADOR

6.1 Descripción General

Los sustratos de cerámica en forma de panal de abeja han tomado gran importancia para la fabricación de catalizadores para los gases de escape. La función principal de dichos sustratos es servir de soporte de los catalizadores que son metales nobles y metales base. Estos se depositan en el sustrato mediante un baño de esmalte que cubre toda su superficie.

La cerámica es actualmente el único material que se usa como sustrato o soporte de los catalizadores debido a sus propiedades : durabilidad térmica, resistencia al choque térmico, resistencia mecánica y la porosidad que le permite retener el esmalte. Bajo condiciones normales de operación, el catalizador está continuamente expuesto a las altas temperaturas de los gases de escape (hasta 1000 °C). Sin embargo durante el arranque del vehículo y los altos éste se somete a rápidas fluctuaciones de temperatura. El sustrato está firmemente sujeto a una carcasa metálica que restringe su expansión térmica y ejerce una presión mecánica sobre él.

Los dos tipos de soporte de catalizador mas comunes en escapes de autos son : perdigones de alúmina granular (Pellets) y soportes panal de abeja de cerámica y alúmina esmaltada Cordierita. Un soporte de cerámica panal de abeja es monolítico con muchos canales paralelos unos a otros y de pared muy fina.

En un inicio, los catalizadores de bolas predominaron, sin embargo hoy en día, los han desplazado los soportes monolíticos de cerámica cordierita, debido al calentamiento más rápido, caídas de presión, inmunidad al desgaste por vibraciones mecánica y mejor adaptación a los contenedores metálicos. En la tabla 6.1 se comparan ambos tipos en función de sus características relevantes.

Tabla 6.1
Características Relevantes de Perdigonos y Monolitos

<i>Características Relevantes</i>	<i>Monolito</i>	<i>Perdigón</i>
<i>Calentamiento</i>	<i>Excelente</i>	<i>Regular</i>
<i>Resistencia a la Abrasión</i>	<i>Excelente</i>	<i>Pobre</i>
<i>Durabilidad Térmica</i>	<i>Regular</i>	<i>Excelente</i>
<i>Resistencia a la Permeabilidad</i>	<i>Excelente</i>	<i>Pobre</i>
<i>Adaptación al Contenedor</i>	<i>Excelente</i>	<i>Pobre</i>
<i>Lower Pressure Drops</i>	<i>Excelente</i>	<i>Pobre</i>

6.2 Materia Prima y Procesos

La cerámica posee particularmente una alta durabilidad térmica debido a su alto punto de fusión. Ya que el catalizador de un automóvil está expuesto a rápidas fluctuaciones de temperatura; el sustrato requerirá una mayor resistencia al choque térmico. Por lo tanto deberá tener un bajo coeficiente de expansión térmica. La tabla 6.2 muestra las materias primas disponibles, sus máximas temperaturas de uso y su coeficiente de expansión.

Tabla 6.2
Materia Prima Disponible, Temperaturas de Uso y Coeficientes de Expansión

<i>Materia Prima</i>	<i>Composición</i>	<i>Temperatura máx. (°C)</i>	<i>Coeficiente de Expansión Térmica x 10⁶/°C</i>
<i>Alúmina</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>1800</i>	<i>8.8</i>
<i>Cordierita</i>	<i>2MgO•2Al₂O₃•5SiO₂</i>	<i>1350</i>	<i>1.1</i>
<i>Mulita</i>	<i>3Al₂O₃•2SiO₂</i>	<i>1650</i>	<i>4.2</i>
<i>Silicato Alúmina de Litio</i>	<i>Li₂O•Al₂O₃•4SiO₂</i>	<i>1300</i>	<i>0.6</i>
<i>Titanato</i>	<i>Al₂O₃•TiO₂</i>	<i>1700</i>	<i>0.8</i>

La cerámica panal de abeja de Cordierita puede fabricarse por extrusión, corrugado de papel o unión de tubos formado a presión. De los métodos disponibles, la extrusión es el mas conveniente para la producción en serie.

Los principales materiales para la fabricación de panales de abeja de Cordierita son los minerales arcillosos tales como el Kaolín, Talco, y Alúmina; a los cuales se les agrega un adhesivo orgánico y agua, se bate éste, se extruye, seca y finalmente se hornea a una temperatura de 1400 °C. En la figura 6.1 se muestra el diagrama de flujo del proceso de fabricación de un sustrato panal de abeja de Cordierita.

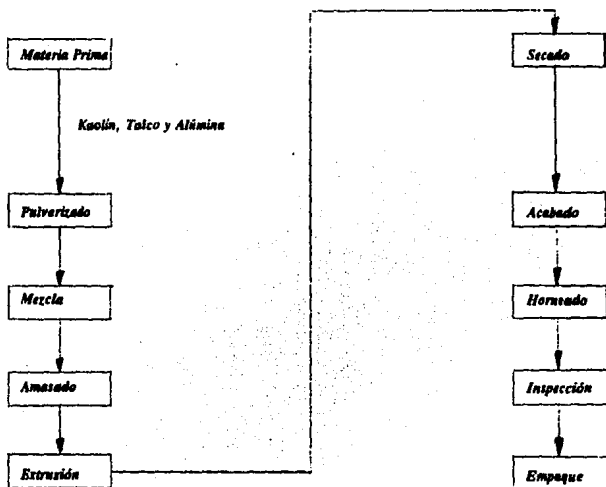
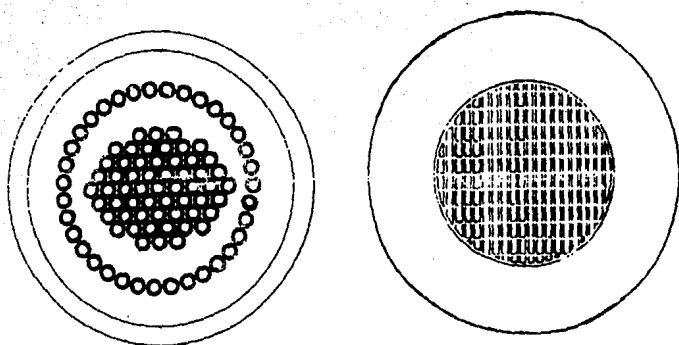


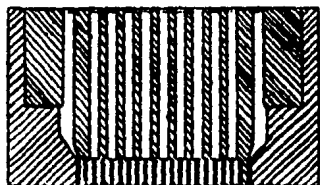
Figura 6.1 Diagrama de Flujo de la fabricación del sustrato Cordierita.

El paso de extrusión es un proceso continuo de la mezcla a través del dado de extrusión de precisión (Figuras 6.2).



(a) Vista Trasera

(b) Vista Frontal



(c) Sección Transversal



(d) Vista Trasera Magnificada

Figuras 6.2 Molde para la Extrusión del Sustrato Cordierita.

Los panales de abeja de Cordierita fabricados por extrusión se caracterizan por tener coeficientes de expansión térmica menores de $1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en promedio, en un rango de 25 - 1,000 $^{\circ}\text{C}$.

Se ha demostrado que los cristales de Cordierita tienen "anisotropía" térmica con coeficientes de expansión térmica de $-1.1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 - 1,000 $^{\circ}\text{C}$) a lo largo del eje "C" y de $2.9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ (25 - 1,000 $^{\circ}\text{C}$) a lo largo del eje "A", figura 6.3.

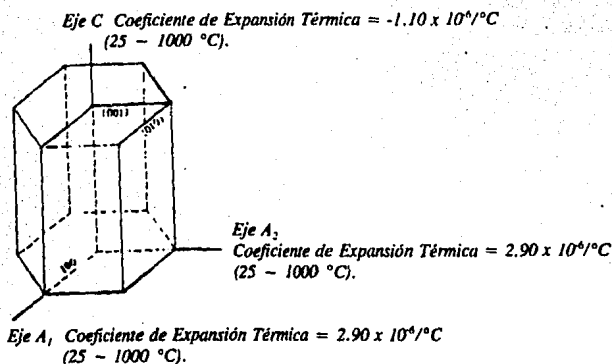


Figura 6.3 Expansión Térmica del Cristal Cordierita.

Debido a que la principal materia prima del panal de abeja de Cordierita es el Kaolín (Kaolinita) y talco, los cuales tienen cristales planos, sus ejes "C" están orientados verticalmente a las paredes del panal; debido a la fuerza que los dirige durante la extrusión a través de los estrechos canales del dado. La figura 6.4 muestra la orientación de un cristal de Kaolinita después de la extrusión.

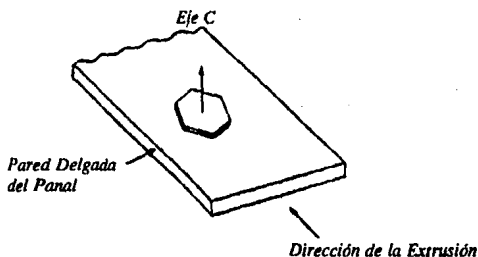
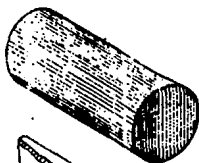


Figura 6.4 Orientación del Cristal Kaolinita después de la Extrusión.

La figura 6.5 muestra la orientación de los coeficientes de expansión para cada eje, resultantes de la orientación del Cristal de Cordierita.

CTE (ca) :
Promedio Aritmético de los Coeficientes de Expansión Térmica para los ejes a y c del Cristal Cordierita.



CTE (a) :
Coeficiente de Expansión Térmica para el eje a del Cristal Cordierita.

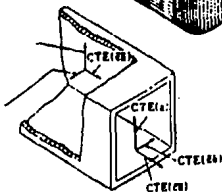


Figura 6.5 Orientación del Cristal Cordierita.

La orientación de los cristales que se produce durante la extrusión de los minerales arcillosos, es lo que disminuye los coeficientes de expansión térmica de los sustratos de Cordierita y entonces debido a su baja expandibilidad térmica se explica su uso extensivo como soporte de catalizadores de automóvil. Además lo difícil de sinterizar la Cordierita y su consecuente porosidad, permiten que penetre el esmalte catalizador y ofrecen estabilidad dimensional a altas temperaturas.

Como se mencionó anteriormente, el desarrollo de los sustratos panal de abeja de Cordierita es un caso exitoso donde la superioridad del material se impuso únicamente a través de la cuidadosa selección del proceso de manufactura.

6.3 Propiedades

La cerámica panal de abeja se compone de muchos canales o celdas con paredes delgadas de cerámica. Estas celdas pueden ser hexagonales, rectangulares, etc. Pero los sustratos comúnmente usados en los catalizadores automotrices tienen un arreglo de celdas cuadradas.

La tabla 6.3 muestra las propiedades de los sustratos de Cordierita. La

estructura o densidad de la celda se determina por el espesor de la pared y por el paso de la celda. El paso de la celda determina el número de celdas por unidad de área. Por ejemplo, estructuras de celdas que contengan 46.04 celdas/cm² (300 celdas/pulg²) con espesor de 0.3 mm (0.012 pulg.) se denominan 0.3 mm/46.04 cpc² (12 mil/300 cpi²).

Tabla 6.3
Propiedades del Panal Cordierita

Item		Propiedades	
Estructura del Cristal		Cordierita $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	
Propiedades Térmicas	Expansión Térmica ($\times 10^6/^\circ C$) (40-800 $^\circ C$)	1.0	
	Calor Esp. (cal/gr $^\circ C$)	0.2	
	Temperatura de Ablandamiento ($^\circ C$)	1,400	
	Punto de Ablandamiento ($^\circ C$)	1,455	
Propiedades Físicas	Volúmen Total del Poro (cm ³ /gr)	0.2	
	Porosidad (%)	35	
	Diámetro Medio del Poro (m)	4	
Propiedades Mecánicas	Esfuerzo a la Compresión N/m ² .	A	> 8335.87
		B	> 1078.76
		C	> 98.07
Resistencia al choque Térmico	Horno Eléctrico-Atmósfera ($^\circ C$)	> 650	

Tabla 6.4
Propiedades Estructurales del Sustrato Cordierita usado como Soportes.

Estructura de Celda	0.3 mm/46.04 cpc² (12mil/300 cpi²)	0.15 mm/61.39 cpc². (6 mil/400 cpi²)	0.15 mm/93.0 cpc². (6 mil/600 cpi²)
Forma de Celda	Cuadrado	Cuadrado	Cuadrado
Espesor-Pared mm (mil)	0.30 (12)	0.15 (6)	0.15 (6)
No. de Celdas (celdas/cm²) (celdas/pulg²)	46.04 (300)	61.39 (400)	93.0 (600)
Paso de Celda (mm)	1.5	1.3	1.0
Diámetro Hidráulico (mm)	1.2	1.1	0.9
Area Frontal Abierta (%)	63	78	73
Densidad (gr/cm³)	0.6	0.4	0.5

La Tabla 6.4 muestra las propiedades estructurales de los sustratos de Cordierita usados en sistemas catalizadores para automóvil. Se debe hacer una correcta elección de la estructura de la celda en función de su aplicación ya que afecta el comportamiento purificador del catalizador, la velocidad de calentamiento y características como la caída de presión y resistencia mecánica. Por ejemplo si el catalizador será montado justo abajo del motor, donde los gases son lo bastante calientes para deteriorarlo térmicamente, se debe seleccionar una estructura de celda de 0.3 mm/46.04 cpc² para obtener una alta resistencia mecánica. Por el contrario si el catalizador será instalado bajo el chasis donde la temperatura del escape es menor, una celda de 0.15 mm/61.39 cpc² (6 mil/400 cpi²) proporcionará una mejor velocidad de calentamiento. La mayoría de los sustratos usados como catalizadores de sistemas de escape automotriz son ya sea redondos u ovalados con el objeto de instalarlos más fácil. Los más largos

disponibles son : redondos de 144 mm de diámetro y 150 mm de longitud, ovalados con eje mayor de 170 mm y 150 mm de longitud.

6.4 Nuevas Tecnologías de Sustratos y Esmaltes.

Recientemente se han desarrollado sustratos y esmaltes (W. R. Grace & Co.) que tienen un mejor comportamiento comparados con el sustrato de Cordierita. El catalizador en desarrollo emplea un sustrato de cerámica de alto punto de reblandecimiento (con un margen de 200 °C por encima del de Cordierita) y un esmalte cuyo comportamiento permite una reducción del volumen del catalizador en aproximadamente un 30 % siendo aún competitivo con un catalizador comercial (del 100 %).

La nueva cerámica tiene mayor densidad que la Cordierita la cual presenta efectos favorables en las porciones de calentamiento y enfriamiento del ciclo de prueba de emisiones. Durante el servicio a altas velocidades y/o cargas el catalizador está expuesto por largos periodos a temperaturas que oscilan entre los 800 y 1000 °C. Bajo estas condiciones, la desactivación del catalizador ocasiona un deterioro en el nivel de emisiones. Aún en aplicaciones menos severas, se presentan picos de temperatura arriba de los 1,000 °C, por ejemplo por igniciones parciales donde la combustión se produce en el escape.

El sustrato y esmalte Grace por su mayor estabilidad térmica aumenta la durabilidad bajo servicio a altas temperaturas al igual que la resistencia al reblandecimiento, manteniendo así una buena actividad catalítica después de un severo uso térmico.

6.5 Método Experimental

Durante el desarrollo se usaron técnicas Normalizadas de caracterización. Se envejecieron catalizadores de 3 vías, usando una de las dos rutinas de dinamómetro que se emplean para el envejecimiento de los motores (100 y 300 Hrs). En la primera rutina de 300 Hrs, se utilizó un motor de 4 cilindros 1.8L VW de ciclo cerrado. El 35 % del tiempo total de la rutina se realizó a una temperatura de 845 °C en la entrada del catalizador. Los detalles de la rutina de 300 Hrs se muestran en la Tabla 6.5.

Tabla 6.5
Rutina de 300 Hrs de Envejecimiento. (a)

Paso	Duración (min)	RPM del Motor	Temp. de Entrada Convert. (°C)	Temp. de Salida Convert. (°C)	Comentarios
A	3	Ralenti	-	-	Todas las condiciones del motor bajo control de ciclo cerrado con $\lambda = 1.00$ (relación de aire/combustible).
B	26	1500	420	433	
C	21	2500	600	640	
D	21	5000	845	880	
E	28	4200	702	756	
F	21	5000	845	880	

Total = 120 min (ciclo repetido para un total de 300 Hrs).

Tabla 6.6
Rutina de 100 Hrs de Envejecimiento. (b)

Paso	Duración (seg)	RPM del Motor	Temp. de Entrada Convert. (°C)	Temp. Cama del Convert. (°C)	Comentarios
A	60	3200	800 - 810	876	rel. estequiométrica.
B	3	3200 a 2050 desaceleración	972	1010 a 1015	Inyección de aire y combustible.
C	5	2050	768	828	Solo inyección de aire.
D	4	2050 a 3200 aceleración	800 - 810	876	Relación estequiométrica de aire - combustible.

Total = 72 seg. (ciclo repetido para un total de 100 Hrs).

(a) (b) Dimensiones del convertidor 10.16 cm dia. (4") x 15.24 cm largo (6").

(c) Temperatura medida 2.54 cm (1.0") a partir de la cara de entrada al centro del convertidor.

La rutina de 100 Hrs se corrió utilizando un motor V-8 5.7L, Chevrolet con control Electrónico externo, la Tabla 6.6 muestra los detalles de esta rutina.

Una vez terminado el envejecimiento en dinamómetro, se evaluó el comportamiento de los catalizadores instalados en un vehículo y en dinamómetro de chasis usando el procedimiento de prueba de E.E.U.U. FTP-75 o el Europeo ECE 15/04.

6.6 Propiedades físicas del sustrato de alta temperatura :

El monolito de alta temperatura está hecho de Mulita - Titanato de Aluminio. Generalmente esta clase de cerámica tiene puntos de reblandecimiento arriba de los 1650 °C. Para determinar la resistencia al reblandecimiento se hacen pruebas de compresión de probetas de cerámica, aplicando una carga constante de 193054 N/m² (28 psig) a diferentes temperaturas, los resultados que se muestran en la figura 6.6, indican claramente que el sustrato Grace tiene un punto de reblandecimiento 200 °C superior al de Cordierita. Algunas de las propiedades físicas de sustratos Grace contra Cordierita se muestran en la tabla 6.7. Una diferencia obvia entre los dos sustratos es la mayor densidad del sustrato Grace con la subsecuente baja porosidad. Estas dos propiedades traen como consecuencia características de despegue retardadas (en la eficiencia de conversión); no tanto por la mayor inercia térmica debido a la densidad del Grace sino por el menor contenido de metales nobles inherente a la baja porosidad. Se puede observar también en los resultados de la Tabla 6.7 que el sustrato Grace presenta mejor estabilidad térmica cuando se comparan sus coeficientes de expansión térmica con los de Cordierita. Mediante pruebas de despegue y de dinamómetro de chasis, se determinó experimentalmente el efecto de la densidad del material en las temperaturas de despegue y en el comportamiento dinámico de las emisiones. Se utilizaron 3 catalizadores : Sustrato Cordierita con esmalte Grace, Sustrato Grace con esmalte Grace y un catalizador comercial Europeo. Los tres catalizadores eran equivalentes en forma volumen y densidad de celda. La carga de metales nobles de los sustratos con esmalte Grace fue 1766 gr/m³ (50 gr/ft³) y una relación Pt/Rh = 5/1.

Tabla 6.7

Propiedades Físicas de Monolitos Grace vs Cordierita. (a)

Tipo	Espesor mm(mil)	Dens. (g/cm ³)	Volumen del Poro (cm ³ /g)	Porosidad (%)	Esfuerzo de Compresión N/m ² (psi)			Cte °C ⁻¹ RT→1000 °C x 10 ⁴
					A	B	C	
Cordierita	0.18 (7)	0.42	0.19	32	19029648 (2760)	4067932 (590)	324055.6 (47)	0.6
Cordierita	0.23 (9)	0.52	0.19	32	22890736 (3320)	7446384 (1080)	572268.4 (83)	0.6
Grace D-3A	0.20 (8)	0.68	0.12	28	15789092 (2290)	3998984 (580)	379214.0 (55)	1.4
Grace D-4	0.20 a 0.23 (8 a 9)	0.83	0.06	17	20822396 (3020)	4343724 (630)	372319.2 (54)	-0.4
Grace D-7A	0.23 a 0.25 (9 a 10)	0.74	0.09	22	19581232 (2840)	5240048 (760)	393003.6 (57)	1.6
Grace D-7B	00.15 a 0.18 (6 a 7)	0.52	0.07	19	12893276 (1870)	1585804 (230)	137896.0 (20)	0.8
Grace D-7C	0.20 (8)	0.73	0.05	11	22408100 (3250)	5791632 (840)	393003.6 (57)	0.5

(a) Todos los monolitos son de 61.39 celdas/cm² (400 celdas/pulg²).

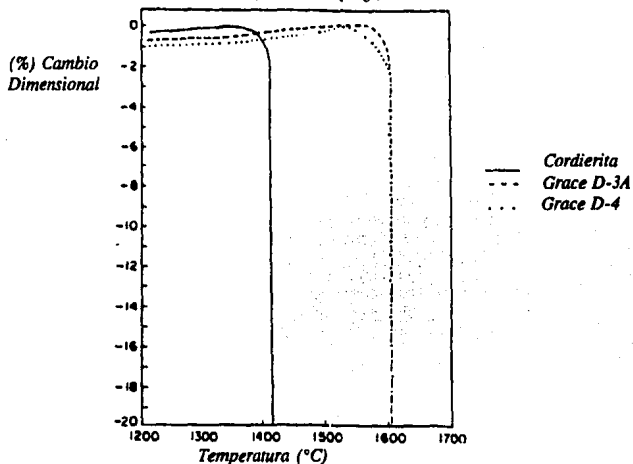


Figura 6.6 Resistencia del Sustrato Cordierita y Grace D-3A & D4 en función de la temperatura (en atmósfera de N₂ y 193054 N/m² (28 psi)).

Se realizaron mediciones de la temperatura de despegue en los catalizadores nuevos y después de cada 100 Hrs. con una temperatura de escape de 400 °C. Al término de la rutina de 300 Hrs. de envejecimiento, se instalaron cada uno de los catalizadores en un VW Passat con motor de 1.8L 4 cilindros.

En las figuras 6.7 y 6.8 se comparan con el catalizador Europeo, el comportamiento en las temperaturas de despegue de CO e Hidrocarburos, el catalizador de alta densidad Grace, mostró tiempos más largos en las temperaturas de despegue, comparado con el catalizador Cordierita - Esmalte Grace, el cual por su menor densidad alcanza las temperaturas ideales de conversión con mayor rapidez que el sustrato Grace.

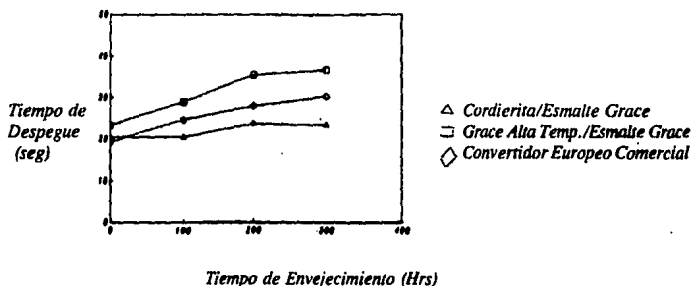


Fig. 6.7 Tiempo de despegue del CO en Rutina de 300 Hr (tiempo al 50 % de Conversión).

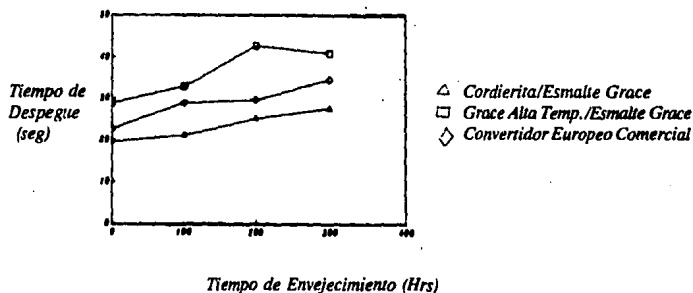


Fig. 6.8 Tiempo de despegue de HC en Rutina de 300 Hr (tiempo al 50 % de Conversión).

En la tabla 6.8 se muestran los resultados del dinamómetro de chasis (Pruebas FTP-75 y ECE 15/04) de los catalizadores previamente envejecidos.

Tabla 6.8

Desgaste y Desempeño en Dinamómetro del Sistema Graco de Alta Temperatura (a).

A. Desempeño del desgaste de Convertidores Frescos (b).	Densidad del Coax. (g/cm ³)		Tiempo (seg) para el 50% de Conversión	
	HC	CO	HC	CO
Exhausto Graco/Carbón	0.56	0	28	23
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	0.88	22	29	23
Convertidor Europeo Comercial			23	19

B. Desempeño del desgaste después de 300 Hrs. de envejecimiento (b).	Densidad del Coax. (g/cm ³)		Tiempo (seg) para el 50% de Conversión	
	HC	CO	HC	CO
Exhausto Graco/Carbón	0.56	0	28	23
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	0.88	22	41	37
Convertidor Europeo Comercial			34	31

C. Desempeño en dinamómetro después de 300 Hrs. de envejecimiento (c).	Densidad del Coax. (g/cm ³)	Emisiones FTP g/Km (g/Milla)			Emisiones Gen. FTP g/Km (g/Milla)			Emisiones ECE 15/04 g/Km (g/Milla)		
		HC	CO	NO	HC	CO	NO	HC	CO	NO
Exhausto Graco/Carbón	0.56	0.39(0.92)	5.15(0.60)	0.12(0.00)	0.26(0.41)	1.90(3.11)	0.30(0.01)	0.40(0.74)	3.17(5.42)	0.30(0.01)
		(39 %)	(19 %)	(13 %)	(42 %)	(71 %)	(67 %)	(79 %)	(47 %)	(45 %)
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	0.88	0.62(1.00)	4.98(0.61)	0.12(0.04)	0.27(0.43)	1.70(2.74)	0.49(0.79)	0.30(0.60)	3.17(5.42)	0.49(0.79)
		(57 %)	(43 %)	(37 %)	(41 %)	(73 %)	(68 %)	(77 %)	(47 %)	(45 %)
Convertidor Europeo Comercial		0.62(0.99)	5.30(0.52)	0.12(0.04)	0.11(0.30)	2.02(3.23)	0.49(0.78)	0.50(0.90)	3.97(6.36)	0.49(0.65)
		(58 %)	(19 %)	(17 %)	(78 %)	(79 %)	(68 %)	(74 %)	(41 %)	(71 %)

(a) Convertidores envejecidos de acuerdo a la rutina de 300 Hrs (ver rutina en dinámómetro). Convertidores Graco son 1.34 l en volumen con 1760 g de mezcla hidrocar/130 g de agua, P/V=0.1.

(b) Tiempo de desgaste hecho con una temperatura de prueba T= 400 °C.

(c) Desempeño FTP y ECE medido usando un VW Passat 1.8 l, promedio de operación de conversión durante el ciclo de ensayo así como se presenta (1).

Tabla 6.9

Desempeño del Exhausto Graco en Convertidores Tamaño Completo y Válvulas Reducido (a).

A. Desempeño de Convertidores Frescos.	Densidad del Coax. (g/cm ³)	Reducción de Válvulas (%)		% Reducción de Mezcla Hidrocar	Tiempo (seg) para el 50% de Conversión	
		HC	CO		HC	CO
Convertidor Europeo		0	0	0	22	19
Exhausto Graco/Carbón	0.56	0	0	0	30	16
Exhausto Graco/Sist. Graco A.T.	0.88	22	22	22	16	19
Exhausto Graco/Sist. Graco A.T.	0.88	30	30	0	16	16

B. Desempeño después de 300 Horas de envejecimiento (b).	Densidad del Coax. (g/cm ³)	Reducción de Válvulas (%)		% Reducción de Mezcla Hidrocar	Tiempo (seg) para el 50% de conversión	
		HC	CO		HC	CO
Convertidor Europeo		0	0	0	131	130
Exhausto Graco/Carbón	0.56	0	0	0	26	22
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	0.88	22	22	22	46	46
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	0.88	30	30	0	31	40

C. Desempeño FTP después de 100 Horas de envejecimiento.	Reducción de Válvulas (%)	% Reducción de Mezcla Hidrocar	1 ^o Bucle Emisiones FTP g/Km (g/Milla)			Emisiones Gen. FTP g/Km (g/Milla)		
			HC	CO	NO	HC	CO	NO
Convertidor Europeo	0	0	0.26 (0.54)	2.11 (2.56)	0.26 (0.54)	0.25 (0.40)	1.73 (2.79)	0.26 (0.41)
			(63 %)	(54 %)	(55 %)	(72 %)	(39 %)	(67 %)
Exhausto Graco/Carbón	0	0	0.20 (0.45)	1.77 (2.04)	0.31 (0.30)	0.13 (0.21)	1.22 (1.50)	0.10 (0.20)
			(70 %)	(65 %)	(62 %)	(65 %)	(71 %)	(70 %)
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	22	22	0.27 (0.40)	1.84 (2.36)	0.37 (0.39)	0.14 (0.22)	1.22 (1.50)	0.22 (0.35)
			(71 %)	(63 %)	(55 %)	(65 %)	(71 %)	(73 %)
Exhausto Graco/Sistema Graco A.T.	30	0	0.12 (0.31)	1.91 (1.00)	0.38 (0.41)	0.19 (0.30)	1.43 (2.22)	0.23 (0.37)
			(66 %)	(61 %)	(39 %)	(79 %)	(66 %)	(75 %)

(a) Convertidores envejecidos de acuerdo a la rutina de 300 Hrs (ver rutina en dinámómetro). Convertidores Graco son 1.34 l en volumen con 1760 g de mezcla hidrocar/130 g de agua, P/V=0.1.

(b) Tiempo de desgaste hecho con una temperatura de prueba T= 300 °C.

(c) Desempeño FTP medido usando un motor 1.8 l, promedio de operación de conversión durante el ciclo de ensayo así como se presenta (1).

Otra ventaja del sustrato Grace es la gran inercia térmica que le permite no seguir los transitorios de temperaturas, manteniéndose alrededor del punto óptimo de operación y evitando además el riesgo de desactivación térmica o bien que cayendo en temperaturas muy bajas este no trabaje con la eficiencia de conversión esperada. El efecto de inercia térmica se puede apreciar comparando la respuesta a la temperatura de ambos sustratos con la velocidad del vehículo, según procedimientos FTP-75 y ECE 15/04, figuras 6.9 y 6.10.

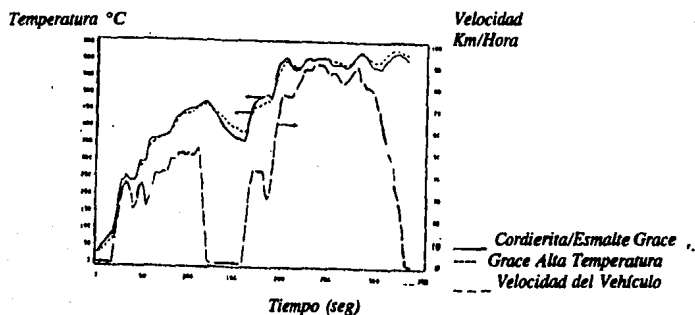


Fig. 6.9 Temperatura en la cama de los sustratos Cordierita & Grace A.T. en la prueba FTP-75.

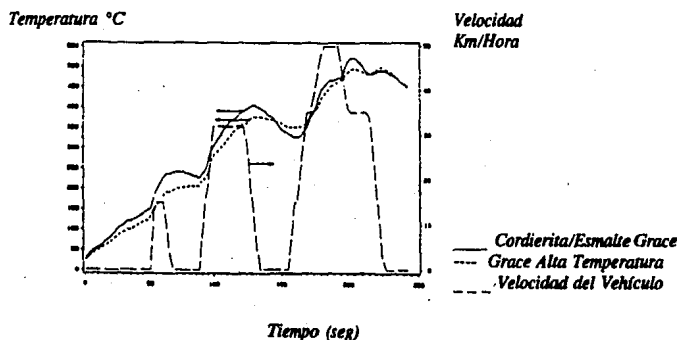


Fig. 6.10 Temperatura en la cama de los sustratos Cordierita & A.T. en la prueba ECE 15/04.

7. FUTURAS TENDENCIAS, NUEVAS GASOLINAS Y TECNOLOGIAS.

En este capítulo discutiremos los cambios relativamente a corto plazo (por ejemplo : hasta la 1^{ra} parte del siguiente siglo) que pueden ser consideradas para diesel y gasolina, también como el uso actual y a largo plazo de combustibles alternos.

Los cambios mas probables son :

- El precio del Petróleo Crudo y la Seguridad del Abastecimiento.*
- Consideraciones del Medio Ambiente.*
- Avances Tecnológicos de los Vehículos.*
- Diferenciación del Producto.*

No es normalmente posible hacer grandes cambios en la composición o características de los combustibles, debido a que el diesel y la gasolina necesitan ser apropiados para los vehículos actuales y anteriores, también como para los nuevos diseños avanzados.

Ofrecer tipos adicionales de combustibles es difícil y caro ya que los cambios en calidad de combustible no son probablemente muy dramáticos a corto plazo.

7.1 Influencia del precio del Crudo y Seguridad del Abastecimiento

Existe demasiada especulación en ¿Que pasará con los precios del Crudo en los siguientes 20 o 30 años ?; y es una pregunta importante, debido a que los precios tendrán una influencia predominante en la calidad y composición del diesel y gasolina. Por lo que se ha sugerido que los precios del crudo puedan permanecer bajos durante este período aún si la velocidad de crecimiento del uso de combustible regresara a los niveles de 5% ó más por año .

Sin embargo, aproximadamente el 57% del crudo en el mundo está

concentrado en el Medio Oriente y una situación inestable ahí puede ser que los precios se incrementen rápidamente. También es claro que hay un límite físico de la cantidad de Crudo que existe en la Tierra y como las reservas se van agotando y nuevos hallazgos son cada vez menos frecuentes y más difícil de extraer el Crudo, los precios deben incrementarse. Una posibilidad que pudiera cambiar esta situación sería si los combustibles alternos tales como el Metanol fuera comercial antes que el Crudo se agote, además de las ventajas que pueden mostrar en términos de calidad del aire o simplemente la seguridad de abastecimiento. Sin embargo esto parece poco probable que ocurra antes de la primera parte del siguiente siglo, así que los siguientes comentarios aplican principalmente al segundo período de ese siglo.

Los precios del Crudo más altos, favorecerían el uso del más pesado y Crudo algo más barato ocasionaría que el volumen de combustibles residuales producidos sean severamente restringidos en vista de la disponibilidad de combustibles con precios potencialmente más bajos tales como el carbón. Entonces sería necesario destilar los componentes más pesados para uso de combustibles automotrices, los cuales darían un empuje a cambios en la composición del diesel y la gasolina.

Una mayor destilación puede llevar a una estabilidad de oxidación reducida tanto más y más Naftas y gases destilados del petróleo sean usados. Por otro lado, debido a las limitaciones en términos de calidad de Octano y Cetano de tales destilaciones, una porción de ellas serán mejoradas reprocesándolas y esto también puede mejorar su estabilidad. Las deficiencias en el MON (Motor Octane Number) tendrían que ser reparados por procesos tales como la Isomerización y Alkilación.

Los costos del Crudo más altos también reenfatarían las consideraciones de la economía de combustible y esto podría favorecer el uso de vehículos con motores a diesel para transporte de personal. Sin embargo mejoras en la economía de combustible en motores a gasolina hacen poco probable que pierda demasiada penetración en el mercado, ya que la tendencia actual continuará mejorando la eficiencia del motor por medio de relaciones de compresión más altas y el uso de sistemas con supercargador o turbocargador. Estos podrían incrementar el requerimiento de Octanos e incrementar la presión de los combustibles sin Plomo de Octanaje mayor.

Esta presión será atenuada hasta cierto punto por medio del uso de sensores

de detonación, aunque la pérdida en el desempeño que resulta cuando combustibles de bajo Octanaje son usados en vehículos puede ser observado por el conductor como inaceptable.

Si los precios del Crudo permanecen relativamente bajos en este periodo, las presiones para el cambio serán principalmente como resultado de los cambios en el medio ambiente y en la tecnología automotriz.

La Seguridad de abastecimiento de energía es de principal importancia para todos los gobiernos y esto puede ser una amenaza si los países que no tienen reservas de Petróleo tienen que afrontar un alza en los precios del Crudo. Por lo que los combustibles alternos basados en las fuentes tales como el carbón y la biomasa serían de gran importancia conservarlos tanto como sea posible.

7.2 Influencia de las Presiones del Medio Ambiente

Las presiones del Medio Ambiente continuarán siendo un factor importante que influirá en la calidad del combustible. Para gasolina, en áreas donde el Plomo está siendo todavía usado, incentivos fiscales serán fomentados para desaparecer los altos niveles de Plomo. Esto ejercerá mayor presión en cumplir los niveles de Octano y también incrementará el uso de Oxigenatos tales como el MTBE (Metilo Terciario Butilo Eter). Una mayor reforma severa ayudará a cumplir con la calidad de Octano, pero a expensas del rendimiento y de la producción de altos niveles de Aromáticos, los cuales por sí solos tienen desventajas ambientales tales como :

- En los combustibles (diesel), las especificaciones de Azufre (S) están siendo reducidas en emisiones ácidas y partículas debido a que la hidrogenación será usada para este propósito así como también la estabilidad de oxidación mejorará.

Ambas emisiones de escape y evaporativas ciertamente continuarán siendo muy controladas con una escala mundial más estrecha. Por parte de los motores a gasolina, un control estrecho del proceso de combustión puede tener variaciones en los combustibles, en los términos de relación de contenido de Oxígeno o Hidrocarburos, mucho menos importante ya que la retroalimentación de los instrumentos tales como los sensores de Oxígeno ajustarán la relación aire/combustible continuamente al punto óptimo para cualquier tipo de gasolina o modos de manejo que estén en uso.

Esto puede reducir los controles estrechos en algunos parámetros composicionales, tales como la cantidad máxima de MTBE que puede ser usado.

Las emisiones específicamente de Hidrocarburos y tipos de Hidrocarburos del escape pueden ser estrechamente controladas y ésto afectará la composición de la gasolina. El Benzeno y los Hidrocarburos Poliaromáticos (PAHs) forman parte de esta categoría ya que las emisiones de escape de estos materiales están relacionados con el contenido de aromáticos de la gasolina.

Las emisiones evaporativas del vehículo durante el rellenado de gasolina vendrán en incremento, así que los sistemas de control actualmente en uso en lugares como USA serán incorporados en muchos otros países. Esto es porque las temperaturas bajo el cofre y en el tanque de combustible parecen estar incrementando como resultado de un número de factores de diseño (ver abajo) y también porque se han hecho esfuerzos extensivos para reducir las emisiones de escape.

Los sistemas de control son más efectivos en reducir las emisiones evaporativas que los cambios en la volatilidad de la gasolina; no obstante, porque en cualquier población vehicular dada hay siempre un gran número de vehículos sin control en el comienzo de cualquier intento por reducir estos contaminantes, bajar los niveles de presión de vapor (RVP Reid Vapor Pressure) también parece probable en países donde los niveles son relativamente altos. Cualquier reducción en la presión de vapor RVP significará menos Butano en la gasolina y reducirá la probabilidad de Metanol que está siendo usado como componente de la mezcla.

El uso mandatorio de gasolinas oxigenadas pudieran convertirse en una práctica común, en vista de los beneficios en las emisiones de escape.

El incremento en el uso de aditivos, como se mencionó respecto al posible incremento de los niveles de componentes olefinicos, es también probablemente importante mantener los sistemas de combustible del motor libres de depósitos que puedan perturbar las relaciones de aire/combustible, causando que las válvulas se atoren y que se perfora la coraza del motor.

La tendencia de gasolinas que incorporan los aspectos antes mencionados ha comenzado con el advenimiento, en la segunda mitad de 1989, de las gasolinas llamadas "Reformuladas" o de "Baja Contaminación", inicialmente en el Sureste de California.

La 1^{ra} de estas gasolinas fue diseñada para reducir las emisiones de autos anteriores a 1975 y camiones anteriores a 1980, los cuales no están equipados con Convertidor Catalíticos y operan con gasolina regular con Plomo. Aunque tales vehículos solo representan alrededor del 15% de la población vehicular del Sureste de California, ha sido estimado que ellos contribuyen con más del 30% de la contaminación vehicular de esa población.

El 2^{do} de los combustibles, mercadeados por Arco y llamada EC-1, es sin Plomo, tiene la misma calidad de Octano que la regular con Plomo, contiene MTBE (Metil Terciario Butil Eter), tiene bajo contenido de Olefinas y Aromáticos, un nivel reducido de Azufre y una presión de vapor RVP menor.

El calentamiento global es otra amenaza del Medio Ambiente que, aunque no ha sido todavía probado, está causando preocupación. La causa mayor se cree que es el CO₂ y aunque el transporte solo contribuye con menos de la quinta parte del total de CO₂ emitido a la atmósfera, esto pudiera influir en los futuros diseños de vehículos y combustibles que usan. Otro son los llamados "Gases Verdes" como los Cloro Flúor Carbono, Metano y Oxidos de Nitrógeno, pero el CO₂ es el más importante y más difícil de reducir desde un punto de vista automotriz. Los pasos que pueden tomarse son : Para fomentar una mejor economía de combustible, y esto pudiera significar el incremento del uso de motores diesel si las otras emisiones son satisfactorias; y una tendencia de combustibles con una relación más alta de Carbono-Hidrógeno tales como el Metanol, LPG (Gas de Petróleo Líquido), CNG (Gas Natural Comprimido), etc. El Hidrógeno sería el último combustible de combustión limpia, pero, por supuesto sería necesario producirlo sin incrementar las emisiones globales de CO₂.

7.3 Influencia de los Cambios Tecnológicos en el Vehículo.

Con respecto a los motores de ignición, hay varias mejoras de diseño las cuales pueden hacer vehículos más susceptibles a la calidad de la gasolina y la cual puede, por lo tanto, hacer que los productores de gasolina consideren modificar sus especificaciones. Estas incluyen :

- *El uso extensivo de Sistemas Continuos de Transmisión Variable (CVTs) los cuales, porque el motor está probablemente operando a una velocidad y más alta y más constante, pudieran incrementar la importancia de los niveles MON (Motor Octane Number).*

● *Disminuir los coeficientes de resistencia al avance significa que es más difícil dirigir flujos de aire hacia el compartimiento de motor para propósitos de enfriamiento. Esto incrementaría las temperaturas abajo del cofre y haría la volatilidad de la gasolina más crítica en el frente del vehículo.*

● *A pesar de que los diseños mejorados de inyectores de combustibles son menos susceptibles a problemas de suciedad, vehículos existentes con inyectores críticos probablemente continuarán con la necesidad de aditivos para evitar tales dificultades.*

● *La respiración mejorada del motor puede ser lograda por válvulas más grandes que son más susceptibles a problemas causados por la formación de depósitos. Otra vez el uso de aditivos para transformar esta dificultad puede ser ampliamente esparcido.*

● *Intentos para maximizar la potencia de los motores puede resultar que los motores están siendo dañados por el golpeteo. Otra vez ésto pondría presión en el incremento de los niveles de Octano.*

● *Los diseños de motores de "Quema Pobre" puede hacer vehículos más críticos a problemas de manejabilidad en clima frío y ésto haría deseable incrementar la volatilidad de la gasolina. Tales diseños pudieran también restringir el uso excesivo de Oxigenados, porque éstos pudieran empobrecer demasiado la mezcla para el desempeño satisfactorio de manejabilidad.*

● *Sistemas de manejo del motor ayudados por sensores, podrán asegurar que las condiciones óptimas de relación aire/combustible, avance de chispa, etc., sean siempre cumplidas y ésto pudiera hacer algunos aspectos de la calidad del combustible tales como el contenido de Octano y Oxígeno menos importante. Por otro lado, las diferencias en el desempeño de aceleración entre un combustible de alto y uno de bajo octanaje, en tales vehículos puede convertirse una característica de mercadeo que pudiera hacer al octanaje aún más crítico e incrementar las ventas de combustible super sin Plomo.*

7.4 Combustibles Alternos - Consideraciones Generales

El uso de combustibles alternos a la gasolina y el diesel ha estado anteriormente en práctica de alguna forma, como por ejemplo, el uso de Propano y Butano (LPG) en algunos países Europeos y el uso del Etanol Brasil. A pesar

de que algunos sustitutos de la gasolina deben ser ya gaseosos o líquidos volátiles, el motor diesel es potencialmente capaz de quemar una gran variedad de combustibles, desde el Carbón pulverizado hasta los residuos del Petróleo, Destilados Medios y Gases. Sin embargo y aunque de alguna forma, los motores de baja velocidad operan habitualmente con dos o más tipos de combustible, las demandas de desempeño y flexibilidad del motor diesel para aplicaciones de transporte han definido y limitado efectivamente los requerimientos de calidad de los combustibles basados en Hidrocarburos (Destilados Medios) estrechamente controlados y de común uso hoy en día. La única excepción significativa para los motores diesel es el posible uso de Oxigenatos, tales como el Alcohol y los combustibles vegetales.

Las principales razones de interés en los combustibles alternos son :

- *Asegurar que cuando el déficit del Petróleo ocurra, pueda haber una transición suave a otros combustibles.*

- *Proveer seguridad de largo plazo del abastecimiento, ya que más de la mitad del Crudo se encuentra en el Medio Oriente.*

- *Mejorar la calidad del Aire ya que los combustibles alternos pueden dar gases de escape más limpios como por ejemplo el aclamado Metanol como un reemplazo de la gasolina.*

- *Sobrellevar la ausencia del abastecimiento del Crudo indígena junto con un balance de pagos adverso. Un ejemplo ha sido el uso del Etanol como un combustible automotriz en Brasil, dónde el Petróleo tenía que ser importado, pero el Etanol pudo ser manufacturado relativamente más barato fermentando la caña de Azúcar (cuando los precios mundiales del Azúcar eran bajos).*

7.5 Combustibles de Hidrocarburos Sintéticos.

El proceso Fischer - Tropsch para sintetizar Hidrocarburos (HC) a partir del Monóxido de Carbono y el Hidrógeno fue descubierto en 1925. El gas sintético puede ser obtenido de un gran número de diferentes recursos, incluyendo la cocaína o el gas natural, reformando el vapor a la oxidación parcial el cual debe contener Hidrógeno y Monóxido de Carbono en una proporción aproximada de 2 : 1.

Las reacciones son :



Los productos pueden ser considerablemente variados por las condiciones y catálisis de la reacción. Los Hidrocarburos líquidos pueden entonces ser refinados usando técnicas convencionales para producir gasolina, diesel y otros productos.

En Sudáfrica el proceso SASOL ha sido usado comercialmente desde 1955. Carbón, vapor y Oxígeno son reaccionados juntos a 3039.75 N/m² (30 atm) en gasificadores Lurgi para producir gas sintético el cual es entonces hecho bajo reacciones Fischer - Tropsch en presencia de un catalizador compatible. El proceso tiene una eficiencia baja y solo es usado dónde los suministros de Crudo están limitados.

La Extracción del Solvente Líquido de Carbón para producir torrentes altamente aromáticos, es otro proceso el cual pudiera convertirse importante como una fuente de combustible.

7.6 El Gas Comprimido Natural (CNG) como un combustible para Motores con Chispa de Ignición.

El gas natural (consistiendo principalmente de Metano (CH₄)) es ampliamente disponible en muchas partes del mundo, ya que puede ser transportado fácilmente por ductos o tanques de Gas Natural Líquido (LNG) desde los yacimientos de gas.

Es usado como un combustible automotriz principalmente en la forma de gas comprimido (CNG). El gas rico en Metano es también hecho por descomposición anaeróbica de desperdicio animal y materia vegetal (BIOGAS).

EL CNG es usado como combustible automotriz en los motores con chispa de ignición en una escala bastante amplia en Italia, en una extensión significativa de Nueva Zelanda y Norte América.

El precio dependerá de la tasa de impuestos pero es a menudo solo la mitad de la gasolina. Sin embargo, el costo de convertir un vehículo para usar CNG puede ser muy grande así que una gran acumulación de kilometraje anual es requerido.

La composición de gas natural es algo variable y dependerá de los yacimientos naturales y biológicos del cual es producido. Las impurezas incluyen Hidrocarburos, el más pesado de los cuales es removido como condensado, Nitrógeno, Bióxido de Carbono, Oxígeno y particularmente en el Biogas, el ácido Sulfhídrico.

El CNG es almacenado en un vehículo, en cilindros voluminosos a una presión de hasta 22291.5 N/m² (220 atm). La capacidad de almacenamiento está obviamente limitada y su valor de calentamiento de cerca de 8.8 MJ/Lt se compara desfavorablemente con el de la gasolina de cerca de 32 MJ/Lt, así que el rango de conducción de este combustible es restringido.

Como combustible, el CNG tiene excellentes propiedades de octanaje (tanto RON "Research Octane Number" como MON son alrededor de 120) así que en vehículos con altas relaciones de compresión, el CNG puede ser usado con el objeto de dar una mejorada eficiencia de combustión. Tiene buenas características de manejabilidad y arranque en frío, combustión más limpia con menos formación de depósitos y produce un bajo nivel de gases contaminantes de escape. Las principales desventajas son :

- *Debido a que entra al motor como un gas, desplaza más aire de admisión que la gasolina y eso muestra una eficiencia volumétrica menor.*

- *El rango de conducción está limitado a menos que el vehículo esté diseñado para una operación doble de combustible.*

- *Alrededor del 15 % de pérdida contra gasolina.*

- *El desgaste de asientos de válvulas puede ser alto, dependiendo de la severidad del manejo, pero en general el desgaste del motor es mejor que con gasolina y los costos de mantenimiento son menores.*

- *El riesgo potencial de incendio en el caso de un accidente es más alto, aunque de hecho, la experiencia del consumidor muestra el registro de seguridad*

de tales vehículos accidentados que no es peor que los motores a gasolina.

7.7 El Gas de Petróleo Líquido (LPG) como un combustible para motores con chispa de Ignición.

El gas de petróleo líquido para uso automotriz consiste de una mezcla de Hidrocarburos C_3 y C_4 en varias proporciones dependiendo de las especificaciones establecidas en el país dónde se usa. Es solo usado como combustible automotriz en áreas dónde los impuestos es favorable. Sus ventajas respecto a la gasolina, aparte del precio, son : es de combustión limpia dando menor emisión de gases contaminantes, se mezcla fácilmente con el aire, tiene excelentes características de arranque en frío, bajo contenido de Azufre y generalmente tiene excelentes características de Octanos. Los valores de RON (Research Octane Number) y MON (Motor Octane Number) de los Hidrocarburos LPG se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1

Calidad de Octanos de los Hidrocarburos LPG.

	<u>RON</u>	<u>MON</u>
Propano	111	100
nButano	95	92
Isobutano	100	99
Propileno	100	85
n-Butano-1	100	80
n-Butano-2	101	83
Gasolina Premium	95-99	85-90

En los U.S.A., el LPG para uso automotriz, como se especifica en el ASTM D 1835, consiste principalmente de Propano sin más del 2.5 % de Butano o Hidrocarburos más pesados. El Propileno es también controlado a un máximo del 5 %. Otros países permiten más Butano el cual varía desde una relación de C_3/C_4 de 90/10 en el Reino Unido, 50/50 en los países Bélgica, Holanda, Luxemburgo y 20/80 en Italia. Las razones climáticas cuentan principalmente porque la presión del tanque es usada para forzar al combustible desde el tanque al vaporizador. El

punto de ebullición del Propano es - 42 °C y en esta temperatura o menor el sistema no trabajará cuando el Propano sea el único combustible disponible.

El Butano ebulle a - 10 °C así que las temperaturas ambiente mínimas más altas son necesarias para asegurar que un combustible que contenga altos porcentajes de Butano pueda ser satisfactoriamente usado.

Debido a la menor densidad y menor contenido calorífico del LPG contra la gasolina (el Propano comercial tiene un poder calorífico alrededor de 23.5 MJ/Lt contra la gasolina de 32 MJ/Lt), esto esperaría que hubiera un considerable débito en la economía de combustible. Sin embargo, la mejor eficiencia de combustión compensa este débito de alguna forma, así que la pérdida general de economía contra la gasolina es solo alrededor del 15 %.

Otros aspectos de calidad que son normalmente especificados para el LPG cuando se usa como combustible automotriz son :

- *La materia residual en evaporación. Esto es usualmente especificado como un máximo del 5 % de volumen para asegurar ningún problema de formación de depósitos.*

- *La corrosión del Cobre se especifica para minimizar la corrosión de los conectores de Latón y Cobre usados en almacenaje, transporte y combustible vehicular.*

- *Libre de agua es deseable ya que causa corrosión, puede congelar y restringir el flujo de combustible.*

7.8 El Hidrógeno como combustible para Motores con Chispa de Ignición.

El Hidrógeno puede ser producido por electrólisis del agua, del gas natural o del carbón. Tiene una muy alta velocidad de flama y un amplio rango de encendibilidad así que puede ser usado en relaciones de aire/combustibles extremadamente pobres. No hay emisiones de Hidrocarburos o Monóxidos de Carbono en el escape y por lo tanto la habilidad para correr en relaciones pobres, también los NO_x son bajos.

Hay un gran número de problemas severos. El 1º de todos es el peso del

tanque de almacenamiento en el vehículo sería muy alto si el combustible solía ser usado ya sea líquido o gas comprimido. También es altamente explosivo cuando se mezcla con el aire.

Un posible camino de sobrellevar estas desventajas es el uso de Hídridos del cual el Titanio - Hierro es uno de ellos. El Hidrógeno es absorbido por el hídrido y puede ser liberado por la aplicación de calor, el cual puede ser obtenido de los gases de escape del vehículo.

8. DESARROLLO DE CATALIZADORES EN MEXICO

A) Evaluación comparativa de HC (Hidrocarburos) en Gr/Km entre Convertidores Catalíticos para un motor 4.6L de Inyección Electrónica.

Km en miles	0	10	20	30	40	50	60	70	80
X	0.14	0.15	0.14	0.16	0.18	0.19	0.18	0.23	0.26
Y	0.19	0.17	0.24	0.23	0.26	0.30	0.31	0.31	0.37

B) Evaluación comparativa de CO (Monóxido de Carbono) en Gr/Km entre Convertidores Catalíticos para un motor 4.6L de Inyección Electrónica.

Km en miles	0	10	20	30	40	50	60	70	80
X	0.68	1.07	1.22	1.26	1.49	1.35	1.32	1.49	1.61
Y	1.08	1.47	2.43	2.32	2.52	3.56	3.17	3.38	3.53

C) Evaluación comparativa de NO_x (Oxidos de Nitrógeno) en Gr/Km entre Convertidores Catalíticos para un motor 4.6L de Inyección Electrónica.

Km en miles	0	10	20	30	40	50	60	70	80
X	0.54	0.33	0.46	0.58	0.62	0.71	0.76	0.68	0.65
Y	0.28	0.64	0.63	0.74	0.87	0.92	1.19	0.95	1.15

D) Evaluación comparativa de Economía de Combustible en Ciudad (Kpl) entre Convertidores Catalíticos para un motor 4.6L de Inyección Electrónica.

Km en miles	0	10	20	30	40	50	60	70	80
X	8.2	7.4	7.7	7.6	8.0	8.3	7.9	7.6	7.6
Y	7.5	8.0	7.9	8.0	7.7	8.1	7.7	8.0	7.9

E) Evaluación comparativa de Economía de Combustible en Carretera (Kpl) entre Convertidores Catalíticos para un motor 4.6L de Inyección Electrónica.

Km en miles	0	10	20	30	40	50	60	70	80
X	12.8	12.4	12.3	12.7	12.4	11.4	12.5	11.9	12.1
Y	11.7	13.3	13.4	13.0	12.7	13.7	12.8	13.5	13.0

Unidad con motor 5.8L (Carburado).

	HC	CO	NO _x	Peso Kg
	Gr/Km	Gr/Km	Gr/Km	
Sin C.C y sin Termactor*	4.42	61.66	3.16	6,875
Con C.C y sin Termactor*	1.63	28.85	2.07	6,875
Con C.C y con Termactor*	0.34	4.7	3.30	5,500

* Termactor : Bomba de aire la cual abastece aire para la mejor oxidación de los gases de escape.

Unidad con Motor 5.8L con Convertidor Catalítico				
Km	HC Gr/Km	CO Gr/Km	NO_x Gr/Km	Observaciones y Comentarios
0	0.18	5.01	0.53	
2835	0.16	5.16	0.66	
5300	0.13	4.05	0.85	
8352	0.14	4.53	0.87	
10279	0.17	5.17	0.90	<i>Cambio de Filtros de Aire, Combustible y Aceite de Motor.</i>
11080	0.14	4.33	0.84	
15327	0.19	4.43	2.04	
16756	0.27	6.46	1.63	
17724	0.31	7.48	1.61	<i>Con Procedimiento EPA 74.</i>
22307	0.48	15.40	1.15	<i>Calibrado, Convertidor Catalítico nuevo y Cambio de Aceite de Motor.</i>
22334	0.50	11.32	1.71	<i>Se reinstaló Convertidor Catalítico original, nueva Tubería de Escape y nuevo HEGO.</i>
25028	0.13	3.08	1.4	<i>Cambio de Bujías.</i>
27663	0.27	8.26	1.54	<i>Calibrado, Transmisión nueva y Filtro de Aire.</i>
38930	0.37	8.12	1.44	<i>Calibrado y nuevos Filtros de Aire, Aceite y Combustible.</i>
41450	4.5	80.13	0.5	<i>Se rompió Convertidor Catalítico del lado izquierdo.</i>
41500	3.63	72.6	0.53	<i>Cambio de HEGO y Convertidor Catalítico.</i>
44000	0.20	4.49	1.8	<i>Conector HEGO reparado.</i>

9. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA LA REDUCCION DE EMISIONES CONTAMINANTES

9.1 Propuestas para la Reducción de Emisiones Contaminantes.

Acciones	Industria Automotriz					
	(%). Porcentaje Estimado de Reducción					
	NO _x	HC	SO ₂	TPS	CO	Pb
1. La Industria Automotriz deberá continuar abasteciendo paquetes de calibración y acondicionamiento, con el objeto de promover la circulación de vehículos mejorados. Varios estudios realizados en México y en los E.E.U.U., revelan que los vehículos en condiciones adecuadas de operación proveen reducciones sustanciales del 15 al 60 % en Ralentí y a 2500 RPMS (Revoluciones por Minutos). La reducción estimada está basada en Evaluación del Programa de Mantenimiento e Inspección de California en Abril de 1986.	--	7.0	--	--	7.0	--
2. Anticipar los niveles de emisión 1994 de los camiones al modelo 1993. La Estimación está basada en el Programa Integral contra la Contaminación Ambiental del DDF y la Introducción de los Convertidores Catalíticos en Combis y Minibuses nuevos.	2.0	1.3	--	--	2.6	0.25
3. Proveer asistencia técnica a través de visitas, consultas y asesoría de especialistas de la Industria Automotriz de Alemania, Estados Unidos y Japón.	NC	NC	NC	NC	NC	NC
4. En conjunto con las autoridades del D.D.F. y Edo. de México, llevar a cabo un programa piloto con vehículos de Combustibles Flexibles y en condiciones reales de la Zona Metropolitana. Los porcentajes están basados en los valores provistos por el programa de Investigación para mejorar la calidad del aire en los Estados Unidos.	0.1@	0.1@	--	--	0.1@	--
5. Incorporar en los presupuestos de publicidad (actuales y futuros), problemas del medio ambiente, acciones responsables de la ciudadanía y proveer recomendaciones e información acerca de la problemática de la contaminación. Los valores estimados consideran el efecto ecológico a la ciudadanía.	0.1	0.1	--	--	0.1	--
6. Establecer un Comité del Medio Ambiente con representación y poder del Ejecutivo para planear y estimar las mejoras en materia del Medio Ambiente. Los valores estiman el efecto de la Industria Automotriz y las acciones de sus empleados.	0.1@	0.1@	0.1@	0.1@	0.1@	--
7. Descentralizar la actividad Automotriz, tanto al proveedor de componentes como al fabricante del producto terminal.	NC	NC	NC	NC	NC	NC

Poder Ejecutivo/D. D. F./Estado de México

Acciones	(% Porcentaje Estimado de Reducción)					
	NO, NC	HC NC	SO, NC	TPS NC	CO NC	Pb NC
1. Con el objeto de promover la renovación del parque vehicular se propone tener precios competitivos a nivel mundial de automóviles y camiones, ya que esto representa tener vehículos mas recientes y en mejores condiciones. En adición, se obtendría el beneficio de reciclar todas las unidades "chatarra" que estarían en mejores condiciones.						
2. Con el objeto de implementar medidas de control adecuadas, una estrategia de control que caracterize el "smog" fotoquímico en la Ciudad de México y Zona Metropolitana debe ser desarrollado, definiendo el tipo de fuente, masa de cada contaminante significativo por unidad de tiempo/distancia y localización, especialmente el Ozono (O ₃) y la correlación de sus precursores. Para ese propósito el estudio de las curvas EKMA y modelo de proyección como el Mobil 4 usado en los Estados Unidos deben ser desarrollados, tomando en consideración las condiciones de la región.	1.0	1.0	---	---	1.0	1.0
3. Descentralizar Agencias y Secretarías Gubernamentales, asignándose a la región mas a fin al giro que desempeñan.	0.5@	0.5@	---	---	0.5@	---
4. Establecer en las Agencias Gubernamentales : horas de trabajo, días de descanso y vacaciones escalonados.	0.1@	0.1@	---	---	0.1@	---
5. Reducir los topes alrededor de la Ciudad al mínimo posible.	0.1@	0.1@	---	---	0.1@	---
6. Llevar a cabo un programa de sincronización de Semáforos.	0.5@	0.5@	---	---	0.5@	---
7. Establecer durante horas "pico", carriles exclusivos para vehículos con mas de un ocupante.	0.5@	0.5@	---	---	0.5@	---
8. La legislación actual en materia de emisiones contaminantes no contempla el envejecimiento del vehículo y sus componentes (Motor, HEGO, Convertidor, etc.). En los Estados Unidos la legislación contempla el envejecimiento, estableciendo valores de emisiones para vehículos nuevos y hasta 80,000 Kms, así como también para vehículos con mas de 80,000 Kms y hasta 160,000 Kms. En base a lo anterior se sugiere la revisión a la legislación actual para asegurar que los valores de emisiones se cumplan por un período de hasta 160,000 Kms.	3.0	3.0	---	---	3.0	---

Poder Ejecutivo/D.D.F/Estado de México

Acciones	(% Porcentaje Estimado de Reducción)					
	NO ₂	HC	SO ₂	TPS	CO	Pb
9. Dividir la Zona Metropolitana en áreas Interior y Exterior, permitiendo únicamente la circulación de vehículos modelo 1975 y posteriores de acuerdo con la siguiente tabla:	2.2	2.4	---	---	4.2	--
Modelo/Tipo de Unidad	Días que no circula					
	Area Interior		Area Exterior			
1990-1992 (con Convertidor Cat.)	0		0			
1985-1991 (sin Convertidor Cat.)	1		0			
1980-1984 (sin Convertidor Cat.)	2		1			
1975-1979 (sin Convertidor Cat.)	3		2			
<p><i>Los vehículos anteriores a 1975 no circularían en las áreas Interior y Exterior. Esta medida aunque impopular, requeriría de mejoras al transporte urbano e incentivos para adquirir modelos nuevos.</i></p>						
10. Proporcionar créditos blandos a la gente de escasos recursos (similar a lo anunciado recientemente para el programa de reemplazo de Taxis y Combis, con objeto de facilitar el mantenimiento, actualización o reemplazo de las unidades viejas. Efectos considerados anteriormente en la acción #1 de la Ind. Automotriz.	--	*	---	---	"	---
11. Mejorar el transporte urbano, el cual debe contemplar un programa de horarios de rutas así como también paraderos preestablecidos y los conductores deben cumplir un nivel adecuado de educación vial con el objeto de eliminar las obstrucciones de tránsito de unidades en 2º y 3º carril entre otras anomalías que se presentan.	NC	NC	NC	NC	NC	NC
12. Ampliar las rutas tanto del Sistema Metro como los Sistemas Trolebús y Tren Ligero que actualmente prestan un servicio aceptable a un costo muy accesible.	NC	NC	NC	NC	NC	NC
13. Hacer mas estricta la verificación de los vehículos Diesel en circulación mediante mediciones de HC y CO, exigir también inyectores con calibraciones a prueba de "manoseo" para evitar que los conductores modifiquen la calibración original.	1.0	1.0	---	---	1.0	---
14. Fomentar la descentralización de toda actividad Industrial, otorgando incentivos fiscales para que las empresas emprendan la mudanza al interior, ej. cero impuestos durante la mudanza, construcción e inauguración de las instalaciones nuevas, etc.	*	*	*	*	*	*

FALLA DE ORIGEN

PEMEX

Acciones	(%). Porcentaje Estimado de Reducción					
	NO _x	HC	SO ₂	TPS	CO	Pb
1. Igualar los precios de las gasolinas Magna-Sin y Nova para evitar malos usos y contaminación de Plomo. Estudios realizados por la EPA (Environment Protection Agency) en 1986 establecen que el 9% de todos los autos y camiones ligeros encuestados han sido sometidos a un mal uso de gasolina con lo cual se incrementan las emisiones de HC y CO hasta en 500 % y 400 % respectivamente.	---	1.0	---	---	2.0	8.0
2. Cancelar el uso de la gasolina con Plomo y poner a la venta en las gasolineras, aditivos apropiados para ser usados por vehículos cuyos motores no tienen válvulas de escape endurecidas. De no ser posible esto, por lo menos se debería reducir el contenido de Plomo en la gasolina NOVA hasta 0.02642 gr/LI (0.1 gr/gal) y usar MTBE (Metil Terciario Butil Eter) en su lugar, entre otros sustitutos del Plomo. El Programa de Reducción de Emisiones del D.D.F Acción #1, contempla que se produzca gasolina de calidad Ecológica Internacional.	1.0	4.0	---	---	10.0	40.0
3. Que PEMEX provea Gasolinas Reformuladas con un contenido mínimo de Aromáticos y Olefinas para lograr una reducción del 10 % en HC y 7 % en CO. Marathon y otros fabricantes de gasolina en E.E.U.U. aseguran disminuciones del 20 % de HC y 14 % de CO con las gasolinas reformuladas actualmente disponibles ("WARD's Auto World" Mayo, 1990). La 1ª etapa del programa "Auto Oil" recientemente terminada, reveló un 6 % y 14 % de reducción en HC y CO respectivamente en vehículos nuevos.	---	10.0	---	---	7.0	---
4. Abrir centros de distribución de combustibles tales como el Metanol y Etanol en el Área Metropolitana para fines de evaluación y uso potencial en flotillas. Los efectos ya fueron considerados en las acciones de la Industria inciso #4 (*).	*	*	---	---	*	---
5. Eliminar el Diesel de baja calidad en todo el país, dado que el tráfico foráneo, proveniente del exterior de la Zona Metropolitana, está siendo abastecido con dicho combustible. El contenido de Azufre en el Diesel Mexicano (S=2 %) es un 50 % y un 100 % más alto, comparado con el Diesel sin Plomo y Diesel con Plomo respectivamente. De acuerdo al Programa "Auto Oil", con la reducción de Azufre disminuyen potencialmente las emisiones de HC, CO, y NO _x .	0.1@	0.1@	0.1@	---	0.1@	---

PEMEX

Acciones	(*) Porcentaje Estimado de Reducción					
	NO _x	HC	SO ₂	TPS	CO	Pb
6. Mejorar otras características del combustible Diesel (Número Cetano), acercándose a las especificaciones de E.E.U.U. En el análisis realizado por "Paramins World Diesel Fuel Quality" en 1986, en lo referente al Diesel Mexicano se encontraron que de 3 muestras de Diesel analizadas, 2 con alto contenido de Azufre (1.1 y 1.25), las 3 presentaron un bajo índice Cetano y una con un rango bajo de destilación.	--	--	7.2	12.0	--	--
7. Insistir a PEMEX que se realicen ajustes en la destilación (concretamente la volatilidad) de acuerdo a las estaciones del año y la localidad o región donde será usado el combustible. En los E.E.U.U. los fabricantes de gasolina deben apegarse a la norma ASTM-D439. Con estas acciones como en los E.E.U.U. se reduce la vaporización excesiva, particularmente durante los días calurosos, reduciendo así la emisión de Hidrocarburos (HC) a la atmósfera. De acuerdo a las declaraciones de D. Buist (Ford), durante la revisión del "Air Clean Act", en Junio 13 de 1989; existen reducciones potenciales de emisiones de Hidrocarburos provenientes de Fuentes Móviles, (hasta un 25 %) controlando la volatilidad de la gasolina.	--	2.0	--	--	--	--
Total	10.2	31.7	7.2	12.0	37.8	49.25
Estimaciones Adicionales	1.6@	1.6@	0.2@	0.1@	1.6@	---

(*) = Anteriormente consideradas.

NC = No cuantificados hasta el momento.

9.2 Equipos de verificación disponibles en 1993

Los analizadores de gases utilizados a partir de 1993 por los centros de verificación o los talleres de servicio, proporcionan lecturas sobre cuatro gases producto de la combustión: HC, CO, CO₂, y O₂.

El principio de operación del analizador consiste en un haz concentrado de luz infrarroja que se proyecta sobre los gases de escape cuando quedan atrapados en una celda sellada dentro del equipo. En ese momento un dispositivo electrónico "cuenta" el número de átomos de carbono que atraviesa el haz de luz.

La característica principal de los analizadores tipo "BAR 90" es que, teóricamente el resultado final de la prueba no puede ser alterado mediante actos de corrupción. Si el vehículo analizado no cumple con los niveles máximos, será rechazado y el equipo no permitirá que se modifiquen los resultados en la pantalla del analizador.

En el caso de que el vehículo pase la prueba, el analizador imprimirá los resultados en una hoja junto con la calcomanía la cual tendrá impreso el número de placas de la unidad.

Generalmente en los talleres de servicio se valen de los programas de pre-inspección o diagnóstico para definir si el vehículo, después de haber sido afinado cumple con los valores máximos permisibles y en caso afirmativo se procede a la verificación definitiva.

Los inconvenientes de verificar los autos con este tipo de equipos son los siguientes:

- 1.- No se elimina la posibilidad de corrupción dado que existen varias formas de "engañar" al equipo : a) presentar otro auto con las mismas características, b) obtener los valores mas bajos mediante calibración (castigarlo) y posteriormente recalibrar para que entregue mas potencia el motor, ect.*
- 2.- La verificación se realiza sin someter a carga de camino al tren-motriz, en ralenti y a 2,500 RPM lo cual no es representativo del modo de operación y contaminación del motor.*

- 3.- *El analizador no da información sobre los NO_x. El tener índices bajos de CO y HC generalmente implica altos niveles de NO_x. Si consideramos que los NO_x son también los principales precursores del ozono, el calibrar un equipo para que pase HC y CO puede resultar contraproducente.*
- 4.- *Los niveles de emisiones para autos usados son muy blandos dado que unidades con mas de 20 años de uso y sin ningún sistema anticontaminante pasan bien la verificación.*
- 5.- *Durante la prueba el equipo no da ninguna lectura de los contaminantes con respecto a las RPM, como lo hacían los analizadores con indicadores analógicos. Esta información es frecuentemente requerida para efectos de desarrollo y mantenimiento.*

Debido a la gran antigüedad del parque vehicular en la Republica Mexicana y en la ZMVM, este tipo de medidas no resultan ser una solución drástica para el problema de la contaminación.

9.3 Índice Metropolitano de la Calidad del Aire (IMECA)

A partir de enero de 1986, la Secretaría de Desarrollo Urbano y Ecología (SEDUE) sistematizó la elaboración y difusión al público del Índice Metropolitano de la Calidad del Aire que expresa los niveles de concentración de contaminantes a los cuales está expuesta la población capitalina, y el cual fue sometido, en noviembre de 1989, a ciertas mejoras.

El IMECA es pues, un sistema de vigilancia de la calidad del aire que opera las 24 horas de los 365 días del año. Además de informar sirve para tomar decisiones, en caso de que los índices excedan las normas de calidad del aire (normas de salud) y pongan en peligro el bienestar de la población.

De todos los contaminantes ambientales, el IMECA se basa en cinco contaminantes-criterio: CO, SO₂, NO₂, Partículas Suspendidas Totales (PST) y O₃, para determinar la calidad del aire. Estos contaminantes-criterio son el resultado de estudios a nivel mundial donde se comprueba su efecto sobre la salud, la vegetación y en general sobre nuestros ecosistemas. Sus efectos según la SEDUE, dependen de las concentraciones y el tiempo de exposición a ellos.

Con base en la experiencia nacional e internacional, se han establecido normas de calidad del aire que determinan las concentraciones máximas a las que se puede estar expuesto sin afectar la salud. (ver tabla 9.1)

Tabla 9.1

NORMAS MEXICANAS DE CALIDAD DEL AIRE			
CONTAMINANTE	NORMA DE CALIDAD DEL AIRE (PROMEDIOS MAXIMOS)		VALOR IMECA
	CONCENTRACION	TIEMPO	
Hidrocarburos	160 ug/m ³	(0.24 ppm) en una hora	100
Ozono	216 ug/m ³	(0.11 ppm) en una hora	100
Monóxido de carbono	14872 ug/m ³	(13 ppm) en ocho horas	100
Dióxido de Nitrógeno	395 ug/m ³	(0.21 ppm) en una hora	100
Partículas suspendidas -totales	275 ug/m ³	en 24 horas	100
Dióxido de Azufre	340 ug/m ³	(0.13 ppm) en 24 horas	100
Plomo	1.5ug/m ³	urante 3 meses	—

OBSERVACIONES IMPORTANTES:

- 1.- *A diferencia de las normas estadounidenses, los estándares mexicanos omiten la frecuencia.*
- 2.- *A pesar de que existe una norma de salud recomendable para el plomo, SEDUE no monitorea este peligroso contaminante, o si lo hace, no lo reporta a la ciudadanía.*
- 3.- *Se desconoce donde se obtuvo la recomendación de 0.21 ppm en una hora para el bióxido de nitrógeno. En EE. UU. se obtiene un promedio aritmético de 0.53 ppm anual.*

En la elaboración del IMECA y para facilitar la comprensión para la ciudadanía, se estableció un intervalo de variación que va de 0 a 500, con la siguiente interpretación de calidad del aire: de 0 a 100 "satisfactorio", de 101 a 200 "no satisfactorio" (alerta interna en la SEDUE), de 201 a 300 "malo" (se aplicará el programa de contingencias), de 301 a 500 "muy malo".

Además, el IMECA se elabora de acuerdo con las cinco zonas en que está dividida el área metropolitana: noroeste, noreste, centro, suroeste y sureste.

Para medir la contaminación atmosférica la SEDUE cuenta con una Red Automática de Monitoreo Atmosférico (RAMA). La red esta constituida por estaciones automáticas distribuidas en la Ciudad de México, que albergan aparatos meteorológicos e instrumentos para medir diferentes niveles de contaminantes. Las condiciones meteorológicas: velocidad y dirección del viento, temperatura y humedad relativa, determinan la dispersión o permanencia de los cinco contaminantes-criterio.

No todas las estaciones monitorean todos los contaminantes. La estación de la Merced es la mas completa ya que monitorea todos los contaminantes-criterio. Las estaciones de Lagunilla, Taxqueña, Insurgentes solo monitorean CO en tanto que la de Azcapotzalco vigila únicamente bioxido de azufre y ozono.

La información producida por cada una de las estaciones, llega automáticamente por transmisión telefónica a la computadora del centro de control ubicado en la planta baja de la Subsecretaría de Ecología.

Con los muestreos de los cinco contaminantes-criterio se redactan cuatro informes: a las siete y diez de la mañana y a las 13:00 y 18:00 horas para promediar finalmente las emisiones y dar a conocer al público, el imeca de cada contaminante en cada una de las cinco zonas.

9.4 El auto eléctrico (cero contaminación)

El auto eléctrico es considerado en E.E.U.U. como la transición entre los vehículos actuales de gasolina y diesel y los vehículos de combustibles alternos (metanol, gas natural y electricidad) del futuro.

Hoy en día el auto eléctrico ofrece soluciones potenciales en materia de mejoramiento del ambiente y calidad del aire. De acuerdo con la legislación de emisiones automotrices de California, en 1998, el 2% de las ventas totales de automóviles en el estado, deben ser vehículos de cero emisiones.

La introducción del auto eléctrico al mercado estadounidense tendrá como premisa no demeritar el nivel de "confort" de los autos actuales. Obviamente aspectos como la rapidez y la autonomía de recorrido se verán afectadas.

En la etapa de prelanzamiento de estos vehículos, algunos fabricantes automotrices cuentan con flotillas rentadas a transportistas o comercios, con objeto de obtener retroalimentación sobre los problemas reales del campo.

La fuente de energía del vehículo se basa en una batería "sodio-azufre" la cual fue seleccionada por las ventajas que ofrece, tales como buena densidad de energía (para mayor autonomía) y habilidad para aceptar múltiples y frecuentes recargas antes del remplazo.

El motor es otro componente que debe trabajar eficientemente en toda la gama de velocidades, y también debe ser capaz de cambiar instantáneamente de motor a generador. Como generador este regresa la carga a la batería mientras el vehículo disminuye su velocidad. El término usado para este proceso es "frenado regenerativo" lo cual significa que el motor trabaja todo el tiempo.

El tercero y no menos importante de los componentes del tren motriz es el "controlador electrónico". Esta unidad contiene el cargador de la batería de tracción y un inversor para cambiar la corriente directa de la batería en corriente alterna para el motor trifásico de inducción. Este módulo también provee energía para otros dispositivos que anteriormente eran movidos por las bandas del motor como son: el compresor del aire acondicionado o la dirección hidráulica o el vacío del múltiple para los frenos de potencia.

Otro dispositivo que se piensa incluir en la mitad de la flotilla de autos eléctricos es un motor de combustión interna que mueve un generador eléctrico para aumentar así la autonomía de recorrido y a la vez la aceptación de los clientes cuyas distancias recorridas exceden la capacidad de la batería.

El problema fundamental de México para poder incorporar este vehículo, es que no contamos con la infraestructura en materia de generación de energía eléctrica para garantizar el consumo que será de 30 Kwh en promedio para autos medianos y una autonomía de 160 km. Por lo tanto se recomienda que las autoridades hagan una correcta planeación de la producción de energía en función de la cantidad de vehículos estimados (la cual debe ser para la ZMVM igual a la establecida para California: 2% del total de vehículos vendidos).

Anexo I: Índice de tablas

Tabla	Nombre	Página
1.1	<i>Límites máximos de emisiones</i>	4
1.2	<i>Niveles máximos permisibles de emisiones de 1989 a 1993 (gr/Km).</i>	7
1.3	<i>Niveles máximos permisibles de emisiones de 1979 a 1987 (gr/Km).</i>	8
3.1	<i>Relación de oxidación específica del CO.</i>	42
3.2	<i>Prueba de Durabilidad 300 hr de depositos de plomo.</i>	49
4.1	<i>Reacciones en el catalizador de escape.</i>	54
4.2	<i>Reacciones de cambio de Fase Agua-Vapor.</i>	66
5.1	<i>Envenenamiento de plomo por efecto de la temperatura y posición del catalizador en el escape.</i>	70
5.2	<i>Regeneración por exposición de alta temperatura del catalizador envenenado por plomo.</i>	75
5.3	<i>Pérdida de conversión de hidrocarburos.</i>	77
5.4	<i>Actividad de catalizadores envenenados por plomo despues de envejecidos en escapes con plomo.</i>	78
5.5	<i>Datos de prueba en el catalizador tolerante al plomo de J. Matthey.</i>	81
6.1	<i>Características relevantes de perdigones y monolitos.</i>	85
6.2	<i>Materia prima disponible, temperaturas de uso y coeficientes de expansión.</i>	85

<i>Tabla</i>	<i>Nombre</i>	<i>Página</i>
6.3	<i>Propiedades del panal Cordierita.</i>	90
6.4	<i>Propiedades estructurales del sustrato Cordierita usado como soporte.</i>	91
6.5	<i>Rutina de 300 hr de envejecimiento.</i>	93
6.6	<i>Rutina de 100 hr de envejecimiento.</i>	93
6.7	<i>Propiedades físicas de monolitos Grace vs Cordierita.</i>	95
6.8	<i>Despegue y desempeño en dinamómetro del sustrato Grace de alta temperatura.</i>	97
6.9	<i>Desempeño del esmalte Grace en convertidores tamaño completo y volúmen reducido.</i>	97
7.1	<i>Calidad de octanos de los hidrocarburos.</i>	108

Anexo II: Índice de figuras

Figura	Nombre	Página
1.1	<i>Esquema del transporte de la masa de aire por acción del viento en la ZMVM.</i>	11
1.2	<i>Concentración por hora de O₃, NO_x, HC y rayos ultravioleta.</i>	12
1.3	<i>Esquema de la concentración en P.P.M. de ozono en la ZMVM.</i>	12
1.4	<i>Concentración máxima promedio mensual de O₃ y días arriba de la norma.</i>	14
1.5	<i>Contenido de tetraétilo de plomo en Gasolina s Mexicanas.</i>	14
2.1	<i>Efecto venturi en el carburador.</i>	16
2.2	<i>Sistema de operación sin carga.</i>	17
2.3	<i>Sistema de baja velocidad.</i>	18
2.4	<i>Sistema de suministro principal.</i>	19
2.5	<i>Sistema de enriquecimiento de potencia por vacío.</i>	20
2.6	<i>Sistema mecánico de enriquecimiento de potencia.</i>	21
2.7	<i>Sistema con bomba del acelerador.</i>	22
2.8	<i>Sistema básico de inyección electrónica.</i>	24
2.9	<i>Interruptor de inercia.</i>	24
2.10	<i>Aire de admisión e inyección de combustible en un sistema multipuertos.</i>	25
2.11	<i>Control de aire por una válvula mariposa en la inyección electrónica.</i>	26

Figura	Nombre	Página
2.12	<i>Control de aire por dos válvulas en la inyección electrónica.</i>	26
2.13	<i>Sistemas típicos de suministro de combustible.</i>	27
2.14	<i>Ensamble del control electrónico del motor (EEC-IV).</i>	28
2.15	<i>Sistemas de control de emisiones evaporativas del canister y válvula PCV.</i>	30
2.16	<i>Sensor de oxígeno en los gases escape.</i>	31
2.17	<i>Sección del sensor de oxígeno en los gases de escape.</i>	31
2.18	<i>Sensor de posición de la válvula EGR.</i>	32
2.19	<i>Sistema de recirculación de gases de escape (EGR).</i>	34
2.20	<i>Componentes del convertidor catalítico.</i>	35
2.21	<i>Diagrama funcional del convertidor catalítico.</i>	35
2.22	<i>Bomba secundaria de aire.</i>	37
2.23	<i>Suministro de aire pulsativo.</i>	37
3.1	<i>Niveles de emisiones en función de la relación aire combustible.</i>	39
3.2	<i>Razón de oxidación del propileno en función de la fuerza de adhesión de los óxidos metálicos.</i>	43
3.3	<i>Razón de oxidación del propano en función de la fuerza de adhesión de los óxidos metálicos.</i>	44
3.4	<i>Temperatura de despegue de HC.</i>	45
3.5	<i>Temperatura de despegue de CO.</i>	45

Figura	Nombre	Página
3.6	<i>Temperatura vs Velocidad.</i>	45
3.7	<i>Curva de despegue.</i>	45
3.8	<i>Efecto de la densidad de celdas en la eficiencia de conversión.</i>	46
3.9	<i>Temperaturas para lograr el 50% de conversión de HC y CO.</i>	47
3.10	<i>Razón de desactivación por envenenamiento por plomo y fósforo.</i>	48
3.11	<i>Emisiones de HC vs Kms recorridos.</i>	48
4.1	<i>Actividad del monolito TWC de Rh con 88.28 gr/m³ (2.5 gr/ft³) en función de la mezcla aire-combustible.</i>	56
4.2	<i>Actividad del monolito TWC de Pt con 1765.54 gr/m³ (30 gr/ft³) en función de la mezcla aire-combustible.</i>	56
4.3	<i>Concentraciones de los gases de escape en función de la mezcla aire-combustible.</i>	57
4.4	<i>Actividad de un convertidor TWC Pt:Rh 12:1 en función de la relación aire-combustible.</i>	58
4.5	<i>Efecto de agregar Rh a un convertidor TWC de Pt a 14.2 de aire combustible.</i>	59
4.6	<i>Sistema esquemático de un convertidor catalítico de doble cama.</i>	60
4.7	<i>Comportamiento típico de un catalizador de doble cama Pt/Rh + Pt/Pd.</i>	61
4.8	<i>Sistema esquemático de un convertidor catalítico.</i>	62
4.9	<i>Fluctuaciones de aire- combustible de varios sistemas</i>	62

Figura	Nombre	Página
4.10	<i>Comportamiento del catalizador bajo fluctuaciones y estado estable.</i>	63
4.11	<i>Efecto del almacenamiento y liberación de oxígeno en convertidores TWC.</i>	64
4.12	<i>Efecto del almacenamiento y liberación de oxígeno en convertidores TWC.</i>	64
4.13	<i>Comportamiento del CO y NO_x con la adición de promotores Ni/Ce y Ce.</i>	67
5.1	<i>Efecto del plomo en el comportamiento del catalizador.</i>	69
5.2	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt.</i>	71
5.3	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt + 0.5 EDB.</i>	71
5.4	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt + 1.0 EDC.</i>	72
5.5	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt (Motor Mix).</i>	72
5.6	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt (Motor Mix), 300 ppm de S y concentración de 2% de O₂.</i>	73
5.7	<i>Termodinámica de las especies de plomo en el escape con 0.4 gr Pb/Lt (Motor Mix), 300 ppm de S y concentración de 10⁶% de O₂.</i>	73
5.8	<i>Efecto del plomo en los metales preciosos.</i>	76
5.9	<i>Resistencia al plomo del catalizador de Pt.</i>	76

Figura	Nombre	Página
5.10	<i>Resistencia al plomo de los catalizadores Pt y Pd.</i>	77
5.11	<i>Deterioro del catalizador por efecto del nivel de plomo.</i>	79
5.12	<i>Deterioro de un convertidor TWC por efecto del mal uso de la gasolina.</i>	80
5.13	<i>Resistencia al envenenamiento por plomo de dos esmaltes en catalizadores.</i>	80
5.14	<i>Relación entre el nivel de plomo en la gasolina y en la sangre.</i>	82
6.1	<i>Diagrama de flujo en la fabricación del sustrato Cordierita.</i>	86
6.2	<i>Molde para la extrusión del sustrato Cordierita.</i>	87
6.3	<i>Expansión térmica del cristal Cordierita.</i>	88
6.4	<i>Orientación del cristal Kaolinita despues de la extrusión.</i>	88
6.5	<i>Orientación del cristal Cordierita.</i>	89
6.6	<i>Resistencia del sustrato Cordierita y Grace D3a y D4 en función de la temperatura.</i>	95
6.7	<i>Tiempo de despegue del CO en rutina de 300 hrs (tiempo al 50% de conversión).</i>	96
6.8	<i>Tiempo de despegue de HC en rutina de 300 hrs (tiempo al 50% de conversión).</i>	96
6.9	<i>Temperatura en la cama de los sustratos Cordierita y Grace en la prueba FTP-75.</i>	98
6.10	<i>Temperatura en la cama de los sustratos Cordierita y Grace en la prueba ECE 15/04.</i>	98

Bibliografía

- 1.- *Acres G.J.K., Klimisch R.L., Summers J.C., Schlatter J.C., Cooper B.J., Shutt E. & Malerbi B.W.*
"Catalysts for the Control of Pollutants"
ACS, Adv. in Chem.
USA 1975.
- 2.- *"Air Clean Act"*
USA 1990.
- 3.- *ASTM*
"1988 Annual Book of ASTM Standards"
ASTM 1916 Race Street, Philadelphia
USA 1988.
- 4.- *Becker E.R.*
"Conventional Oxidation Catalyst for Carbon Monoxide and Hydrocarbon Emission Control"
Johnson Matthey Inc
USA 1984.
- 5.- *Bermúdez Oscar*
"Reunión de Expertos en Convertidores Catalíticos para Vehículos Automotrices"
MEXICO 1989.
- 6.- *Biren Jean - Michel*
"Comparative Performance of two Similar Vehicles with and without Catalyst"
SAE Paper Nº 871076
USA 1987.
- 7.- *Bravo H., Perrin F., Sosa R. y Torres R.*
"Gasoline Lead Reduction in Mexico City - Its Effects in the Air Quality"
SAE Paper Nº 890583
USA 1989.

- 8.- *British Technical Council of the Motor & Petroleum Industries "Fuel & Lubricant Effects on the Performance of Automotive Oxidation & Three Way Exhaust Gas Purification Catalysts*
GRAN BRETaña 1988.
- 9.- *Colluci J.M., Wise J.J.*
"Initial Results from the Auto Oil Air Quality Improvement Research Program"
USA 1991.
- 10.- *Cooper B.J., Diwell A.F., Harrison B. & Walsh M.P.*
"Platinum Metals Review"
USA 1986.
- 11.- *Diwell A.F., Salathiel A., Gartshore A. y Pignon J.F.*
"Internal Johnson Matthey Report"
USA 1979.
- 12.- *Ford*
"Electronic Fuel Injection"
Ford Parts & Service Division
USA 1989.
- 13.- *Ford*
"Engine Emission & Related Systems"
Ford Parts & Service Division
USA 1984.
- 14.- *Ford*
"Understanding Emission Controls"
Ford Parts & Service Division
USA 1986.
- 15.- *Gandhi H.S. & Shelef M.*
"Catalysts & Automotive Pollution Control"
A. Crucq & A. Frennet (EDS)
USA 1987.

- 16.- **Hazra K. Asit**
"Resent Developments in Motor Vehicle Pollution Control"
SAE Paper N° 871074
USA 1987.
- 17.- **Herrera Norma**
"El IMECA calla lo que otros dicen"
Revista Mexicana de Ecología Nuestro Ambiente
México 1991
- 18.- **IMP**
Comportamiento de las nuevas gasolinas : Plus de PEMEX
IMP
México 1987.
- 19.- **Kummer J.T.**
"Catalysts for Automotive Emission Control"
Sci.
USA 1980.
- 20.- **Kubsh J.E. y Weissert D.J.**
"High Temperature Substrates & Washcoats for Auto Exhaust Emission Control"
SAE Paper N° 872131
USA 1987.
- 21.- **Mochida S.**
"Ceramic Honey Combs in the Spotlight"
NGK Insulators LTD
Japon 1984.
- 22.- **Morooka y Ozazi**
Effects of Lead on Catalysts
Japon 1966.
- 23.- **Niveles Máximos Permisibles de Emisión de Gases en Vehículos Nuevos a Gasolina.**
Diario Oficial de la Federación
México 1976

- 24.- *Nom-AA-11-1980*
"Contaminación Atmosférica - Vehículos Automotores nuevos a gasolina - Evaluación de Emisiones de Gases de Escape"
México 1980.
- 25.- *NTE-CCA003/88*
Norma Técnica Ecológica de las Características del Equipo y Procedimiento de Medición
Diario Oficial de la Federación
México 1988.
- 26.- *NTE-CCAT-004/88*
Norma Técnica Ecológica de los Niveles Máximos Permisibles en Vehículos Nuevos
Diario Oficial de la Federación
México 1988.
- 27.- *Keith Owen y Trevor Coley*
"Future Trends & Alternative Fuels"
Automotive Fuels Handbook
USA 1990.
- 28.- *Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México*
México 1990.
- 29.- *Searles R.A.*
"Progress toward a Market for Exhaust Emissions Catalysts"
SAE Paper Nº 871082
USA 1987.
- 30.- *SECOFI-SEDUE-AMIA*
Convenio de Concertación de Acciones
México 1987.
- 31.- *SEDUE*
Calidad de Ozono del Aire para la Zona Metropolitana del Valle de México
Dirección General de Prevención y Control de la Subsecretaría de Ecología
México 1987.

- 32.- Shelef M.
"Nitric Oxide : Surface Reactions and Removal from Auto Exhaust" Catalyst Review Sci.
USA 1975.
- 33.- Shigesada Marumo
"Motor Vehicle Emissions"
Automotive Pollution Control Division
Japon 1976.
- 34.- SMA-SEPAFI-AMIA
Acuerdo sobre Niveles Máximos Permisibles de Emisión de Gases en Vehículos nuevos
México 1978.
- 35.- Sun Electric Corporation
Modular gas analyzer MGA-9000/Operating instructions
S.E.C.
USA 1993
- 36.- Taylor K.C.
"Automobile Catalytic Converter"
SCI and Tech.
USA 1984.
- 37.- Truex T.J.
"Three Way Catalysts - The Removal of Nitrogen Oxides"
Johnson Matthey Inc.
USA 1984.
- 38.- Walsh Michael P.
"Worldwide Developments in Motor Vehicle Pollution Control"
SAE Paper N 871072
USA 1987.