BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

COLEGIO DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN DE UN MODELO CINÉTICO EN LA DEGRADACIÓN DE MATERIAL PARTICULADO DIÉSEL UTILIZANDO CATALIZADORES DE PLATA Y SILICIO

Tesis para obtener el título de:

Licenciado en Ingeniería Química

P R E S E N T A

MARTHA ESMERALDA BERRIEL SABINAS

DIRECTOR Y ASESOR DE TESIS:

Dr. EDGAR AYALA HERRERA

Noviembre del 2021

Índice

INTRODUCCIÓN 5
OBJETIVO GENERAL 6
Objetivos Específicos 6
CAPÍTULO UNO: MARCO TEÓRICO 7
1.1 Motor diésel 8
1.2 Catalizadores y sistemas catalíticos 8
1.3 Los catalizadores de óxidos metálicos 9
1.4 Los catalizadores de metales nobles 10
1.5 Material particulado 11
1.6 Origen del material particulado diésel 12
1.7 Características del material particulado diésel y del gas de escape 13
1.8 Distribución del tamaño de partícula del material particulado diésel 14
1.9 Catalizadores de plata para la oxidación de material particulado 15
1.10 Tipos de filtros de material particulado 16
1.11 Desactivación térmica 16
1.12 Desactivación química 17
1.2 MARCO REFERENCIAL 17
1.2.1 Estudio de los recursos energéticos y los efectos al medio ambiente generados por las emisiones de gases contaminantes. 17
1.2.2 Perspectivas de los recursos de los combustibles fósiles 19
1.2.3 Estudios del combustible diésel 22
1.2.4 Efectos a la salud por emisiones de gases de combustión 24
1.2.5 Deterioro del medio ambiente 31
1.2.6 Tecnologías energéticas en pro del ambiente 33
1.2.7 Normatividad ambiental Mexicana y norma Euro 5 34
1.2.8 Alternativas para disminuir las emisiones generadas por vehículos automotores 36

1.2.9 Tecnología para disminuir las emisiones 38

1.2.10 Modelación matemática de sistemas de escape catalíticos para estándares de emisiones en EURO-3 y EURO-4 39

1.2.11 Modelación matemática para un convertidor catalítico para emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno 40

CAPÍTULO DOS: METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN 43

2.1 Seguimiento de la actividad de cada catalizador en estudio para la eliminación de material particulado 48

2.2 Preparación de catalizador 55

2.3 Preparación del soporte 55

2.4 Preparación de catalizadores bimetálicos 57

2.4.1 Preparación de catalizadores sulfatados 58

2.4.2 Preparación de catalizador: 1%Pt-2 %Sn/γ-Al_2O_3 sulfatado 58

CAPÍTULO TRES: RESULTADOS Y DISCUSIÓN 65

3.1 Investigación de la oxidación del material particulado generado por el combustible diésel utilizando catalizadores de Ag y mezclas de catalizadores. 66

3.2 La caracterización de los catalizadores 67

3.3 Oxidación del particulado diésel en fibra del cuarzo 68

3.4 Modelación de la velocidad de desactivación de los catalizadores a prueba 70

3.5 Oxidación del material particulado diésel en SiO_2 71

3.5.1 Oxidación del particulado diésel sobre 1%Ag/SiO_2 73

3.6 Oxidación del material particulado en 1%Ag/SiO_2 reducido 74

3.7 Oxidación del material particulado diésel en 1% Ag/SiO_2 + SiO_2 76

CONCLUSIONES 78

BIBLIOGRAFÍA 79

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de composición de material particulado diésel. 12
Figura 2. Representación esquemática del material particulado diésel, formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas, los resultados de carbón aglomerado y especies adsorbidas en la fase gas. 13
Figura 3. Estructura porcentual de la producción de petróleo por tipo de crudo 2009-2019. 20
Figura 4. Proyección de la producción de Cantarell de 1998-2017. 21
Figura 5. Años de vida de la reserva total de hidrocarburos con base en la plataforma promedio de explotación en México. 22
Figura 6. Diagrama del esquema del equipo a utilizar 48
Figura 7. Generación de material particulado en un matraz. 49
Figura 8. Muestra de diésel mexicano (PEMEX) y toma de la muestra de este. 49
Figura 9. Reactor de cuarzo 2 cm de diámetro y 50cm de longitud. 50
Figura 10. Oxidación térmica programada (OTP) para dar seguimiento a la actividad de los catalizadores para el abatimiento de material particulado generado por diésel. 51
Figura 11. Colocación de material para la oxidación térmica programada..... 51
Figura 12. Esquema de la oxidación térmica programada (OTP) para la eliminación de material particulado generado por diésel. 53
Figura 13. Cromatógrafo de gases, marca SHIMADZU GC-14ª. 54
Figura 14. Se observa el catalizador como un polvo fino con pequeños gránulos, el color es gris, pero depende de los componentes de la preparación. 56
Figura 15. Cromatógrafo de gases marca Shimadzu junto con la obtención de cromatogramas de las diferentes muestras. 59
Figura 16. Se presenta la impresora para obtener el cromatograma del ciclo correspondiente. 59
Figura 17. Inyectores de diversas muestras. 61
Figuras 18. Equipo SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6 62
Figura 19. Figura de la balanza analítica con parrillas de calentamiento y etiquetado de muestras de catalizador. 63
Figura 20. Figura de cómo se pesa 0.2 g de catalizador. 64
Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la oxidación del material particulado diésel en fibra de cuarzo. Alimentación 20% de O2, y 80% N2. 69
Figura 22. Evolución de las moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del material particulado diésel sobre SiO2. 72
Figura 23. Evolución de moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del particulado diésel en 1%Ag/SiO2 calcinada. 73
Figura 24. Evolución de moléculas de CO2/g cat. En función de la temperatura de oxidación de particulado diésel en 1%Ag/SiO2 reducido. 75
Figura 25. Evolución de moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del particulado diésel en la mezcla 1% Ag/SiO2 calcinado + SiO2. 77

Índice de tablas

Tabla 1. Composición de emisiones generadas por motores de diésel y gasolina 23
Tabla 2. Proyecciones en la demanda de gasolina, diésel y etanol para la producción de mezcla de combustibles..... 24
Tabla 3. Tabla distribución porcentual de las emisiones por tipo de contaminante y fuente de emisión. 26
Tabla 4. Niveles recomendados según las guías de calidad de aire de la Organización Mundial de la Salud. 29
Tabla 5. Límites normados para los contaminantes del aire en México..... 30
Tabla 6. Reducción de emisiones contaminantes con diferentes tipos de emulsiones diésel-etanol 35
Tabla 7. Regulación de emisiones europeas para carros de pasajeros. 36
Tabla 8. Regulación y límites de emisiones en vehículos comerciales..... 36
Tabla 9. Características en el diseño de motores para disminuir emisión de contaminantes. 38
Tabla 10. Composición de combustión de gases. 41
Tabla 11. Principales normas oficiales en cuestión de la calidad del diésel 46
Tabla 12. Propiedades del diésel 48
Tabla 13. Componentes del diagrama de la Figura 6. 49
Tabla 14. Características y condiciones de operación del equipo de cromatografía de gases SHIMADZU GC-14ª. 54
Tabla 15. Algoritmo del programa empleado. 61
Tabla 16. Equipo SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6 63
Tabla 17. Datos de caracterización de los catalizadores..... 67
Tabla 18. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores. 68
Tabla 19. Valores de área total y Tmax obtenidas de los datos experimentales de la OTP (25°C a 600°C) para 1er, 2do, y 3er ciclos de oxidación. 70
Tabla 20. Valores de la eficiencia de los catalizadores durante los 1er, 2do, y 3er ciclos de oxidación. 72
Tabla 21. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores. 76

INTRODUCCIÓN

En la actualidad una de las principales problemáticas a las que nos enfrentamos, es el cambio climático que es ocasionado principalmente por la contaminación despedida de grandes empresas y automóviles hacia el aire, suelo y agua, es por este motivo que la siguiente investigación pretende reducir de manera notable la contaminación en el aire, ocupando productos económicos, utilizando el tipo de motor más empleado en México y realizando las pruebas necesarias para conocer los resultados beneficiosos de la misma.

Esta investigación es creada con el fin de reducir la contaminación atmosférica producida por los vehículos que funcionan con motores diésel, se ha sugerido en nombre de la calidad del aire, de la reducción de la emisión de los gases de invernadero y del ahorro de los ingresos familiares, ya que la mezcla de diésel con algún aditivo conteniendo átomos de oxígeno, podría reducir las cantidades de material particulado y la utilización de catalizadores de Ag-Si, que eviten su desactivación por depósitos de materiales en la superficie del catalizador es uno de los objetivos de este trabajo, pero también la obtención de un modelo cinético permitirá llevar la investigación a nivel laboratorio a nivel industrial y a su vez nos permite conocer y comprobar la eficiencia de dichos compuestos para una eliminación eficiente de material particulado que es generado por motores diésel.

OBJETIVO GENERAL

- Obtener el modelo cinético de degradación por catalizadores de Ag-Si para la eliminación del material particulado generado por motores diésel.

Objetivos Específicos

- Planear la preparación de material particulado con motores diésel.
- Preparación de catalizadores de Ag-Si por método de impregnación.
- Realizar con motores diésel para estudiar el rendimiento de catalizadores.
- Realizar seguimiento a la eliminación de material particulado por análisis de cromatografía de gases.
- Analizar los resultados para obtener los modelos cinéticos.
- Obtener modelo cinético de degradación de material particulado diésel generado por vehículos automotores que funcionan con diésel por análisis de resultados experimentales.

CAPÍTULO UNO: MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

1.1 Motor diésel

Los motores diésel se consideran un motor que contiene una autoalimentación por la cual solo brota aire, de esta manera de contiene una gran compresión haciendo que se eleve de una manera más considerable. Mientras se está ejecutando la compresión, el aire que está siendo expulsado pasa por un proceso en donde se vuelve a calentar de forma tan vigorosa que el combustible que se está siendo empleado al finalizar su recorrido y por la compresión que está siendo empleada ocasiona que se encienda de forma espontánea, para que finalmente el combustible se llegue a dar de manera dosificada por medio de la bomba y posteriormente se inyecta con una presión muy elevada en la combustión de la cámara por medio de la pulverización.

1.2 Catalizadores y sistemas catalíticos

Para el alcance de la utilización de vehículos de manera sostenible, se buscaron diversas formas para la mejora de los convertidores catalíticos para la notable reducción de las emisiones ocasionadas por los vehículos, autobuses, etc. Aunque existen diferentes complicaciones y desafíos relacionados a esta área y particularmente a la constante necesidad del control en la búsqueda de catalizadores idóneos y eficaces para la notable reducción en NO_x frente al oxígeno, la mejora que se pretende en los filtros catalíticos para el material particulado que se genera, los notables daños a la salud y los catalizadores que funcionen de manera óptima a bajas temperaturas.

Los requisitos que debe cumplir un catalizador son:

1. Eficiencia ante bajas temperaturas.
2. Eficiencia ante los diversos compuestos orgánicos.
3. Funcionamiento ante cualquier circunstancia o multifuncionalidad.
4. Mejora en el diseño de catalizadores para la reducción en la desactivación.

Considerando los requisitos anteriores, podemos concluir que se precisa un catalizador que sea altamente activo, esto quiere decir que la desactivación del catalizador debe ser mínima o nula, evitando la producción de productos generados en la oxidación. A pesar de conocer toda la teoría necesaria para los catalizadores y los mecanismos de oxidación catalítica en hidrocarburos, esto no quiere decir que puede ser empleado tal cual, sin embargo, podemos obtener algunas aseveraciones para hacer este proceso y de esta manera ser manejados a la hipótesis de la reacción.

La oxidación catalítica depende completamente del mecanismo y el tipo de catalizador que será empleado, ya que, el oxígeno es uno de los elementos que siempre se verá presente y en grandes cantidades. Este elemento contiene una concentración superficial bastante alta, haciendo que sea constante y su velocidad de reacción sea en función de VOC_s.

La utilización de catalizadores se divide en dos tipos: óxidos metálicos y metales nobles.

1.3 Los catalizadores de óxidos metálicos

Los catalizadores de óxidos metálicos se caracterizan principalmente por su estado de oxidación en estado positivo y su alta movilidad electrónica, estos suelen ser menos activos que los metales nobles y son más resistentes al envenenamiento ocasionado por la exposición. Los catalizadores de óxidos metálicos es en metales alcalinos, tierras raras, alcalinos térreos, entre otros y su estabilidad tiene mucho que ver con los óxidos que intervienen, entre los elementos que benefician para la estabilidad media están: el ferro, níquel, paladio, cobre y cadmio, en contra parte los óxidos que son inestables y no son los más

recomendable para el funcionamiento son: el oro, plata, rodio, rutenio, platino e iridio. Aunque existen muchas ventajas de esto, las que siempre se da a notar más es que los metales no forman óxidos estables, ya que, se clasifican como son metales reducidos en la reacción de oxidación a temperaturas controladas y moderadas.

1.4 Los catalizadores de metales nobles

Los catalizadores de metales nobles tienen la particularidad que son a base de plata, oro, paladio y platino, estos generalmente están soportados por óxidos como SiO_2 y γ-Al_2O_3. Aunque en muchos de los casos se emplea más el paladio y el platino, también se admiten metales como el platino y el oro, por como estos trabajan en condiciones reducidas de manera eficiente ante cualquier circunstancia.

Los estudios que se han elaborado a lo largo del tiempo nos llevan a que la oxidación de hidrocarburos en la mayoría de los casos es a base de metales nobles y a tener las siguientes conclusiones:

1. Ocupando el platino se pudo demostrar que su oxidación es más rápida ante la presencia del aire.
2. El paladio y el platino contienen una alta oxidación en parafinas, por este motivo son más propensos a ser activos en los óxidos metálicos.
3. La oxidación de metales nobles conlleva la adsorción del oxígeno.
4. Es de los pocos que pueden seguir mecanismos de Downie y Langmuir-Hinshelwood.

La mayoría de las investigaciones están centradas en medidas de la conversión en función de la temperatura y de la composición del catalizador.

1.5 Material particulado

Los medios de transporte que funcionan por motores diésel han ido ganando popularidad a través de los años por su alta eficiencia en el combustible, la vida útil del motor que es mayor, comparada con los motores que funcionan y son alimentados con naftas, a diferencia de estos motores, los motores diésel operan en la combinación de oxidantes, en donde también interviene el aire y el combustible, resultando en una combustión de muy baja temperatura, esto ocasiona menores emisiones de NO_x, CO e hidrocarburos.

Conociendo la economía en la que nos movemos y los precios del combustible, la emisión de CO_2 es de igual forma menor en comparación con los motores de gasolina o nafta, esto es principalmente por el diseño del proceso en la combustión, ya que esta da como resultado altos niveles en la emisión de partículas. A través de los años se ha intentado hacer una mejora en el diseño del inyector del combustible, pero esto no ha sido suficiente para la reducción de emisiones de material particulado, comparado con los valores permitidos con las normas actuales, por lo cual los tratamientos previos con la combustión son completamente necesarios.

La implementación de diversas tecnologías para los tratamientos de los efluentes de motores diésel se han vuelto una de las mayores vías factibles para la eliminación de material particulado y partículas, esto, por medio de filtros que deben ser regenerados cada cierto periodo de tiempo, para la ayuda en la regeneración térmica por medio de la oxidación con aire, la cual es mediante temperaturas mayores a los 599° C pero a su vez origina severos daños en los materiales que están siendo empleados. Con el objetivo de la disminución de la temperatura y que se realice la regeneración continua, es posible la utilización de catalizadores que pueden ser adicionados con el combustible en forma organometálica que ocasionan un fácil apego en las paredes del filtro.

La inyección directa en los motores diésel es empleada principalmente en centrales de electricidad pero también son aplicadas para automóviles, por su buena economía en cuestión del combustible.

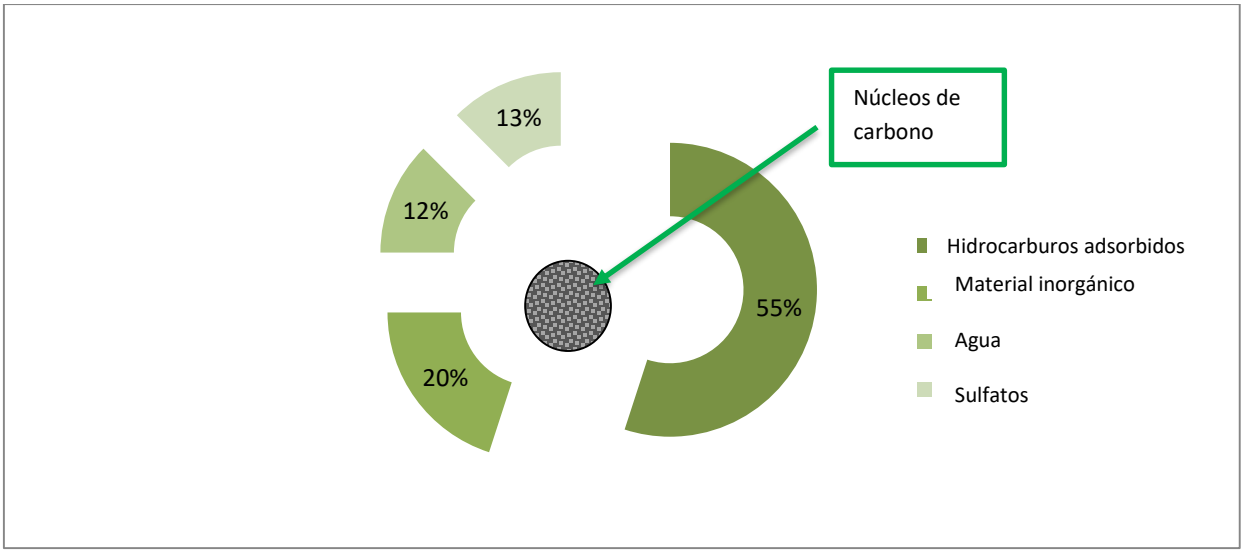


Figura 1. Esquema de composición de material particulado diésel.

Entre varios proyectos para la reducción en las emisiones, está la aplicación de compuestos oxigenados a los motores diésel, la cual es una forma efectiva de reducir las emisiones de material particulado. El potencial de los compuestos oxigenados para suprimir los precursores de formación de hollín es dominado por la estructura molecular del contenido de oxígeno en el combustible.

1.6 Origen del material particulado diésel

Para la generación de material particulado intervienen una operación de compresión de aire dentro del motor diésel, esto es en el cilindro, por medio de la producción de calor ocasionando un efecto de Joule-Thomson, para finalmente ser introducido el combustible en forma de inyección en pequeñas dosis pero a altas presiones, esto ocasiona una combustión explosiva dentro del gas caliente.

El combustible que fue dado en pequeñas dosis se evapora para ser quemado posteriormente, esto lo hace dentro de un área que es abundante en combustible por la constante entrada de oxígeno en la flama. Esta área es más propensa a que se formen el carbón a partir de los reactivos intermedios. Conforme el gas se va enfriando por el paso a través del escape, en la tubería que interviene en el sistema y en el motor cargado se acumulan partículas de material no quemado, parcialmente quemado, óxidos de azufre, y óxidos de nitrógeno que son adsorbidos y que fueron originados por la combustión a muy alta temperatura dentro del cilindro.

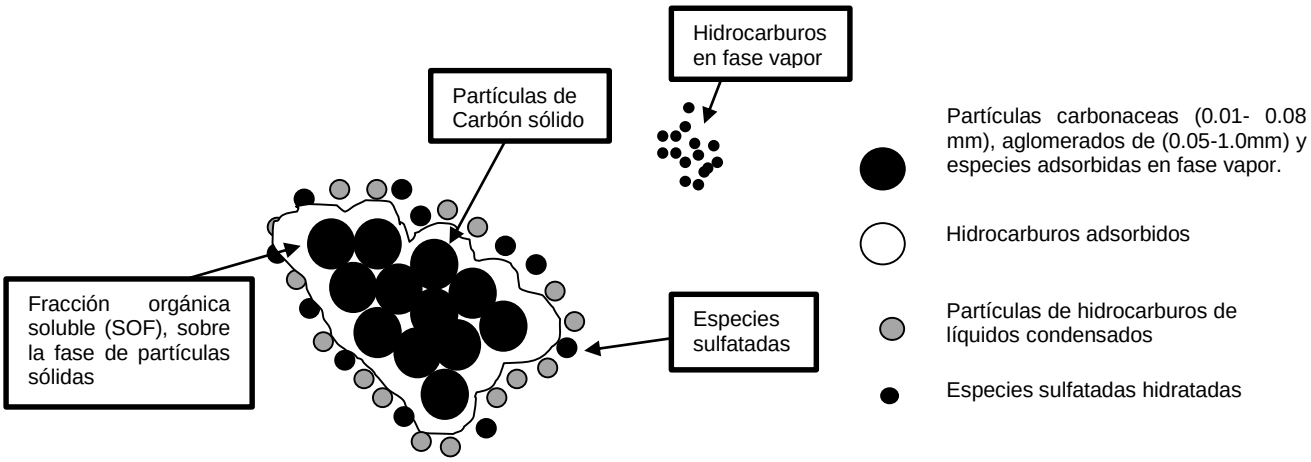


Figura 2. Representación esquemática del material particulado diésel, formado durante la combustión de las gotas de combustible atomizadas, los resultados de carbón aglomerado y especies adsorbidas en la fase gas.

1.7 Características del material particulado diésel y del gas de escape

Las pequeñas chispas de diésel que no se lograron mezclar a nivel molecular con el oxígeno que se encontraba en exceso, ocasiona una combustión incompleta. Aun cuando existen diferentes reacciones que pueden ser extremadamente

complejas y que conllevan muchísimas estructuras policíclicas, una de las principales es las que contienen las siguientes características.

1. Ciertas moléculas pueden ser pirolizadas y ser convertidas en moléculas que están insaturadas con acetileno.
2. El acetileno se polimeriza a polietino y ocasiona estructuras que son policíclicas.
3. El tamaño de las partículas puede ser variado, ya que este aumenta con la coagulación de las mismas y al crecimiento en la adición de las moléculas que se encuentran en fase gaseosa.

Para lograr la estabilidad termodinámicamente en el centro del turbo estrado se colocan las plateleras de manera perpendicular a partícula y su radio.

1.8 Distribución del tamaño de partícula del material particulado diésel

El material particulado y su composición es variado dependiendo en donde se recolecta y el método de su recolección. Por ejemplo en el tubo de escape en donde se tienen temperaturas que son muy altas, se encuentra en fase gas y este lugar es en donde la mayor parte de material volátil se encuentra. En el trascurso de que el gas de escape se va enfriando y muchas de las partículas se van diluyendo con el aire que se encuentra en el ambiente, otras con la adsorción que es transformada por materiales que son volátiles en el material particulado, otras en la condensación y algunas en la nucleación, las partículas son emitidas al ambiente, ocasionando que sigan teniendo un cambio en su estructura por la condensación o la radiación solar.

Durante el proceso de nucleación en las partículas se pueden encontrar desde ácido sulfúrico en gotas hasta hidrocarburos condensados, esto dentro del motor en cuestión, así mismo en el proceso de acumulación se pueden encontrar

cadenas de material particulado e hidrocarburos asociados al sistema, por último en el proceso de crecimiento se encuentran cadenas de agregados.

1.9 Catalizadores de plata para la oxidación de material particulado

Diversos materiales catalíticos fueron investigados para la oxidación del material particulado en el diésel, basándose en las características más importantes. La partícula necesita tener puntos de contacto para la oxidación y una buen manera para aumentar los puntos de contacto entre el catalizador y la partícula es usando aditivos en el combustible y un catalizador que este fundido con sales metálicas, esto puede mejorar al disminuir la temperatura de oxidación y humedecer la superficie en donde se encuentra la partícula de hollín. El uso de NO_2 como un oxidante puede beneficiar para disminuir la temperatura en la que combustiona el material particulado diésel es empleado de igual forma.

La plata es un catalizador muy eficiente para la oxidación y es empleado principalmente en procesos de oxideshidrogenación en el metano y en la epoxidación del etileno, la razón por la que la plata es empleada es porque a diversos estudios ha demostrado una alto rendimiento en la disminución de NO_x y ante la oxidación del monóxido de carbono, metano o compuestos que son volátiles.

La plata al ser depositado en oxido de cerio ayuda al aumento de la transformación del carbono en gas en comparación con otros metales nobles, pero en la actualidad y por diversa información se puede conocer que la plata en conjunto con la alúmina es mayormente potencial para la oxidación del material particulado en disposición de oxígeno y NO_x

1.10 Tipos de filtros de material particulado

Aun cuando existen diversos tipos de filtros para la retención de material particulado, se han desarrollado filtros de materiales sintetizados y cerámica que son más empleados a nivel comercial y los materiales más empleados son titanio de aluminio, carburo de silicio y cordierita. Estos son canales que son cubiertos ocasionando que los gases del escape se vean obligados a ir hacia los canales que están en la paredes, a través de las paredes que contiene el filtro los gases van transitando pero el material particulado que está siendo generado se queda atrapado por el filtro, ocasionando que no pase por los canales. Por esta razón los catalizadores son conocidos por su funcionamiento como trampa para los contaminantes generados, pero a su vez un eje principal, ya que las reacciones principales acontecen dentro de ellos, como la oxidación del monóxido de carbonó, hidrocarburos o en simple reducción de los óxidos de nitrógeno. Esto es debido a la reacción de oxidación o reducción que se llevan de manera simultánea, provocando la distancia en la relación entre contaminantes y el oxígeno, ya que este último busca controlar el gas en las regiones que intervienen en el catalizador.

1.11 Desactivación térmica

La constante exposición a altas temperaturas por la el mal funcionamiento por parte de los motores, puede ocasionar graves alteraciones en los catalizadores que están siendo empleados en los automóviles, estos se ven afectados principalmente en los metales preciosos como es el oro, alúmina, en algunos óxidos, entre otros. Esta manifestación puede ser generada por la sintetización, que es induciéndolas a altas temperaturas que suelen ser mayores a los 900 °C para ocasionar una deshidratación, pérdida de área y estructura porosa, así como debilidad en la adherencia en su capa superficial para las partículas que están

siendo emitidas, generando encapsulamiento de los materiales activos y una separación por parte de los componentes del catalizador.

1.12 Desactivación química

Una de las principales causas de que la desactivación del catalizador a nivel químico dentro de los motores diésel es el contacto con los diversos contaminantes que llega a contener el combustible utilizado, estos también pueden ser los contaminantes que están siendo generados en el motor del automóvil, ya que son almacenados en la parte superficial del motor ocasionando que el catalizador no funcione de la manera deseada.

Entre los principales desactivadores químicos de los catalizadores en la actualidad está el aceite que usualmente se utiliza como lubricante y como se ha mencionado en el trabajo, el sulfuro que se encuentra dentro de la gasolina que se emplea, ya que es la causa principal para la creación de óxido de azufre y de azufre, que son elementos que hacen la eficiencia del catalizador menor.

1.2 MARCO REFERENCIAL

1.2.1 Estudio de los recursos energéticos y los efectos al medio ambiente generados por las emisiones de gases contaminantes.

Aunque existen diversas problemáticas a nivel mundial, una de las situaciones que más han preocupado a la sociedad es la contaminación, ya que esta ha demostrado un gran deteriorado en agua, aire y tierra, provocando principalmente por emisiones generadas por la actividad humana en sectores de transporte y de energía, el gas que es emitido por estos dos sectores es uno de los 4 principales

emisores de la contaminación a nivel mundial, agregándole otras problemáticas como son:

1. La contaminación que se genera en el medio ambiente es un eje principal para los diversos cambios en el clima, como el efecto invernadero, los daños a los ecosistemas generados por lluvias ácidas y los severos agravios a la salud por los gases contaminantes.
2. La sumisión a nivel mundial por las energías generadas de combustibles de origen fósil y su disminución en los próximos años.

Como se ha ido mencionado uno de las principales causas de la contaminación es generada por vehículos automotores que trabajan con gasolina y diésel. Aun cuando en México las emisiones de gases de efecto invernadero están basadas en el consumo de combustibles de origen fósil en un setenta por ciento. La implementación de vehículos que funcionan con motores diésel ha demostrado que puede reducir la contaminación hasta en un cincuenta por ciento. Los motores diésel presentan una de las mayores problemáticas en cuestión de gasolina y es la generación de material particulado, es por este motivo que se pretende disminuir los problemas con la utilización e implementación de energías que son renovables, puesto que los principales beneficios son:

1. Mejoran y contribuyen en ámbitos de desarrollo económico y social al disminuir costos en distribución y producción en zonas rurales.
2. Contribuyen a la implementación y creación de más empleos en zonas marginadas o rurales.
3. Cooperan para un acceso a la energía de manera más rápida para una cantidad alta de personas que no llegan a tener acceso a la electricidad.
4. Ayuda a la seguridad en suministro de energía, con la implantación de energías renovables se podrían tener más suministros en caso de que haya un aumento de competencias en el mercado.

5. Reducción de los efectos que están afectando al medio ambiente de manera negativa.
6. Reducción de los daños a la salud.
7. Búsqueda de un sistema de control para las emisiones de material particulado de origen vehicular.

1.2.2 Perspectivas de los recursos de los combustibles fósiles

La intranquilidad por el cambio climático y el agotamiento de los recursos existentes, así como de los combustibles fósiles han orientado todos los esfuerzos y la atención en la utilización de energías renovables.

La AIE (Administración Internacional de Energía) considera que el consumo de la energía aumentará hasta a setecientos dos cuatrillones de unidades térmicas en el año 2030 y esta será la encargada de ser producida por medio de combustibles de origen fósil, en especial de petróleo o carbón, de modo que el consumo del petróleo se verá incrementado a más de ciento dieciocho millones de barriles, pero el petróleo es encontrado en ciertas zonas y regiones dentro de la tierra, así que la reserva de petróleo será afectada por eso la implementación de investigaciones para el desarrollo de nuevas tecnologías para el beneficio de la producción de combustibles, combustibles sintéticos con la utilización de fuentes de energía que no sean tan dañinas.

Figura 3. Estructura porcentual de la producción de petróleo por tipo de crudo 2009-2019.

La empresa paraestatal PEMEX, declaró que la disminución en la producción total en los yacimientos de crudo en un promedio anual decayó hasta en un catorce por ciento, lo que representa una verdadera llamada de emergencia, puesto que es uno de los mayores yacimiento es el de Cantarell y está agotándose, a pesar de ello es uno de los yacimientos que contribuyo hasta en un cincuenta por ciento en la producción de crudo total en México y sigue siendo una fuente importante pese a que su rendimiento ha caído hasta en un treinta por ciento en un periodo dos años, en sus mejores años este yacimiento aportaba hasta un sesenta por ciento en la producción nacional de crudo.

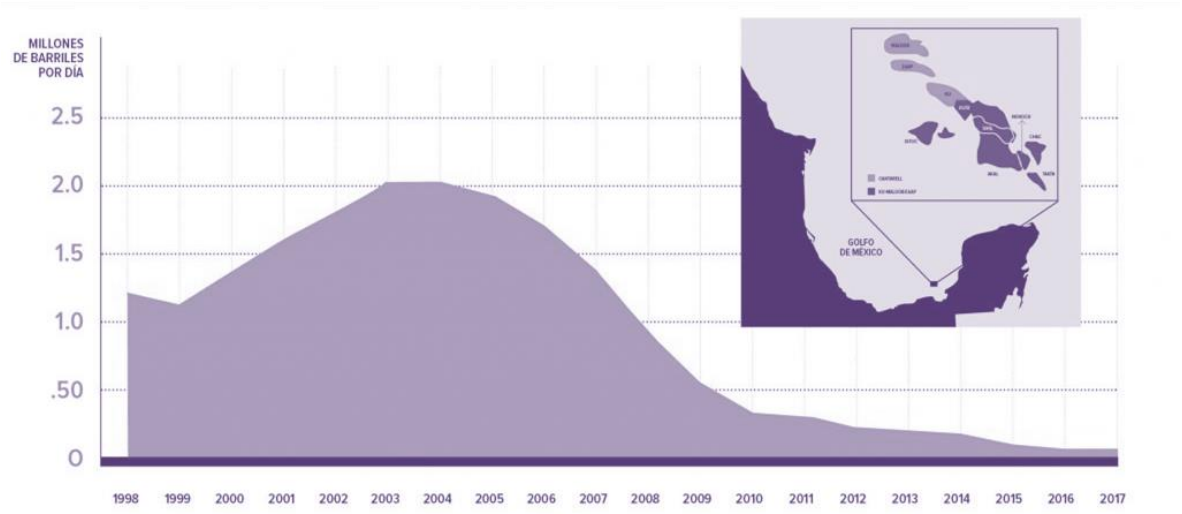


Figura 4. Proyección de la producción de Cantarell de 1998-2017.

Las reservas que se tienen están disminuyendo pen una forma constante y sostenida, esto según las declaraciones por parte de PEMEX y SENER, esta última señala que las reservas totales de yacimientos probados, hidrocarburos totales yacimiento probables y posibles yacimiento de petróleo crudo o condensado entre otros tienen una vida de veintinueve años.

Según datos de la empresa paraestatal PEMEX desde el 2019, las reservas de hidrocarburos en el país, tomando en cuenta el ritmo económico y de producción en la que nos movemos, serán reservas probadas hasta en un noventa por ciento de los hidrocarburos extraídos, es decir, la cantidad generada de hidrocarburos se estarán reintegrando y será aumentado de manera directamente proporcional a lo producido durante el año.

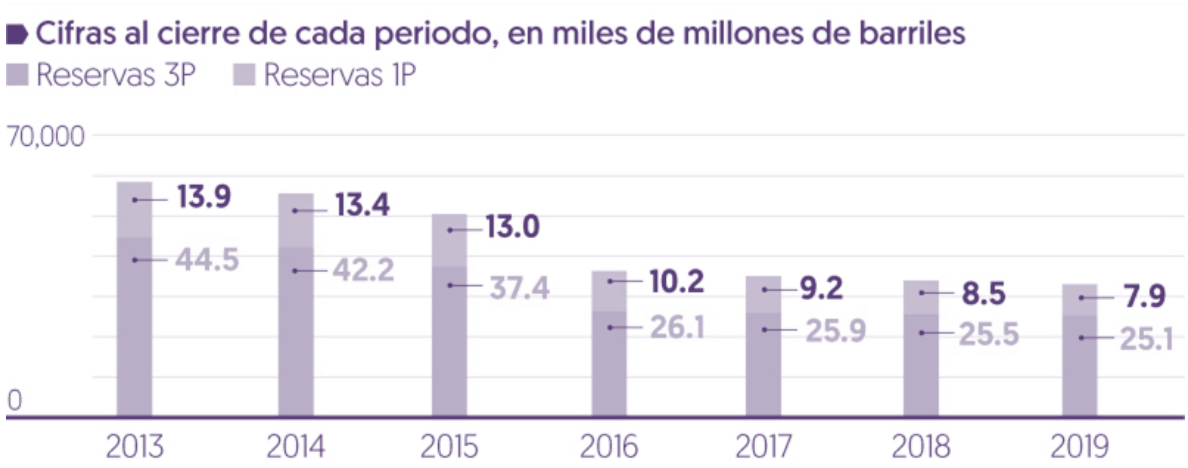


Figura 5. Años de vida de la reserva total de hidrocarburos con base en la plataforma promedio de explotación en México.

Por otro lado la empresa SENER afirma que la reserva de hidrocarburos se está manteniendo de manera óptima, pero los actuales ritmos en la explotación y en la deducción de que no aparezca otro yacimiento o alguna veta como la de Cantarell, México será sostenible con respecto al petróleo un periodo de nueve a trece años. Con base a lo anterior podemos deducir que los retos a el que nos enfrentamos como nación son en la preservación y el abastecimiento en los recursos energéticos, para el desarrollo de índole ambiental y económica.

1.2.3 Estudios del combustible diésel

La organización encargada del comercio mundial, declaró que el combustible es el principal responsable del comercio total en materias y productos primarios, que llegaba a corresponder a un once por ciento. Su comercio principal es el combustible diésel, ya que este es primordial para los motores de carga y para el transporte, así mismo el diésel es un factor en la contribución en el desarrollo de economía por su alta eficiencia, en la ayuda para la disminución de desechos generados, en estado sólido o gas, disminución de contaminantes como es el CO_2 que es uno de los responsables del efecto invernadero.

La principal fuente de contaminación atmosférica es por las emisiones por motores diésel, a través de los años México ha tomado las medidas para la reducción de emisiones pero no fue hasta 1986 que se ve la notoriedad en la disminución de diversos contaminantes como es CO_2 y SO_2, esto ya que se empezó a hacer una sustitución en el diésel normal por diésel desulfurado. No es un secreto que el diésel es una mezcla de compuestos que están conformados por carbonos, la mayoría de los compuestos que lo constituyen son hidrocarburos como aromáticos, naftas o hasta parafinas, estos compuestos están constituidos por propiedades químicas y físicas que son muy diferentes.

La obtención del diésel es por medio de una destilación atmosférica, esto quiere decir que es utilizando una presión cercana a la atmósfera, esta destilación es en el petróleo crudo. En la Tabla, se pueden observar una comparativa de los contaminantes generados por vehículos que funcionan tanto con diésel como con gasolina. En la actualidad los motores que funcionan con diésel poseen componentes en el diseño de la ingeniería para la eliminación de humo negro, material particulado, esto es gracias a la evolución para la reformulación de diésel de manera uniforme y rápida.

Componentes tóxicos	Motores Diésel	Motores de carburador
Monóxido de carbono en porcentaje	0.2	6
Óxidos de nitrógeno en porcentaje	0.35	0.45
Hidrocarburos en porcentaje.	0.04	0.4
Dióxido de azufre en porcentaje	0.04	0.007
Hollín/ mg/l	0.3	0.05

Tabla 1. Composición de emisiones generadas por motores de diésel y gasolina

Recientemente, los motores diésel han adquirido un incremento en el mercado de vehículos, por su bajo precio y accesibilidad. No obstante, por el proceso de combustión del diésel, estos suelen producir más material particulados en comparación a los motores de gasolina. La siguiente Tabla es una tabla comparativa del diésel y la gasolina.

		Requerimientos de etanol para mezcla etanol-gasolina (Mt)				**Requerimientos de etanol para producir mezclas diésel – etanol (Mt)**		
Años	**Demanda de gasolina (Mt)**	**5%**	**10%**	**20%**	**Demanda de diésel (Mt)**	**5%**	**10%**	**20%**
2006-07	10.07	0.50	1.00	2.00	52.33	0.34	0.67	1.33
2011-2012	12.85	0.64	1.29	2.57	66.91	0.42	0.85	1.69
2016-2017	16.40	0.82	1.64	3.28	83.58	0.53	1.06	2.13

Tabla 2. Proyecciones en la demanda de gasolina, diésel y etanol para la producción de mezcla de combustibles.

1.2.4 Efectos a la salud por emisiones de gases de combustión

La sustentabilidad idónea es la que tiene que ver con cada una de las necesidades sociales de los seres humanos, en esto interviene la salud, el empleo y su calidad de vida, esto es una problemática conociendo la sobreexplotación y escasez de recursos en la energía renovable y la energía.

Lo fundamental para la preservación de los recursos que aún están existentes y de las bases naturales para la vida es la adaptación de procesos dentro de las industrias creando procesos que no contaminen tanto, reducción en las emisiones de contaminantes en todos los giros empresariales y reciclando los desechos.

Las principales fuentes de emisión en contaminación suelen verse de manera:

1. Fuentes fijas: Estas son las emisiones que son emanadas principalmente de fábricas e industrias de índole federal y estatal. Por medio de estas emisiones se emiten tres procesos: El proceso de combustión, en donde puede ser de manera directa e indirecta, generalmente esto va incluido en combustibles fósiles, biocombustibles y biomasa. Proceso de generación de partículas como hollín, polvo, aerosoles, etc. Y por último el proceso de generación de gases, pueden ser también neblinas tóxicas o vapores.
2. Fuentes de área: Son aquellas fuentes que por estar dispersas no podrían incluirse en fuentes fijas, en estas fuentes se incluye la combustión de fuentes estacionarias como son los derivados del petróleo, productos de uso doméstico, uso de solventes, entre otros.
3. Fuentes móviles: estas se dividen en las fuentes se dividen en fuentes carreteras y no carreteras y se cuantifican con las emisiones que se fueron generando durante el consumo de combustible.
4. Fuentes naturales: Estas se clasifican por la emisión de contaminantes en la atmósfera, pero sin intervención del ser humano. Emisiones biogénicas, que son originadas en cultivos o vegetación y geológicas que son provenientes de erupciones volcánicas y fumarolas, que generan contaminación.

SECTOR				Ton/Año			
	PM_{10}	$PM_{2.5}$	SO_2	CO	NO_X	COV	NH_3
Fuentes fijas	4,347.3	2,505.3	7540.7	1,719.5	6,331.3	1,972.1	46.3
Fuentes móviles	3,203.2	2791.6	6,710.3	928,123.1	195,842.9	84,313.3	2,703.8
Fuentes de área	24,894.9	17,446.7	10,060.2	114,161.0	12,046.1	161,435.5	54,169.4
Fuentes naturales	NA	NA	NA	NA	35,860.2	111,085.5	NA
Totales	32,445	22,743	24,311	1,044,003	250,080	358,806	56,919

Tabla 3. Tabla distribución porcentual de las emisiones por tipo de contaminante y fuente de emisión.

Fue probado que los agentes contaminantes generados por vehículos automotores causan impactos en los sistemas ecológicos, efectos negativos al deterioro en la salud de los seres humanos, ya que aumenta notablemente la probabilidad de contraer enfermedades como es cataratas en los ojos, cáncer en la piel, enfermedades respiratorias y deficiencia inmunológicas, por los diversos materiales y la inhalación del humo provocado del carbón, también es notable la conducción a los problemas ambientales, en la flora y fauna, grandes afecciones en ganados, la disminución de plancton de los océanos de Antártico y Ártico, ocasionando la incapacidad de producción de alimento en el mar, alterando cadenas alimenticias completas, influyendo en nuestro clima.

El riesgo en la salud por la inhalación de gases y material particulado, proceden principalmente por las emisiones por los motores diésel, se considera el material particulado junto con el hollín el agente productor del cáncer y de muchas enfermedades respiratorias. Recientes estudios han demostrado que la exposición

a las emisiones de material particulado diésel en las áreas de trabajo hacen que las personas sean más propensas a una afección de cáncer pulmonar.

Las partículas de hollín que llegan a ser emitidas en la combustión de los gases de escape son las precursoras para las enfermedades de índole respiratorio como es el asma, la bronquitis y enfisemas pulmonares, otras veces se asocia a las muertes prematuras o insuficiencia cardiaca.

Recientes estudios indicaron que los gases de motores diésel en combinación con las molestias de alergia que pueden padecer las personas, son propensas al aumento de la sensibilidad en las vías respiratorias.

El cuerpo humano tiene maneras para la protección de partículas de gran tamaño pero ante partículas menores a PM^{-10} no tiene la mejor protección, desafortunadamente estas partículas llegan a tener componentes químicos o metales tóxicos, que pueden ser nocivos para los pulmones, irritaciones en las vías respiratorias, lamentablemente son demasiado pequeñas para ser expulsadas de una forma convencional, como al toser, por lo cual estas pequeñas partículas ingresan a los nariz, pulmones, torrente sanguíneo, garganta, ocasionando mareos, náuseas, problemas respiratorios, y dolores de cabeza.

Estudios respecto a los efectos adversos por las emisiones de motores diésel, son complicadas y caóticas por las siguientes razones:

1. La complejidad química inherente en las emisiones de diésel.
2. El cambio en la concentración de cada sustancia que es emisora, esto puede depender del funcionamiento del motor, vida útil del mismo, deterioro, desgaste, el tipo de combustible que ocupa, condiciones climáticas, condiciones geográficas para su conducción, etc.
3. Conversión atmosférica y condiciones meteorológicas.
4. No hay componentes específicos de las emisiones de los motores diésel, por lo tanto, todos los contaminantes también pueden ser producidos y emitidos por otras fuentes de contaminación.

Aunque existen limitaciones para la metodología de la práctica y la teoría, existe una amplia evidencia de los efectos adversos en la salud humana y son asociados por los motores que funcionan con diésel. Estos resultados fueron obtenidos con el seguimiento de personas que fueron expuestas por ser conductores de camiones, trabajando en maquinaria que perfora, mineros, mecánicos, maquinistas ferroviarios, empleados que están en constante contacto con carros o camiones entre otros, la exposición es al material particulado de manera directa o indirecta por medio de alimentos.

Durante la última década, los gobiernos pretendían evaluar los efectos a la salud por parte de las partículas emitidas durante la combustión como es el material particulado, así mismo la agencia protectora del medio ambiente declaro que el material particulado es el precursor para la adquisición de cáncer. Po este motivo los gobiernos ponen en práctica la normativa de la Euro V y de la US´7 y US´10, se necesita del mejoramiento de:

1. El combustible diésel (reducción del contenido de compuestos azufrados)
2. El funcionamiento de los motores.
3. El sistema de eliminación de material particulado y de los óxidos de nitrógeno (NO_x) a la salida del motor.

Los problemas que presenta para la eliminación de material particulado de los motores diésel y de los óxidos que se llegan a producir en la salida del motor, llegan a ser múltiples y caóticos para una solución sencilla. Para la eliminación de los contaminantes antes mencionados el catalizador es un eje primordial para la oxidación apropiada de ellos, así mismo la catálisis heterogénea se aplica en las tecnologías para resolver esta problemática mundial, como es el cambio climático.

Los efectos son representados en la Tabla 4 y 5 basándose en los datos dados por la Organización Mundial de la Salud y en las normas mexicanas.

Contaminante	Niveles recomendados por la OMS	Daños a la salud en altas concentraciones
O_3	100 µg/m^3 de media de 8 horas.	240 µg/m3 o mayor de media a 8 horas
NO_2	40 µg/m^3 de media anual	200 µg/m^3 de media en 1 hora
SO_2	20 µg/m^3 de media de 24 horas	500 µg/m^3 de media en 10 minutos
$PM_{2.5}$	10 µg/m^3 de media anual	25 µg/m^3 de media en 24 horas
PM_{10}	20 µg/m^3 de media anual	50 µg/m^3 de media en 24 horas

Tabla 4. Niveles recomendados según las guías de calidad de aire de la Organización Mundial de la Salud.

Contaminante	Limites			
	Exposición aguda		**Exposición crónica**	**Normas Oficiales Mexicanas**
	Concentración y tiempo para el promedio	Frecuencia máxima aceptable	Concentración y tiempo para el promedio	
Partículas suspendidas totales	210 µg/m^3	(24 horas)	-	-
PM_{10}	120 µg/m^3	(24 horas)	2 % de datos diarios en un año	Modificación a la Nom-025-SSA1-1993
$PM_{2.5}$	65 µg/m^3	(24 horas)	2 % de datos diarios en un año	Modificación a la Nom-020-SSA1-1993
O_3	0.11 ppm (216 µg/m^3)	(1 hora)	No se permite	
	0.08 ppm	(8horas)	4 veces en un año	
SO_2	0.11 ppm (288 µg/m^3)	(24 horas)	1 vez al año	Modificación a la Nom-022-SSA1-
	0.200 ppm	(1 hora)	2 veces al año	

	(524 µg/m^3)			2010
CO	11 ppm (1,2595 µg/m^3)	(8 horas)	1 vez al año	Nom-021-SSA1-1993
NO_2	0.21 ppm (396 µg/m^3)	(1 hora)	1 vez al año	Nom-023-SSA1-1993

Tabla 5. Límites normados para los contaminantes del aire en México.

Como se puede apreciar en la Tabla, los daños más notables a la salud por cada uno de los componentes, antes mencionados, son los siguientes:

1. Ozono (O_3): La exposición al O_3 puede ocasionar graves daños en los pulmones para niños y crisis asmáticas, también se han reportado estudios experimentales que relacionan la exposición al O_3 y el aumento del riesgo para padecer influenza H1N1.
2. Dióxido de Nitrógeno (NO_2): El Dióxido de Nitrógeno es un contaminante que se establece como uno de los más difíciles en separar, por esta razón, en estudios se considera que la concentración de corta duración puede ser nocivo para la salud, puede ocasionar bronquitis y asma en una exposición prolongada y afectar en la lactancia a mujeres.
3. Dióxido de azufre (SO_2): El Dióxido de azufre puede ocasionar cambios en el sistema respiratorio y en los pulmones cuando se enfrentan a una exposición de corta duración, no obstante en una exposición prolongada puede provocar la muerte.
4. Partículas suspendidas menores de 10 y 2.5 µm (PM_{10} y $PM_{2.5}$): La exposición a las partículas genera el riesgo alto de mortalidad de hasta un 6%.

Los efectos a largo y corto plazo de los diferentes contaminantes ambientales que están constantemente generando, están proporcionalmente relacionados con el incremento en los niveles de contaminación en el medio ambiente, nivel del contaminante generado, población expuesta y su susceptibilidad a dicha contaminación. No obstante, aunque todos los seres humanos son susceptibles a la contaminación y los efectos que pueden surgir, estos serán más evidentes en

niños y adultos mayores. En general, los efectos perjudiciales para la salud atribuibles a la contaminación atmosférica surgen principalmente de los efectos que origina la mortalidad en adultos mayores y en niños, debido a su exposición de forma corta y prolongada a las diferentes partículas que están suspendidas y son contaminantes. Uno de los primeros estudios realizados en Europa fue el Estudio transnacional, en el que se observó que la contaminación atmosférica representa el 6% de la mortalidad total (más de 40,000 casos atribuibles al año), aproximadamente, la mitad se atribuye al tráfico motorizado.

Aunque este proyecto pretende una interpretación adecuada de los datos, debemos conocer que hay suposiciones e incertidumbres predichas en los daños a la salud, ya que, son valoraciones de alto riesgo. Por tanto, es probable que en la valoración de riesgos inminente en la salud se hayan subestimado datos del impacto total en el ambiente y en la salud, puesto que se asume, que todos los habitantes están siendo expuestos constantemente al mismo nivel de contaminación, a pesar de las condiciones de vivienda en que se desarrolla cada uno y las actividades que realizan con menor o mayor concentración de contaminantes, etc. Por tal motivo deben considerarse dos aspectos de esta sobrestimación:

1. La exposición intramuros es generada en localidades y zonas rurales, en donde se emplea leña dentro de los hogares como método de calefacción y para cocinar. Esto se relaciona con los mayores impactos en la salud que en la contaminación ambiental, pero ocasiona que el análisis sea más impreciso.
2. Desafortunadamente ninguno de los contaminantes tiene un comportamiento lineal, lo que provoca que sea indeterminado los daños constantes en las personas y en su mortalidad.

1.2.5 Deterioro del medio ambiente

Los efectos por parte de la contaminación no solo es reflejado en la salud de los seres humanos sino también en la generación de agentes contaminantes que son generados durante la combustión, gases tales como los óxidos de nitrógeno, el

material particulado, monóxido de carbono, los hidrocarburos no quemados, los cambios en el ecosistema, lluvia ácida y el agotamiento en la capa de ozono, esto ha ocasionado que muchos países regule las emisiones que están siendo generadas en forma de normativa.

Según los datos obtenidos los daños varían según el contaminante que se ha generado, el entorno y su vulnerabilidad y la exposición a la que se mantuvo.

La relación entre la contaminación atmosférica y la calidad que está en el ambiente son procedentes por la combustión en motores diésel, esto pudo reafirmarse por la composición que llegan a tener en el suelo y agua, así como la presencia de sulfatos ácidos y óxidos de nitrógeno. Diversos de estos ácidos afectan a los cuerpos de agua, dañan ecosistemas terrestres y acuáticos, provocan la condensación y generación de lluvia ácida y contaminación en ríos, lagos, entre otros. Bastantes de los daños generados en el medio ambiente han obligado a tomar medidas óptimas para el control y mitigación de ellos.

Ante esta problemática social y ambiental se firmó en Kioto un manifiesto en donde los líderes políticos toman medidas urgentes ante las posibles consecuencias devastadoras si no se hace nada. Entre los principales puntos de su declaración destacan los siguientes:

1. El calentamiento global ha empezado y la sobreutilización de combustibles fósiles tiene la culpa.
2. El cambio climático ocasionará la alta en el nivel del mar, incrementación de inundaciones, lluvias y sequías, poniendo en peligro principalmente a los seres humanos, floras y faunas.
3. Las sequías y lluvias ocasionadas por el cambio climático creará la falta de alimentos, por las condiciones de suelo, efectos adversos en los suministros de agua, desnutrición, poca tolerancia a las temperaturas, así como desequilibrio en el crecimiento de las cosechas.
4. Desequilibrio en el ritmo del desarrollo y extinción de especies, por ecosistemas vulnerables. Ocasionando una pérdida de hasta un tercio de todas las especies.

5. Aumento del calentamiento global por el almacenamiento de carbono por la falta de ecosistemas.

Aunque se acepta comúnmente que la combustión limpia de motores diésel puede ser alcanzada solamente, si el desarrollo del motor se aúna con la reformulación del combustible o con la introducción de un aditivo al diésel.

1.2.6 Tecnologías energéticas en pro del ambiente

Notando la problemática en la que nos encontramos por nuestro uso de los combustibles y por gran posibilidad de la extinción de los recursos energéticos de origen fósil, se pueden destacar tecnologías que permiten un desarrollo sin perjudicar al medio ambiente, estos no son esfuerzos que han surgido de la nada, no obstante, la conciencia ecológica que se debe mantener para la creación de nuevas tecnologías a partir de fuentes energéticas alternativas. Desafortunadamente los precios bajos del petróleo y los intereses financieros y económicos, han limitado el uso de estas fuerzas por sus altos costos de producción a comparación con las tecnologías tradicionales.

La propuesta de la proliferación energética a partir de recursos alternativos es múltiple, ya que estos beneficios se generan tanto al interior de los estados como en el ámbito internacional debido a que recursos como el sol, el agua y el viento son inagotables, tienen una mejor distribución en el planeta que las fuentes fósiles, generarían menos conflictos por el control de recursos energéticos, aunado a la disminución de contaminantes, tanto en el momento de transformarla para su uso final, como en la transportación, por lo cual contribuye también a la mejora de comunidades remotas en donde normalmente el costo de conectarlos a la red es enorme, asimismo incrementa la seguridad energética de los estados por su reducción en las posibilidades de sufrir una ausencia total o parcial de los recursos debido a conflictos internacionales y por último contribuye al desarrollo sostenible.

1.2.7 Normatividad ambiental Mexicana y norma Euro 5

Un caso específico de contaminación ambiental es la quema de combustibles fósiles como el diésel, el cual ha provocado que las emisiones de azufre sean cada vez más altas. Por ello se han establecido normas ambientales para el control de dichas emisiones, en las que se especifica la reducción del contenido de azufre en los combustibles, en México existen diferentes vertientes para la regulación en límites de emisión de contaminantes. Una de ellas es la normativa que perjudica a los vehículos viejos y en su contraparte beneficia a los vehículos nuevos. Las normativas respectivamente es la NOM-041-SEMARNAT-2006 y en esta se establecen los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.

Esta norma tiene como objetivo la estabilidad en los límites de emisión en el oxígeno, monóxido de carbono hidrocarburos, los óxidos nitrógeno, esto también para mantener el nivel máximo o mínimo en la sumatoria en el bióxido de carbono y en monóxido.

La norma también establece los límites en absorción de luz que son provenientes del escape, así como el porcentaje de opacidad, cabe recalcar que la norma deja exentos a tractores, motocicletas, vehículos de peso bruto, industrias de construcción o mineras pero establece los niveles máximos de emisiones que sean provenientes de vehículos de motores que usan gasolina, gas natural, gas licuado, diésel y otros combustibles alternos.

Para mantener regulaciones de los contaminantes generados la Euro 5 toma muchos factores en cuenta, pero principalmente al motor y las emisiones de los gases que se van generando posteriormente a la combustión dentro del sistema o vehículo, a pesar de tener restricciones como la selección de ciertos contaminantes, esta es aplicada a toda clase de vehículos que empleen diésel y que por ende liberan material particulado. Estas regulaciones son bastantes estrictas específicamente con los esos contaminantes mientras con los óxidos que se llegan a desprender son todo lo contrario.

La ejecución de estas normativas se determina y controla de acuerdo al ciclo de ensayo en los motores.

El protocolo Kioto tiene como objeto la reducción de las emisiones de gases que están ocasionando severos daños al clima y el efecto invernadero en comparación con otros años, con la medida de las emisiones de dióxido de carbono que han ido aumentando de modo exponencial y apresurada por el constante uso del transporte, se puede deducir que muchas de las emisiones de dióxido de carbono son por la mala combustión o la combustión incompleta.

Todas las medidas que se adapten a el lugar y que sean adaptadas para la reducción de gases de efecto invernadero, tendrá que incluir el transporte, es por eso que esta norma es conocida por la programación de medidas para mantener un límite en las emisiones y también un control. La implementación puede lograr una reducción del 80 % de material particulado y óxidos nitrosos.

Contaminantes	Porcentaje de emisión		Emisiones (g/Km)	
	Mezclas 10% etanol	Mezclas 15% etanol	Mezclas 22% etanol	Mezclas 100% etanol
Material Particulado	27	41	0.8	0.02
NOx	4	5	0.45	0.34
Monóxido de Carbono	20	27	0.76	0.65
Hidrocarburos no quemados	-----	----	0.13	0.15
Aldehídos	----	----	0.004	0.02
Dióxido de Azufre	-----	----	0.064	0

Tabla 6. Reducción de emisiones contaminantes con diferentes tipos de emulsiones diésel-etanol

Etapa	Año	Límite de emisiones (g/km)				
		CO	HC	NO_x	PM	PN (1/km)
EURO 1	1992	2.72	0.97	-	-	-
EURO 2	1996	2.20	0.50	-	-	-
EURO 3	2000	2.30	0.20	0.15	-	-
EURO 4	2005	1.00	0.10	0.08	-	-
EURO 5	2009	1.00	0.10	0.06	0.005	-
EURO 6	2014	1.00	0.10	0.06	0.005	$6x10^{11}$

Tabla 7. Regulación de emisiones europeas para carros de pasajeros.

Etapa	Año	Límite de emisiones (g/kW-h)					
		CO	HC	NO_x	PM	Humo	Combustible (ppm)
EURO 0	1988	12.30	2.60	15.80	-	-	
EURO I	1992 <85 kW	4.50	1.10	8.00	0.612	-	2 000
	>86kW	4.50	1.10	8.00	0.36	-	
EURO II	1996	4.00	1.10	7.00	0.25	-	500
	1998	4.00	1.10	7.00	0.15	-	
EURO III	2000	2.10	0.66	5.00	0.20/0.13	0.80	350
EURO IV	2005	1.50	0.46	3.50	0.02	0.5	50
EURO V	2008	1.50	0.46	2.00	0.02	0.5	10
EURO VI	2013	1.50	0.13	0.40	0.01	0.5	10

Tabla 8. Regulación y límites de emisiones en vehículos comerciales.

1.2.8 Alternativas para disminuir las emisiones generadas por vehículos automotores

Para la reducción de óxidos nitrosos y material particulado, la normativa Euro 5 maneja límites en las emisiones de los motores diésel y las modificaciones en el motor que son empleadas antes de la salida de los gases. Estas modificaciones no son lo necesario para controlar los contaminantes, a pesar de que existen diferentes opciones para tratar los contaminantes generados antes de la salida de los gases y del uso del catalizador para la oxidación apropiada.

En la siguiente Tabla, se puede observar las diversas formas de reducción en las emisiones de gases invernaderos generados por vehículos automotores, haciendo la comparación de monóxido de carbono, material particulado y los hidrocarburos no quemados, que tienen que ver con las modificaciones del vehículo.

Emisión de contaminantes	Características de diseño de vehículos para control de emisiones
	Se encargan principalmente por precisar el control del aire y del combustible dentro del sistema, esto sucede en velocidades bajas y a bajas temperaturas.
	Se da por medio de una distribución en el sistema de inyección multipunto.
	Para el sistema de afinación bajo control del mantenimiento en los sistemas para la prevención de ajustes incorrectos.
Monóxido de carbono	La combustión dentro de la cámara compacta ocasiona menos generación de CO y de emisiones del mismo.
	Control por medio de sistemas de posicionamiento para tener un manejo en la aceleración y desaceleración.
	Control y precisión del tiempo para la ignición del sistema a través del motor.
	Por medio de los catalizadores
	Sistemas de control en ventilación para la eliminación de gases en el sistema de inducción de aire.
Hidrocarburos	Control de emisiones de combustibles por evaporación que van del tanque de combustible
	Precisar la relación combustible y aire, durante la desaceleración
	Uso de convertidores catalíticos
	Recirculación de gases que surgieron en la combustión cuando el motor trabaja a alta carga
	Modificación o alteración de la cámara de combustión por la reducción en la compresión.
	Modificación y diseño del motor cuando está trabajando con combustibles y mezclas.

Óxidos de Nitrógeno NOx	Reducción de temperatura y el aire generados por la combustión, por medio de interenfriadores para motores que sin turbocargados.
	Convertidores de tres ejes o vías.
Material Particulado	Filtros para la generación de material particulado.

Tabla 9. Características en el diseño de motores para disminuir emisión de contaminantes.

1.2.9 Tecnología para disminuir las emisiones

Una interesante alternativa para la reducción de emisiones de material particulado bajo la normativa de Estados Unidos que tiene que ver con el uso de FPD y filtros hechos de panales de carburo de silicio como canales, ya que esto puede atrapar hasta un 98 % del material particulado generado y mantiene un acida en la presión bastante razonable. El catalizador es depositado dentro del FDP y reduce la temperatura en la cual el material particulado u hollín es detenido para poder tener una combustión adecuada, así se puede evitar el consumo del combustible en ese sitio y beneficia en la regeneración del filtro. El filtro es representa la mejor tecnología dentro del campo del beneficio económico y de la mejora ambiental, cooperando a la búsqueda de la eliminación y examinación de la estructura de la celda, el proceso de regeneración del filtro y la caída de presión.

Lo primordial a considerar es el impacto que se tendrá al medio ambiente por lo que la realización de estudios para la comprobación y valoración por parte de las estructuras al ambiente en gran o pequeña escala y un análisis de los recursos que son empleados en áreas que están siendo afectadas de manera inminente y que pueden generar un problema grave en la ecosistemas.

Desafortunadamente por irreversibles daños ocasionados nuestra adaptación como seres humanos, al enfoque de la reducción de contaminantes, a la

implementación de nuevas tecnologías y la búsqueda de un desarrollo sostenido es nuestro modo de vida para tener un impacto en el ambiente de manera positiva.

1.2.10 Modelación matemática de sistemas de escape catalíticos para estándares de emisiones en EURO-3 y EURO-4

Durante la implementación en los estándares de emisiones dadas en Europa y en los Estados Unidos, las legislaciones se volvieron más estrictas por la necesidad de controlar la desmedida contaminación de los automóviles en zonas urbanas y rurales, esta legislación conlleva la presión de fabricación de sistemas de escape que sean más conscientes al cumplimiento de los estándares de emisiones.

El desarrollo del modelo matemático para un sistema de escape suele emplear herramientas que crean un diseño y desarrollo más eficiente para el ambiente, lo primordial en el modelado del convertidor catalítico para conocer el comportamiento en las emisiones. A medida de que las emisiones de bióxido de carbonó, óxidos nitrosos y los hidrocarburos disminuyen, la tecnología en los convertidores catalíticos llevan un espacio entre las emisiones permisibles y las legislaciones en reducción de las mismas. Por tanto la necesidad en la mejora y precisión de un modelo matemático para la eficiencia del catalizador en modo de predicción es necesaria, ya que, a lo largo de los años han aparecido diversos modelos matemáticos que se centran en detalles y complejidades, tomando en cuenta los fenómenos químicos y físicos que intervienen en el funcionamiento del convertidor catalítico, pero muchos de estos modelos se caracterizan por las fallas que tienen en el reconocimiento de condiciones óptimas, concluyendo que los parámetros deben ser más precisos. Para obtener el resultado deseado la parametrización en la computadora junto con la normativa Euro 4 y 5 programan y personalizan en los motores y su envejecimiento, así como la desactivación del catalizador en él.

El modelo 3 WCC es un modelo unidimensional. Los modelos de este tipo se emplean ampliamente hoy en día en el diseño de sistemas de postratamiento de

gases de escape de automóviles. Esto incluye 3WCC, catalizadores de oxidación diésel, trampas de NO o incluso adaptadores de partículas diésel. Los fenómenos físicos (transferencia de masa tanto en la fase gaseosa como en la sólida) se describen mediante un sistema de ecuaciones de equilibrio, en el que la presentación detallada del sistema de ecuaciones se ha realizado en algún lugar.

Este modelo toma en cuenta tanto los el gas del escape como los hidrocarburos para la esquematización en la reacción, ya que por la mezcla que contienen estos compuestos puede ser más complicada para ellos; Todos los hidrocarburos se pueden clasificar a diversas temperaturas, así que se consideran el tipo de hidrocarburo que se genera en el escape, como son los hidrocarburos que tienen una oxidación rápida por la temperatura o los que tienen una oxidación lenta, estos parámetros suelen ser adaptables a la descripción química que tiene cada catalizador, puesto que la velocidad de la cinética química es una expresión importante para el modelado.

Cada reacción puede inducir a dos parámetros que tienen que ver con la energía en la activación y los factores pre exponenciales. Afirmando que el número de parámetros puede ser proporcional a los grados de libertad del catalizador. Por esta razón la legislación actual, declara que las emisiones de vehículos automotores debe contener un convertidor catalítico con una eficiencia del 95 % para los tres contaminantes antes mencionados, en este caso el modelo matemático debe ser muy preciso para el funcionamiento del convertidor catalítico para la optimización en el post tratamiento de gases de efecto invernadero, logrado la maximización en los modelos aplicados y la mayor precisión en ellos.

1.2.11 Modelación matemática para un convertidor catalítico para emisiones de monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno

Las emisiones generadas por los vehículos con la utilización de motores diésel es una de las principales causas en la contaminación del aire y el daño en ecosistemas, la eliminación de los óxidos de nitrógeno y las emisiones de

monóxido de carbono que son generados por la mala combustión por el catalizador. El catalizador es constantemente utilizado para la investigación en un medio ambiental y se busca una solución eficaz pero también accesible a nivel económico para la reducción de los contaminantes emitidos.

Diversos estudios han demostrado que el retraso en las mezclas y las temperaturas pueden ser un precursor para el control de los óxidos de nitrógeno pero pueden ser perjudiciales para las emisiones de monóxido de carbono, por su rápida oxidación a las altas temperaturas pero su inestabilidad a las bajas temperaturas. Por este motivo el modelo de la reacción química que se empleó es del tipo Langmuir-Hinshelwood, ya que es un proceso en donde la reducción en los óxidos de nitrógeno y la oxidación apropiada del monóxido de carbono. En los procesos los gases junto con otras especies como los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno pueden llegar a variar a nivel molecular. La composición de los gases de combustión utilizada se encuentra en la siguiente tabla:

Components	Molar Fraction	Mass Fraction
CO	1.22 %	1.139 %
C_2H_2	280 ppm	243 ppm
C_2H_4	380 ppm	355 ppm
NO	1130 ppm	1131 ppm
O_2	7000 ppm	7471 ppm
CO_2	12.2 %	17.904 %
N_2	85.7 %	80.36 %

Tabla 10. Composición de combustión de gases.

Esto es por medio de simulaciones numéricas para la reducción de óxidos nitrosos y la oxidación de monóxido de carbono por medio de oxígeno. El modelo de combustión catalítica fue para una mezcla de monóxido de carbono, óxido de

nitrógeno y aire, utilizando la geometría de flujo del punto de estancamiento, el mecanismo de reacción química propuesto fue capaz de reducir el óxido de nitrógeno y la oxidación del monóxido de carbono y la simulación numérica de se llevó a cabo en ausencia y presencia de O_2, por medio de esta se encontró una alimentación óptima de concentración de O_2 de $6X10^{-3}$ con una temperatura correspondiente de 800° K que disminuye significativamente las fracciones de las especies químicas contaminantes en los gases de combustión.

CAPÍTULO DOS: METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

METODOLOGÍA Y EXPERIMENTACIÓN

La experimentación en este proceso cuenta con dos partes:

1. La primera es las pruebas de laboratorio en la cual se realizarán las verificaciones de los catalizadores en estudio.
2. La segunda parte es el análisis de resultados y la obtención del modelo de decaimiento del catalizador.

Las partes del desarrollo experimental llevado a cabo en esta investigación se realizaron en forma general de la siguiente forma:

1. Descripción del sistema para dar seguimiento a la actividad de catalizadores para la eliminación de material particulado generado por la combustión de diésel.
2. Preparación de catalizadores.
3. Caracterización de catalizadores.
4. Identificación de compuestos generados por los gases de combustión de los combustibles.
5. Seguimiento de la actividad de los catalizadores en estudio.

Los combustibles utilizados fueron diésel puro de origen Mexicano y sus principales características se presentan en la Tabla, así como una comparación con otros tipos de diésel.

NOMBRE DEL PRODUCTO:			PEMEX DIESEL	DIESEL(1)
Propiedad	Unidad	Método de prueba		

Peso específico a 20°C	–	Densidad, densidad relativa (gravedad específica o gravedad de petróleo crudo y productos líquidos de petróleo por el método hidrométrico). (ASTM D 1298-99e2)	informar	informar
Temperaturas de destilación: Temp. inicial de ebullición: el 10 % destila a el 50 % destila a el 90 % destila a Temp. final de ebullición	°C	Destilación de productos de petróleo. (ASTM 086-05)	informar 275 máximo informar 345 máximo informar	– informar – 350 máximo –
Temperatura de inflamación	°C	Temperatura de inflamabilidad: Prueba Pensky-Martens de copa cerrada (ASTM 093-02ª)	45 mínimo	60 mínimo
Temperatura de escurrimiento	°C	Punto de fluidez de productos (ASTM 097 -05a)	Marzo a octubre: 0°C máximo; Noviembre a febrero: -5°C máximo	
Temperatura de nublamiento	°C	Punto de enturbamiento de combustibles de petróleo (ASTM D 2500-05)	informar(2)	informar
Número de cetano	–	Número de cetano del diesel (ASTM 0613-05)	48 mínimo	–
Indice de cetano		Cálculo del índice de cetano de combustibles destilados (ASTM 0976-04be1)	48 mínimo	40 mínimo
Azufre total	ppm peso	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)	500 máximo Zona Fronteriza Norte(5) Enero 2007: 15 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Enero 2009: 15 máximo Resto del País Septiembre 2009: 15 máximo	5000 máximo
Corrosión al Cu, 3 horas a 50°C	–	Detección de corrosión por cobre en productos de petróleo	estándar # 1 máximo	estándar # 2 máximo

Residuos de carbón (en 10% del residuo)	% peso	Residuos de carbón Ramsbottom de productos de petróleo. (ASTM 0524-04)	0.25 máximo	0.25 máximo
Agua y sedimento	% vol	Agua y sedimento en combustibles de destilación media por centrifugado (ASTM D 2709-06 (2001)e1)	0.05 máximo	0.05 máximo
Viscosidad cinemática a 40°C	mm^2/s	Viscosidad cinemática de líquidos transparentes y opacos (cálculo de viscosidad dinámica) (ASTM 0445-04e2)	1.9 a 4.1	1.9 a 4.1
Cenizas	% peso	Cenizas en productos de petróleo (ASTM 0482-03)	0.01 máximo	0.01 máximo
Color		Color de productos de petróleo/ visual (ASTM D 1500-04ª)	2.5 máximo	Morado
Contenido de aromáticos	% vol	Tipos de hidrocarburos en productos líquidos de petróleo por absorción de indicador fluorescente. (ASTM D 1319-03)	30 máximo	-
Lubricidad(3)	micrones	HFRR Test (ISO 12156)	520 máximo	
HAPS	% vol		Informar	

Tabla 11. Principales normas oficiales en cuestión de la calidad del diésel

Tabla con las principales propiedades del diésel, a nivel químico y físico.

Propiedades	Unidades	PEMEX Diésel	Especificaciones
Gravedad específica a 20/4	° C	0.8211	---
Densidad °API a 60°F	-----	40.01	----

Destilación. Temperatura inicial de ebullición	° C	191	----
10 %	° C	212	275 máx.
50 %	° C	255	----
90 %	° C	324	345 máx.
Temperatura final de ebullición	° C	353	----
Temperatura final de inflamación	° C	71	45 mín.
Temperatura final de escurrimiento	° C	-15	----
Temperatura final de nublamiento	° C	-9	----
Índice de cetano	° C	52	48 mín.
Azufre total	Porcentaje de peso	0.04	0.05 máx.
Corrosión al Cu, 3 hrs a 50 °C	----	1 – A	----
Carbón Ramsbottom (en 10% del residuo)	Porcentaje de peso	0.11	0.25 máx.
Agua y sedimento	Porcentaje de volumen	0	0.05 máx.
Viscosidad cinemática	CSt	2.3	1.9 / 4.1
Color ASTM	----	0	2.5
Aromáticos	Porcentaje de volumen	17.4	30 máx.

Apariencia	----	Limpia	----
Humedad	Ppm vol.	37	----

Tabla 12. Propiedades del diésel

2.1 Seguimiento de la actividad de cada catalizador en estudio para la eliminación de material particulado

El proceso para llevar a cabo la eliminación de material particulado generado por la combustión de diésel consta:

1. El depósito del material particulado sobre el catalizador, el cual se realiza como se muestra en la Figura 6, que cuenta con un sistema con las siguientes partes:

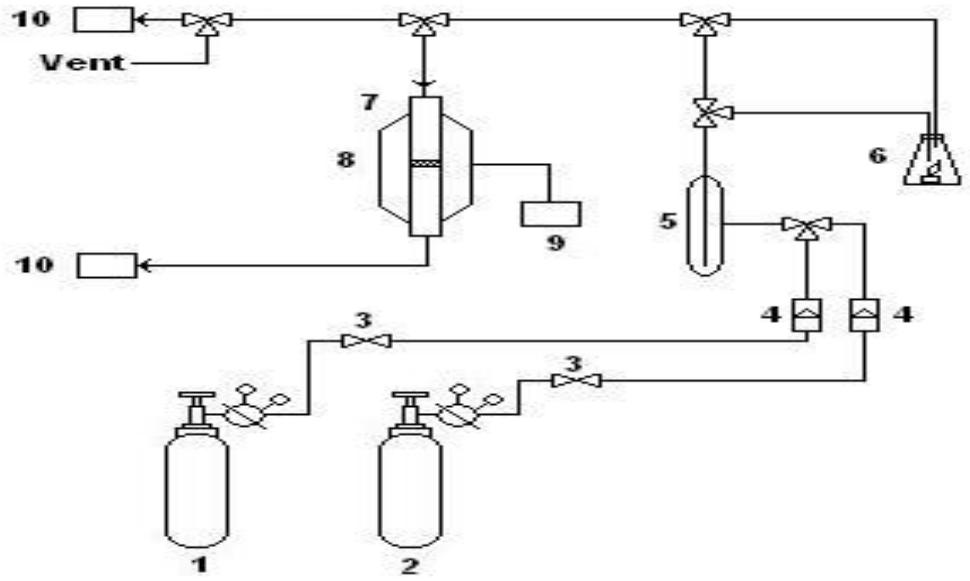


Figura 6. Diagrama del esquema del equipo a utilizar

1	N_2	6	Combustor
2	O_2	7	Reactor
3	Válvulas de control	8	Horno
4	Flujometro	9	Controlador de temperatura
5	Mezclador	10	Cromatografía de gases

Tabla 13. Componentes del diagrama de la Figura 6.

2. La generación de material particulado dentro de un matraz

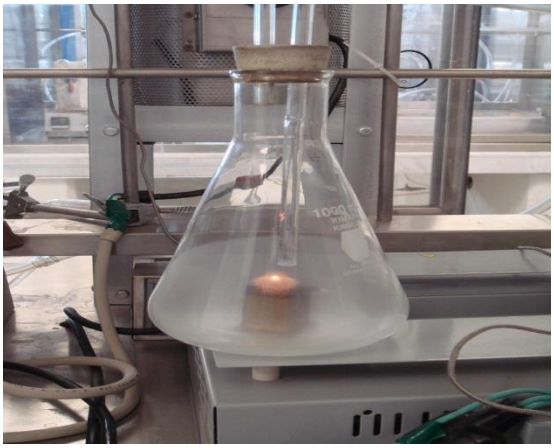


Figura 7. Generación de material particulado en un matraz.

3. Se toma la muestra del diésel mexicano.

Figura 8. Muestra de diésel mexicano (PEMEX) y toma de la muestra de este.

Se colocan 200 mg de catalizador en el reactor de cuarzo que lleva el número 7 en el diagrama, así mismo, se depositan 2 ml de combustible en el combustor con número 6, se introduce una mezcla O_2 y N_2, con numeración 1 y 2, respectivamente a una proporción de (80%-20%) con un flujo de 100 ml/mín. En donde se genera la flama, esto se mantiene durante 30 minutos para la generación de material particulado, el cual pasa a través del catalizador.

4. Se coloca el reactor en un horno de calentamiento.

Figura 9. Reactor de cuarzo 2 cm de diámetro y 50cm de longitud.

5. LA oxidación térmica programada o también conocida como OTP es para la eliminación del material particulado que se genera por la combustión del diésel:

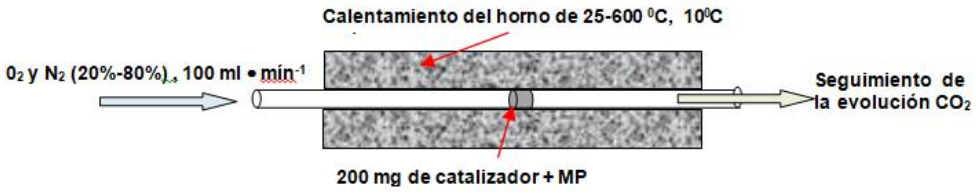


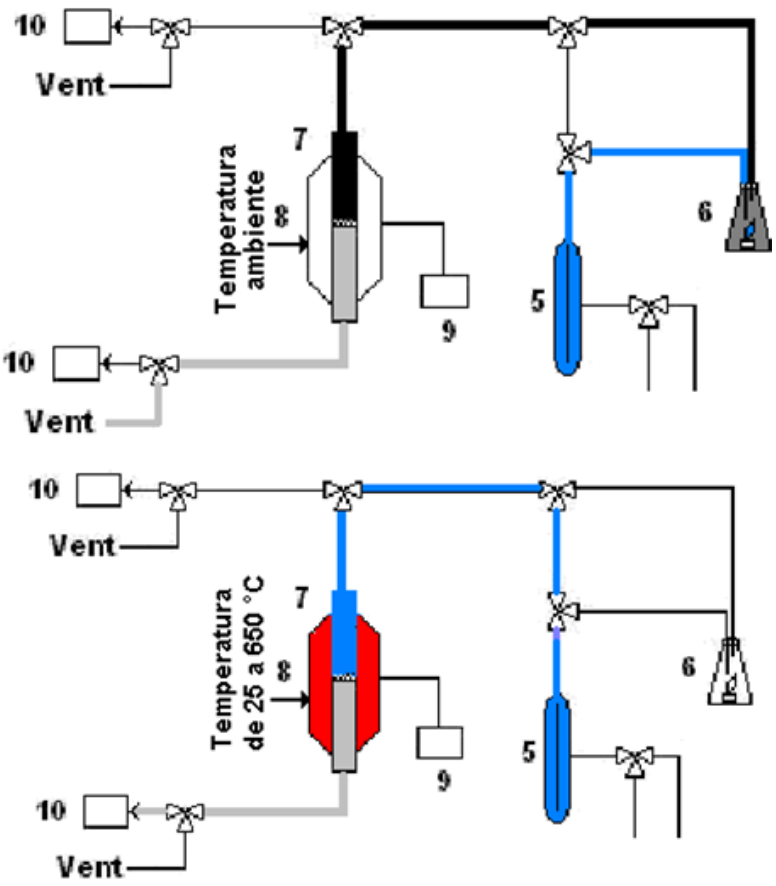
Figura 10. Oxidación térmica programada (OTP) para dar seguimiento a la actividad de los catalizadores para el abatimiento de material particulado generado por diésel.

Figura 11. Colocación de material para la oxidación térmica programada.

5.1 El catalizador y el material particulado proveniente del diésel se somete a una oxidación térmica programada en presencia de un flujo de 100 ml • min^{-1} de aire, este consiste de 20 % vol. O_2 y 80 % vol. N_2 aumentando la temperatura de 100 °C a 600 ˚C. Siguiendo una rampa de calentamiento 10 ˚C • min.

5.2 Se regula la velocidad de calentamiento en el horno con nomenclatura H1, utilizando un reóstato para controlar el voltaje y un termopar tipo k para detectar la temperatura.

5.3 La oxidación del material particulado proveniente del diésel es seguida por análisis de gases utilizando cromatografía de gases, determinando la variación de la cantidad de CO_2 en función de la temperatura.



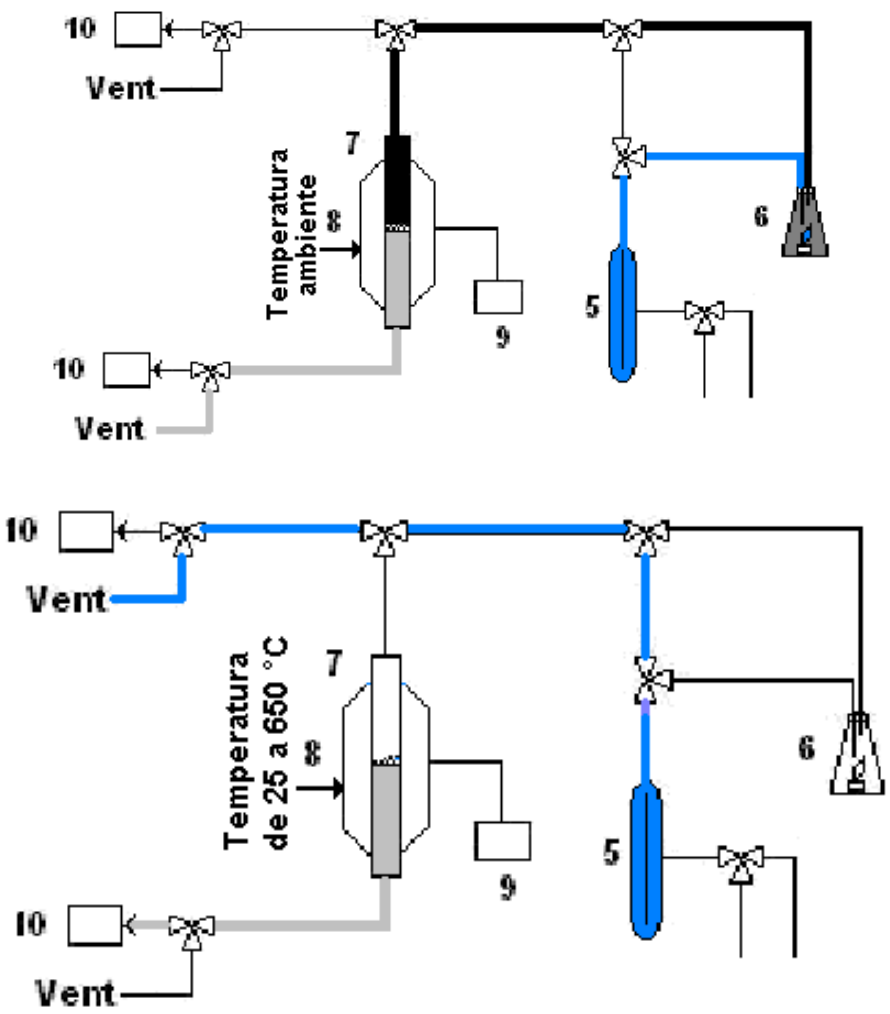


Figura 12. Esquema de la oxidación térmica programada (OTP) para la eliminación de material particulado generado por diésel.

En la experimentación se realizaron ciclos para cada catalizador, cada ciclo consta de:

1. Depósito del material particulado generado por la combustión del diésel, durante 30 min en el catalizador que se encuentra dentro del horno.

2. Oxidación térmica programada del material particulado generado por la combustión diésel con una corriente de N_2 y O_2 (80- 20%vol) 100 ml • min^{-1}.

Las características del cromatógrafo de gases SHIMADZU GC-14ª y lacada una de las condiciones de operación se presentan en la Tabla, también se muestra una Figura con la representación del cromatógrafo en cuestión.

Figura 13. Cromatógrafo de gases, marca SHIMADZU GC-14ª.

1. Columna empacada Porapack 80/100
2. Flujo de la columna de 7.1 ml•min^{-1}
3. Rampa de calentamiento
Temperatura inicial 45 ˚C
Tiempo inicial 2.5 min
Velocidad de calentamiento (PR) 40 ^{0}C • min^{-1}
Temperatura final (Tf) 110 ˚C
Tiempo final (tf) 0.1 min
Temperatura del detector de termoconductividad (TCD) 200 ˚C
Temperatura del inyector 70 ˚C

Tabla 14. Características y condiciones de operación del equipo de cromatografía de gases SHIMADZU GC-14ª.

2.2 Preparación de catalizador

Catalizador
SiO_2 + Ag/SiO_2
1% Pt-2%Sn/ Pt/γ-Al_2O_3 Sulfatado + Ag/SiO_2

2.3 Preparación del soporte

Para el soporte es necesario un área superficial grande y la alúmina que es el recurso más empleado en la construcción de los catalizadores de giro ambiental. Existen varios tipos de catalizadores con diferentes propiedades ácidas y tamaños de partículas.

Los soportes utilizados en esta investigación es **γ-Al_2O_3 MERCK y** las características son:

Peso molecular	101.96 g/mol.
Tamaño de partícula	0.063-0.200 mm.
Área específica	200m^2/g
Acidez	Neutra

El soporte **γ-Al_2O_3** fue tratado como un catalizador, pesando 5 g de muestra. Se adicionan 12.7 ml de solución de HCl 1N y se agrega el H_2O, necesaria para obtener 15 ml de volumen total. Posteriormente se evapora el agua a temperatura de 60 ^{0}C agitando de manera continua la mezcla eliminar el agua y obtener un

polvo seco. En seguida se pasa al horno en donde la muestra es secada a temperatura de 120 ˚C durante 5 h.

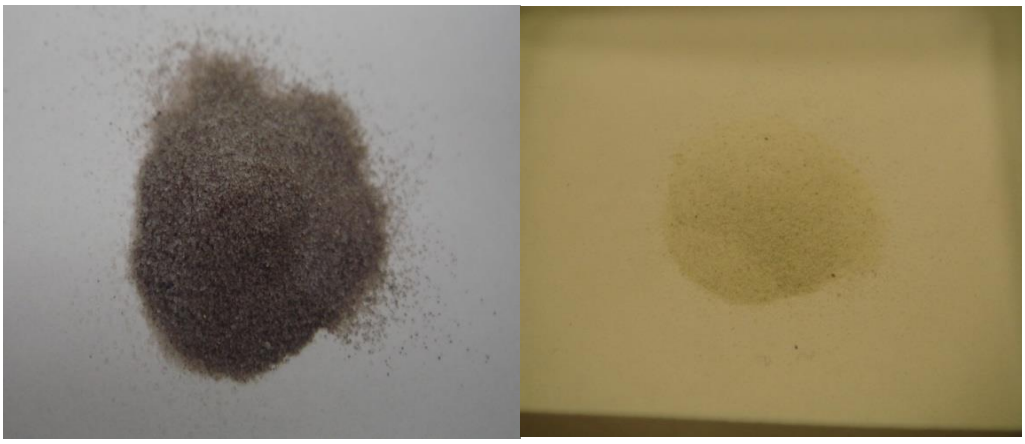


Figura 14. Se observa el catalizador como un polvo fino con pequeños gránulos, el color es gris, pero depende de los componentes de la preparación.

Posteriormente, la muestra es calcinada en un reactor de cuarzo en flujo de aire (80 % N_2, 20 % O_2) con una velocidad de flujo de 100 ml • min^{-1} temperatura controlada de 500 ˚C durante 4 horas. Una vez calcinada la muestra, se deja enfriar en flujo de aire hasta temperatura ambiente. Posteriormente se barre durante 15 minutos con flujo de N_2, con el fin de retirar el O_2 residual en todo el sistema de reacción. Una vez concluido el barrido de oxígeno, la muestra de catalizador es reducida con H_2 en un flujo de 100 ml • min^{-1} a temperatura controlada de 500 ^{0}C durante 5 horas.

Preparación de catalizadores heterogéneos. Los catalizadores más usados en la industria son metales preciosos como Pt, Pd, Ir, Ru, Re, Rb, Ag, o bien óxidos de metales como V_2O_5, CeO_2, TiO_2, ZrO_2, etc., los cuales están dispersos en un soporte de alta superficial específica como Al_2O_3, SiO_2, Zeolitas, etc.

La actividad de un catalizador depende desde luego de la naturaleza de los metales o de los óxidos de metal, sin embargo, las actividades pueden ser

optimizadas por medio del método de preparación del mismo. Debido a que los métodos de preparación están patentados, se sabe muy poco de ellos. Es por esto que la investigación en catálisis está fuertemente basada en la preparación del catalizador. Cabe mencionar que existen diferentes métodos para la preparación de catalizadores, Impregnación, humedad incipiente o impregnación capilar, adsorción electrostática, intercambio iónico y sol-gel entre otras.

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación y co-impregnación para los catalizadores mono metálicos y bimetálicos respectivamente. Los dos métodos comprenden dos partes.

1. Condicionamiento del soporte
2. Deposición de la fase activa sobre el soporte.

2.4 Preparación de catalizadores bimetálicos

Los catalizadores bimetálicos se prepararon por el método de co-impregnación, siguiendo la metodología de la preparación de los catalizadores mono-metálicos. En esta técnica, la γ-Al_2O_3 es impregnada por las soluciones de ambos metales.

Para los catalizadores a base de Pt, la sal precursora fue el ácido hexacloroplatínico, $H_2PtCl_6 \bullet 6\ H_2O$ en solución.

Para catalizadores en base de estaño, la sal precursora fue el cloruro estático pentahidratado, $SnCl_4 \bullet 5\ H_2O$, en solución. Los catalizadores bimetálicos preparados fueron calcinados y reducidos de la misma manera que el catalizador Pt/γ-Al_2O_3.

2.4.1 Preparación de catalizadores sulfatados

Una vez preparados los catalizadores mono-metálicos, una parte de los catalizadores reducidos fue sometida a flujo de nitrógeno, conteniendo 0.18 % vol. de SO_2 y 10 % vol. de O_2 a una velocidad de flujo de 100 ml • min^{-1}, a una velocidad de calentamiento de 5 ˚C • min^{-1} hasta 500 ˚C durante 5 horas. Las muestras posteriores se dejan enfriar hasta temperatura ambiente.

2.4.2 Preparación de catalizador: 1%Pt-2 %Sn/γ-Al_2O_3 sulfatado

1. Secado. Eliminación del agua en la parrilla eléctrica a 50 ˚C con agitación lenta con numeración 2 de la solución preparada con catalizador.
2. Calcinación. Pasar al reactor con numeración 1, flujo de aire de (N_2=80 % y 0_2=20 %) utilizando un flujo de 100 ml/mín. Elevar de 25 a 500 ˚C y 10 ˚C/min Mantenerlo a 500 ˚C por 4 horas.
3. Aislar el reactor para evitar la entrada de aire. Antes de reducir barrer con N_2 75 ml/min por 10 min.
4. Reducción en el mismo reactor (25 ˚C) se introduce un flujo de 80 ml/min. de H_2 puro
5. Elevar la temperatura de 25 a 400 ˚C. Mantenerlo 4 horas, barrer con H_2 y enfriar.
6. Sulfatación. Guardar 2 gr de catalizador, con 3 gr de catalizador reducido, Flujo de SO_2/O_2 = 90 / 10 en 100 ml/min. De 25 – 500 ^{0}C de 4 horas a 8 horas.

En la siguientes Figuras se puede observar respectivamente el cromatógrafo de gases en donde se obtuvieron las diversas muestras y la impresora del cromatógrafo para poder divisar los resultados de los ciclos correspondientes.

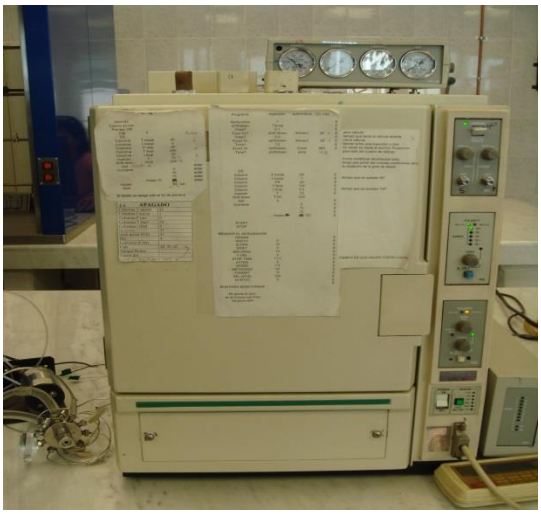


Figura 15. Cromatógrafo de gases marca Shimadzu junto con la obtención de cromatogramas de las diferentes muestras.

Figura 16. Se presenta la impresora para obtener el cromatograma del ciclo correspondiente.

El programa que fue empleado se encuentra en la Tabla, junto con la programación:

File function	1 enter
Col initial temperature	45 enter

Col initial time	3.4 enter
Col program rate	40 enter
Col Final temperature	160 enter
Col Final Time	0.5 enter
Injector	70 enter
Shift Down TCD	200 enter
Detector	4 enter
Curr	0 enter
Curr	5
Curr	10
Curr	15
Curr	20
Curr	25
Curr	30
Curr	35
Curr	40
Curr	45
Curr	50
Curr	55
Curr	60
Curr	65
INTEGRADOR	
H PARA	Enter
Min AREA	10 enter
T DBL	0 enter
STOP	11.5 enter
ATTEN	3 enter
SPEED	1.5 enter , enter, enter, hasta finalizar
RUN MONITOR	
CTTP65	
CROMATOGRAFO	
Flujo de la columna	10 ml/min

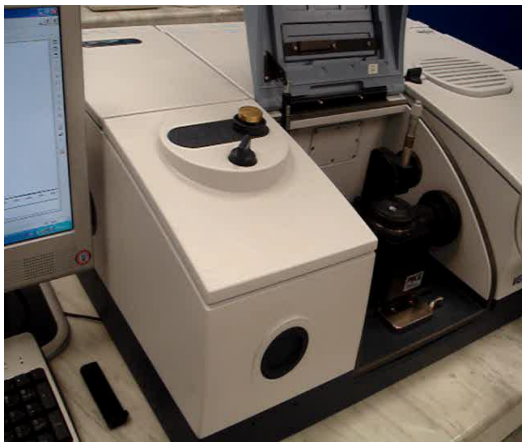
Flujo del detector	76 ml/min
Tiempo de retención del CO_2 en ésta rampa	3.1
Tiempo de retención del O_2 en ésta rampa	1.6
Tiempo de retención del N_2 en ésta rampa	6.3

Tabla 15. Algoritmo del programa empleado.

La siguiente Figura muestra los inyectores de las muestras, para la realización del procedimiento.

Figura 17. Inyectores de diversas muestras.

En las siguientes figuras se puede observar el equipo utilizado para el procedimiento con el nombre de “SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6”.



Figuras 18. Equipo SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6

La Tabla. Muestra el análisis químico llevado a cabo en el equipo SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6.

Análisis químico		
Loss on ignition %wb	6.1	
Al_2O_3	% db	0.06
Na_2O	% db	0.02
SO_4	% db	0.12
Fe	% db	0.042

PHYSICAL PROPERTIES		
Apparent bulk density g/mL	0.50	
Surface area	m^2/g	610
Pore volume (H20)	mL/g	0.63
2-5 hr attrition	%	2.2
Particle size-distribution		
Micromesh:		
250 microns	%	99.1
149 microns	%	58.0
105 microns	%	29.5
74 microns	%	16.0
44 microns	%	8.8

Tabla 16. Equipo SILICA F-6 AKZO CHEMIE SAMPLE: SILICA F-6

Por último, los catalizadores preparados se pesan y posteriormente se guardan en frascos oscuros para evitar posibles cambios por efectos de la luz. Los frascos se etiquetan con el tipo de catalizador, quien lo preparó, fecha, como se presenta en la Figura 19.

Figura 19. Figura de la balanza analítica con parrillas de calentamiento y etiquetado de muestras de catalizador.

Figura 20. Figura de cómo se pesa 0.2 g de catalizador.

CAPÍTULO TRES: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados realizados en este trabajo de investigación, mostraron que el catalizador 1 % Ag/SiO_2 calcinada + SiO_2 presentó la mejor actividad en la oxidación del material particulado diésel. Por lo tanto, se estudió a fondo su comportamiento en diferentes ciclos de oxidación.

3.1 Investigación de la oxidación del material particulado generado por el combustible diésel utilizando catalizadores de Ag y mezclas de catalizadores.

Es bien sabido que la SiO_2 presenta una área superficial muy alta (550 m^2/g), por lo tanto, puede aumentar el tiempo de residencia de las partículas del carbón en el catalizador, así puede aumentar la probabilidad de la interacción entre estas partículas de carbón con los sitios activos catalíticos y con la especie activa del oxígeno producida por Ag. La plata y las características de la SiO_2 se utilizaron para investigar el comportamiento de este metal depositado en SiO_2 en la oxidación del material particulado generado por el diésel. En esta investigación se presenta el comportamiento del catalizador de Ag y la desactivación de este debida a su utilización durante la oxidación de material particulado diésel y también el tener una mejor comprensión entre la Ag, Ag_2O y su interacción con SiO_2 durante la oxidación del material particulado diésel.

3.2 La caracterización de los catalizadores

Los datos de la caracterización de los catalizadores se resumen en la Tabla 17, se puede observarse que durante la preparación del catalizador, el proceso a alta temperatura en presencia de Ag dio lugar a una fuerte disminución del área superficial específica de la SiO_2. En la Tabla 17, se presentan los valores del número de centros ácidos y básicos por gramo de catalizador determinado en los catalizadores frescos y después de tres ciclos de oxidación del material particulado diésel. En estas Tablas, se puede ver que el catalizador 1% Ag/SiO_2 fresco demostró la presencia de un alto número de sitios básicos específicos.

Catalizador	Contenido de Ag (% peso)	Área superficial específica ($m^2 \cdot g\ cat^{-1}$)
SiO_2 calcinado	---	550
1%Ag/SiO_2 calcinado	1.1	210
1%Ag/SiO_2 Reducida	1.1	190

Tabla 17. Datos de caracterización de los catalizadores

Catalizadores	Número de sitios ácidos específicos (sitios·10^{14}/g cat)		Número de sitios básicos específicos (sites·10^{14}/g cat)	
	Muestra inicial	Después de 3 ciclos	Muestra inicial	Después de 3 ciclos
SiO_2 Calcinada	0.24	0.23	0.07	0.07

1 % Ag/SiO_2 Calcinada	0.36	0.35	115.00	0.09
1 % Ag/SiO_2 Reducida	0.35	0.38	0.06	0.05

Tabla 18. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores.

3.3 Oxidación del particulado diésel en fibra del cuarzo

Antes de dar el seguimiento de la actividad de los catalizadores a prueba era importante saber si el material particulado retenido en el reactor de cuarzo era oxidado por los catalizadores a prueba y no por la combustión del material particulado diésel por exposición a condiciones de alta temperatura, en otras palabras, nos interesaba saber si en verdad los resultados obtenidos eran por la actividad del catalizador y no por quema directa del material particulado diésel. Por ello se realizó la siguiente prueba utilizando fibra de vidrio como material inerte para atrapar al material particulado y después quemar el material particulado diésel y conocer la temperatura que combustiona el material particulado diésel.

En la Figura 21, se muestra la temperatura idónea para la oxidación del material particulado en la fibra de cuarzo que se empleó, así mismo se puede ir viendo el seguimiento en la evolución del dióxido de carbono con la temperatura que se está administrando, así es como se pueden observar los dos picos bien definidos en el diagrama. El primer pico se observa cuando las temperaturas llegan a 450° C y el segundo cuando las temperaturas superan los 700° C, la ausencia del catalizador para la oxidación son notadas en la figura antes mencionada, también se pueden ver las cantidades del dióxido de carbono, que gracias a esto pudimos nota. Bajo la curva se puede seguir observando que el dióxido de carbono en la fibra de cuarzo es menor en las temperaturas de 26 ° C a los 800 ° C, así pudimos determinar la eficiencia en el catalizador en cuestión.

Se obtuvo la siguiente ecuación:

La eficiencia del catalizador = Dióxido de carbono del catalizador / Dióxido de carbono de las tablas

Dióxido de carbono del catalizador = Es el área bajo la curva del dióxido de carbono y su evolución la oxidación del material particulado a temperaturas de 25 a 600 ° C esto es en medida del catalizador empleado.

Dióxido de carbono de referencia = Es el área bajo la curva del dióxido de carbono en evolución del hollín de 25 a 800 ° C, con fibra de cuarzo en 451 E[18]; Obteniendo los valores de las tablas de la eficiencia de los catalizadores.

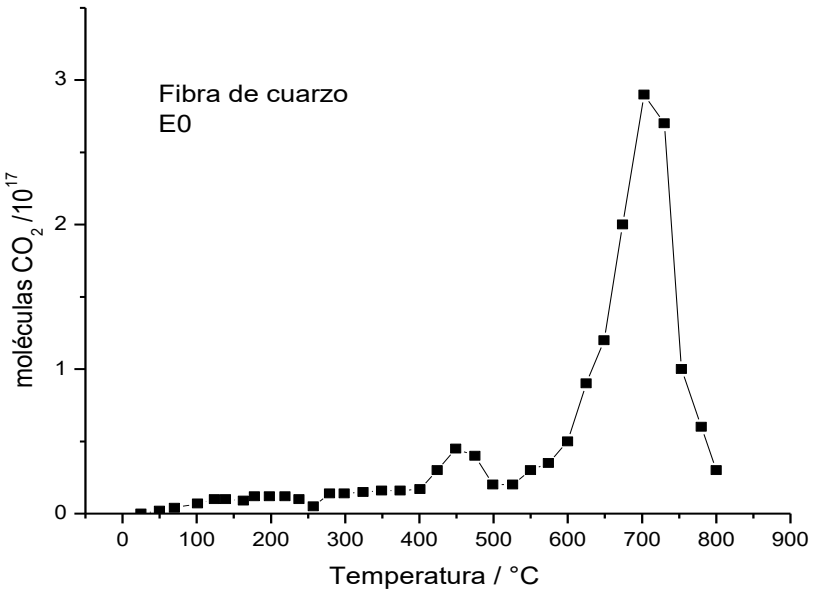


Figura 21. Efecto de la temperatura sobre la oxidación del material particulado diésel en fibra de cuarzo. Alimentación 20% de O2, y 80% N2.

Catalizador	Área (Dióxido de carbono moléculas E^{18} • °C)			T_{max} (°C)		
	1er	2do	3er	1er	2do	3er
Óxido de silicio calcinado	9.2	11.1	9.4	362	365	379
1%Ag/SiO_2 Calcinada	228	339	305	330	222	250
1%Ag/SiO_2 Reducida	321	349	365	237	205	216
Óxido de silicio calcinado + 1%Ag/SiO_2cacinada	408	361	429	291	240	251

Tabla 19. Valores de área total y Tmax obtenidas de los datos experimentales de la OTP (25°C a 600°C) para 1er, 2do, y 3er ciclos de oxidación.

3.4 Modelación de la velocidad de desactivación de los catalizadores a prueba

En la tabla se presentan los valores de área de las curvas de oxidación de material particulado, las cuales están en función de la concentración de CO_2 generado durante la oxidación catalítica llevada a cabo por los catalizadores a prueba, tomadas durante los ciclos realizados a cada uno de los catalizadores.

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es encontrar parámetros de velocidad de desactivación de los catalizadores a prueba lo cual nos llevaría a un modelo de actividades de desactivación de los catalizadores. Esto nos permitiría

poder analizar la vida de los catalizadores durante su funcionamiento en motores diésel reales.

De acuerdo con los resultados de las figuras de OTP se propone una cinética de acuerdo a la ley de potencia. Primero se obtuvo el comportamiento del soporte que fue SiO_2, esto para saber si el soporte tiene alguna interacción con la degradación del material particulado diésel. El resultado que se presenta es una cinética pseudo primer orden (n=0.2539) donde n es el orden de reacción y una constante cinética k de 12. 9203. Lo cual podemos observar que presenta una baja desactivación durante los ciclos a prueba.

Posteriormente con los catalizadores de $AgSiO_2$ calcinada y reducida se observa que no hay una disminución en la actividad catalítica de los catalizadores a prueba sino lo contrario aumenta la actividad catalítica de los catalizadores. Con un aumento de velocidad del orden de (n=0.085) y una constante k cinética del aumento de velocidad de 325.64.Esto es importante porque podemos analizar que en lugar de desactivar el catalizador, este permanece con una actividad de degradación del material particulado diésel.

3.5 Oxidación del material particulado diésel en SiO_2

La temperatura para una oxidación programada del material particulado diésel en el óxido de silicio se puede observar en la siguiente figura, así mismo se muestran los tres ciclos de su oxidación y denota la inactividad en la oxidación.

En la figura también se puede ver los cambios del dióxido de carbono con la temperatura.

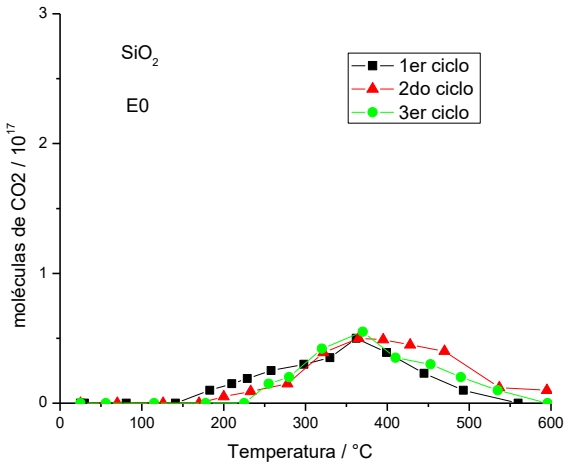


Figura 22. Evolución de las moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del material particulado diésel sobre SiO2.

La siguiente Tabla 20, muestra la eficiencia de los catalizadores en los tres ciclos.

Catalizadores	Eficiencia del catalizador		
	1er	2do	3er
Óxido de silicio calcinado	0.02	0.02	0.02
1%Ag/SiO_2 calcinado	0.50	0.75	0.65
1%Ag/SiO_2 reducido	0.71	0.77	0.80
Óxido de silicio calcinado + 1%Ag/SiO_2 calcinado	0.90	0.80	0.95

Tabla 20. Valores de la eficiencia de los catalizadores durante los 1er, 2do, y 3er ciclos de oxidación.

3.5.1 Oxidación del particulado diésel sobre 1%Ag/SiO_2

En la siguiente figura se muestra el resultado de la afección del catalizador por la temperatura en la oxidación del material particulado diésel.

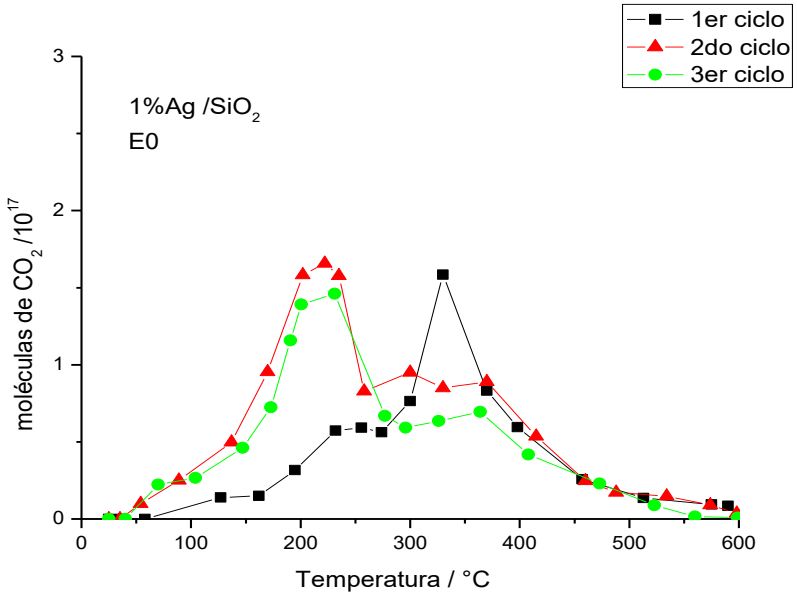


Figura 23. Evolución de moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del particulado diésel en 1%Ag/SiO2 calcinada.

La evolución del dióxido de carbono en función de la temperatura demuestra los hechos siguientes:

- En el primer ciclo la temperatura máxima en la oxidación del material particulado es a los 350 °C
- En el segundo y tercer ciclo la temperatura máxima fue disminuyendo en un intervalo de 350 a 230 °C.

En concreto estos resultados nos demuestran que en el primer ciclo de oxidación el catalizador pudo haber sufrido daños en su estructura, a pesar de que se conoce la entalpía del óxido de plata es bajo, este se transforma en una especie

metálica, en consecuencia su oxidación presenta mayor dificultad en comparación de los óxidos de metales que presentan una alta entalpía. Por ende estos óxidos de metal no pueden ser utilizados como catalizadores en la oxidación del material particulado diésel posteriormente a ser reducidos a nivel térmico por el carbón en la oxidación del material particulado diésel.

Observando cómo es la oxidación del material particulado durante el segundo y el tercer ciclo sobre el catalizador 1%Ag/SiO_2 y cómo va disminuyendo pero aumentando el área superficial, esto demuestra la eficiencia de nuestro catalizador calculado en el segundo y tercer ciclo.

- El óxido de plata durante el primer ciclo con el 1 % Ag/SiO_2 calcinado fue un agente oxidante para el material particulado y su oxidación, así como la reducción del carbono en la plata.
- En el ciclo dos y tres la plata fue un excelente catalizador metálico y promovió la formación de iones súper-óxidos.

3.6 Oxidación del material particulado en 1%Ag/SiO_2 reducido

La siguiente figura muestra como el dióxido de carbono funciona con respecto a la temperatura que se le está aplicando para la oxidación del material particulado diésel en 1%Ag/SiO_2 reducido. Demostrando que en los ciclos que se hicieron se pudo mantener una temperatura constante de 250 °C para la oxidación.

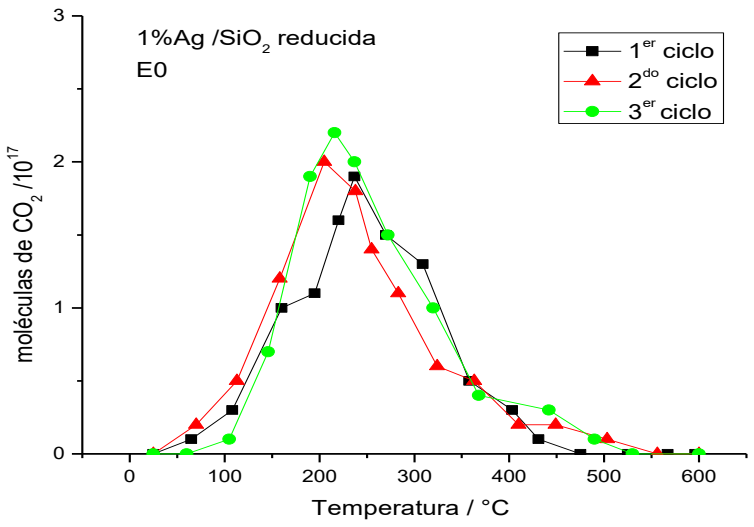


Figura 24. Evolución de moléculas de CO2/g cat. En función de la temperatura de oxidación de particulado diésel en 1%Ag/SiO2 reducido.

La siguiente Tabla 21, muestra la eficiencia del catalizador en los tres ciclos, ya que la estructura del catalizador no se ve modificado y la plata que sirve de recubrimiento en la superficie permaneció en su estadio metálico en los tres ciclos de oxidación del material particulado diésel.

Catalizadores	Número de sitios ácidos específicos (Sitios*10^{14}/g Catalizador)		Número de sitios básicos específicos (Sitios*10^{14}/g Catalizador)	
	Muestra inicial	Después de tres ciclos	Muestra inicial	Después de tres ciclos
Óxido de silicio calcinado	0.24	0.23	0.07	0.07
1% Ag/SiO_2 calcinado	0.36	0.35	115.00	0.09

1% Ag/SiO_2 reducido	0.35	0.38	0.06	0.05

Tabla 21. Número de sitios ácidos y básicos específicos determinados en los catalizadores.

A pesar de que en la Tabla 21, se puede observar que el 1 % Ag/SiO_2 calcinado tiene un mayor número en los sitios básicos en comparación con el 1 % Ag/SiO_2 reducido, esto también puede decir que el número de sitios básicos se pudo ver alterado por la reducción en la temperatura en hidrógeno en estado puro.

Los resultados obtenidos no sugieren que los óxidos de plata junto con el catalizador 1 % Ag/SiO_2 calcinado puede ser el responsable del alto nivel en los sitios básicos en el catalizador, por supuesto que esta suposición está apoyada por los valores en los sitios básicos de 1 % Ag/SiO_2 calcinado después de completar los ciclos en la oxidación del material particulado diésel.

3.7 Oxidación del material particulado diésel en 1% Ag/SiO_2 + SiO_2

Para poder determinar la eficiencia del óxido de silicio calcinado con la acción mutua con el material particulado diésel y el catalizador. La oxidación del material particulado diésel en una mezcla que es mecánica de 1% Ag/SiO_2 calcinado en dos gramos y dos gramos de óxido de silicio calcinado. Durante los tres ciclos de la oxidación del material particulado diésel se realizó la mezcla en los catalizadores, los resultados se observan en la siguiente Figura.

El dióxido de carbono pudo producirse en función de la temperatura de oxidación de los catalizadores y el catalizador 1% Ag/SiO_2 calcinado, demostró similitudes en valores a temperatura máxima. No obstante, el dióxido de carbono en los tres ciclos son más altos en la utilización de catalizadores que en la utilización del catalizador de 1% Ag/SiO_2 calcinado.

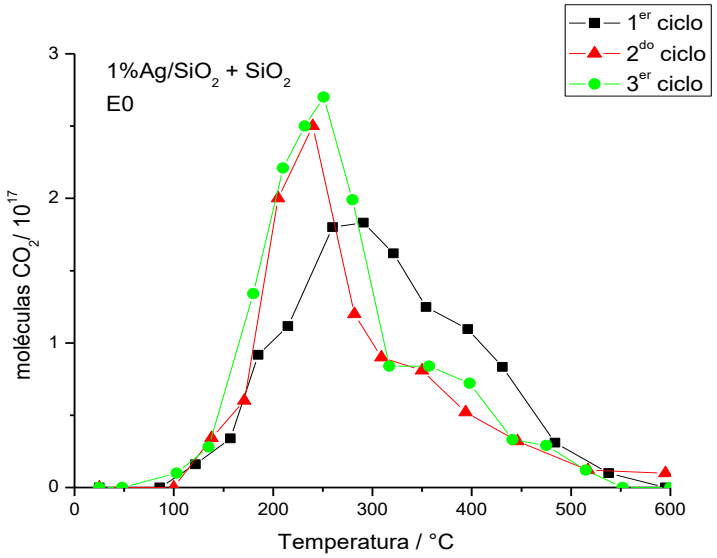


Figura 25. Evolución de moléculas de CO2/g catalizador en función de la temperatura de oxidación del particulado diésel en la mezcla 1% Ag/SiO2 calcinado + SiO2.

Los resultados demuestran que durante la oxidación del material particulado diésel, la velocidad del gas en su difusión disminuye al verse en la obligación de atravesar los micro-poros del óxido de silicio, por lo tanto las partículas del material particulado diésel se ven en una interacción con el ion súper-óxido O_2^- producido por la plata metaliza. Al aumentar las interacción entre el material particulado diésel y el O_2^- en los microporos del óxido de silicio nos llevó a la idea para la mezcla de 1% Ag/SiO_2 + SiO_2 y así sustituir el uso de los aditivos que contienen los catalizadores y combustibles

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en esta investigación revelaron que el catalizador 1% Ag/SiO_2 es eficaz en la oxidación del material particulado diésel a bajas temperaturas (150-300°C). Este catalizador presentó una alta estabilidad durante los ciclos consecutivos de la reacción. Los resultados obtenidos de las muestras calcinadas y reducidas demostraron que la plata metálica es la especie activa durante la reacción. La plata metálica puede promover la formación de los iones del súper-óxido (O_2^-) que pueden desempeñar un papel dominante en la oxidación catalítica del particulado diésel. La mezcla mecánica de 1% Ag/SiO_2 y de SiO_2 dio lugar a un aumento de la cantidad de la oxidación del particulado diésel probablemente debido a las interacciones crecientes de las partículas del O_2^- y de particulado diésel en la alta superficie específica de SiO_2.

Uno de los objetivos de este trabajo es el de obtener la modelación para la desactivación de los catalizadores a prueba, con los resultados encontramos que de acuerdo a la cinética de la ley de potencia el soporte presenta un orden de reacción es decir de desactivación de pseudo-primer orden, para los catalizadores de Ag oxidada y reducida no hay una velocidad de desactivación sino al contrario, se mostró un aumento en la actividad catalítica de los catalizadores a pruébalo cual es de suma importancia porque permite recomendar que con los resultados obtenidos poder realizar pruebas con un motor real diésel a las condiciones de operación del motor.

Con la mezcla de catalizadores 1% Ag/SiO_2 calcinada + SiO_2 se pudo aumentar la eficiencia del catalizador hasta un 90-95%, con estos resultados resulta importante mencionar que estos son los mejores resultados en la oxidación de material particulado diésel también sin mostrar una velocidad de decaimiento en la actividad catalítica.

BIBLIOGRAFÍA

1) Energy Information Administration (EIA). *International Energy Outlook*; U.S.
2) Department of Energy: Washington, DC, 2007; www.eia.gov/ oiaf/ieo/index.html.
3) Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero, 2015. Disponible en: https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de-emisiones-de-gases-y-compuestos-de-efectoinvernadero.
4) Secretaría de Energía, Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional 2016-2030, México, 2016, p. 30.
5) IPCC, “Fuentes de energía renovables y mitigación del cambio climático”, op. cit., p. 20.
6) International Energy Agency. Global Energy Outlook: Issues and Challenges. *10th International Energy Forum*, April 22–24, 2006. Song, C. *Catal. Today* **2006**, *115*, 2.
7) Kawatani T, Mari K, Fukano I Sugakawa K, Koyama T . 1993, SAE paper No. 932654. Clerc JC,1996, Appl Catal B: Environ 10:99.J. Coroca, G, Villata, D.Fino, N.Russo, Top Cat, 2009; 52; 2076-2082
8) Hahn-Hagerdal, B.; Galbe, M.; Gorwa-Grauslund, M. F.; Liden, G.;Zacchi, G. *Trends Biotechnol.* **2006**, *24*, 549.
9) Lucy J. Reynolds, R. J. (2001) Can toxicogenomics provide information on the bio-reactivity of diesel exhaust particulate matter? Toxicology, 145-152. Fino D, 2007, Sci Technol AdV Mater 8:93. J.P.A. Neeft, M. Makkee, J.A. Moulijn, Fuel Process. Technol. 47 (1996) 1.
10) Gabriele Centi, S. P. (2008). Catalysis, a driver for sustainability and societal challenges§. Catalysys today , 69-76.
11) Kumar L., Ram Mohan, M.P. Biofuels: The Key to India's Sustainable Energy Needs; Proceedings of the RISO International Energy Conference, 2005, RISO, Denmark; RISO-R-1517(EN), pp 423-438.

12) California Environmental Protection Agency. Proposed Identification of Diesel Exhaust an Toxic Air Contaminant. Prepared by the staff of the Air Resources Board and the Office of Environmental Health Hazard Assessment. Los Angeles, CA, 1998.
13) Report of Committee on DeVelopment of Biofuel; Planning Commission, Government of India: Nueva Delhi, India, 2003.
14) Health Effects Institute: Diesel Emissions and Lung Cancer: Epidemiology and Quantitative Risk Assessment.A Special Report of the Institute's Diesel Epidemiology Expert Panel. Cambridge: HEI, 1999.
15) U.S. Environmental Protection Agency (EPA). Diesel engine exhaust health assessment document. Prepared by the National Center for Environmental Assessment, Washington, DC, for the Office of Transportation and Air Quality; EPA / 600/8 - 90 / 057F, (2002).
16) Murakawi M, Matsuzaki I. The physical and chemical environment. In: Detels R, Holland WW, McEwen J, Owenn GS, eds. Oxford Textbook of Public Health 3rd edition. New York: Oxford Univ Press, 1997: 199-209.
17) National Research Council. Diesel Cars: Benefits, Risks, and Public Policy. Diesel Impacts Study Committee, National Research Council. Washington: National Academy Press, 1982.
18) Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer. Diesel and Gasoline Engine Exhausts. IARC Monographs on the Evalauation of Carcinogenic Risks to Humans, vol 46. Lyon: IARC Press, 1989.