

Comunicación técnica

Estudio de la influencia del gas LP sobre la formación de ozono en una zona de la Ciudad de México

Julio Sandoval*, José Luis Jaimes, Obet Marroquín, Víctor A. Zúñiga, Ricardo Ortiz y Francisco Guzmán

Area de Monitoreo, Gerencia de Ciencias del Ambiente, Subdirección de Protección Ambiental.
Instituto Mexicano del Petróleo. Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan,
Deleg. Gustavo A. Madero, 07730, Tel.: 5333-6756. E-mail: jsandov@www.imp.mx

Recibido el 17 de marzo del 2000 (segunda recepción); aceptado el 23 de mayo del 2000

Resumen. Se realizaron estudios en cámaras de esmog, para determinar la influencia del Gas LP sobre la formación de ozono a diferentes condiciones iniciales de óxidos de nitrógeno (NO_x) y de hidrocarburos no metánicos (HCNM). La experimentación se realizó empleando la metodología de Irradiación en Aire Cautivo (IAC). Los resultados muestran que las formulaciones sin olefinas no presentan influencia alguna (de acuerdo al intervalo de confianza determinado en la experimentación) sobre la formación de ozono en aire ambiente. Sin embargo, las pruebas con formulación comercial (que contenía olefinas), presentaron una pequeña influencia. Por otro lado, los resultados en aire ultracero, mostraron un incremento en la formación de ozono para las tres formulaciones estudiadas. Esto sucedió cuando las concentraciones variaron entre 2000 ppb C y 4000 ppb C; no obstante entre 4000 ppb C y 6000 ppb C presentaron un efecto de inhibición. De las tres formulaciones, la mezcla comercial (que contenía olefinas) siempre presentó un mayor efecto; con respecto a las otras dos formulaciones sin olefinas. También se observó que la formación de ozono disminuye cuando es menor la concentración de butano en las formulaciones.

Palabras clave: Gas LP, ozono, cámaras de esmog, reacciones fotoquímicas.

Abstract. Studies were carried out in smog chambers, to determine LP Gas influence on ozone formation to different non-methane hydrocarbon (NMHC) and nitrogen oxide (NO_x) initial condition. Experiments were performed employing Captive-Air Irradiation methodology (CAI). The results obtained with formulations without olefins show that does not exist influence on ozone formation in ambient air, however the commercial formulation with olefins presented a little influence on ozone formation. By the way, the experiments in clean air showed an increase on ozone formation for three formulations between the 2000 ppb C to 4000 ppb C concentration. Nevertheless, from 4000 ppb C to 6000 ppb C an inhibition effect occurs, since the maximum ozone decreased. The formulation that presented a major effect was the commercial, which contains olefins; and for formulation without olefins, the ozone formation decreased for decreasing butane concentration in the formulation.

Keywords: LP Gas, ozone, smog chamber, photochemical reaction.

Introducción

En la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) existe cada vez un mayor deterioro de la calidad del aire, ocasionado por el alto consumo de energía; que aunado a las condiciones geográficas muy peculiares del valle de México impiden la salida y dispersión de los contaminantes.

Debido a ello, la población está expuesta continuamente a eventos contaminantes con un alto nivel de ozono. El gobierno Mexicano, empresas privadas y algunas organizaciones no lucrativas han unido esfuerzos para tratar de disminuir la concentración de ozono en el smog urbano, pero los resultados no han sido los esperados.

Los principales contaminantes primarios precursores en la formación de ozono son los HCNM y los NO_x , ambos se emiten a la atmósfera en todo proceso de combustión. Sobre esta base, se hace necesario conocer cuáles son las fuentes de HCNM y la especiación de cada una de ellas, para poder

establecer estrategias más eficientes de control y así mejorar la calidad del aire en la ZMCM.

Además, se ha discutido sobre cuales son las fuentes generadoras de HCNM. Debido a que no sólo las emisiones de gasolina son las principales fuentes, sino que también se menciona que el Gas LP [1] tiene un efecto muy importante en la formación de ozono; dada las altas concentraciones de propano y butano encontradas en el aire ambiente de la ZMCM. Por ello es importante y fundamental realizar estudios experimentales que generen conocimiento sobre el efecto en la formación de ozono de diferentes formulaciones de Gas LP a distintas concentraciones para así poder establecer su contribución. Además, para encontrar una formulación cuya influencia sea la menor. Un medio para lograr esto, es llevar a cabo experimentos en cámaras de esmog.

Estos trabajos se utilizan para investigar la fotoquímica del aire contaminado y se clasifican en dos tipos: experimentos interiores y exteriores. Los interiores simulan las reac-

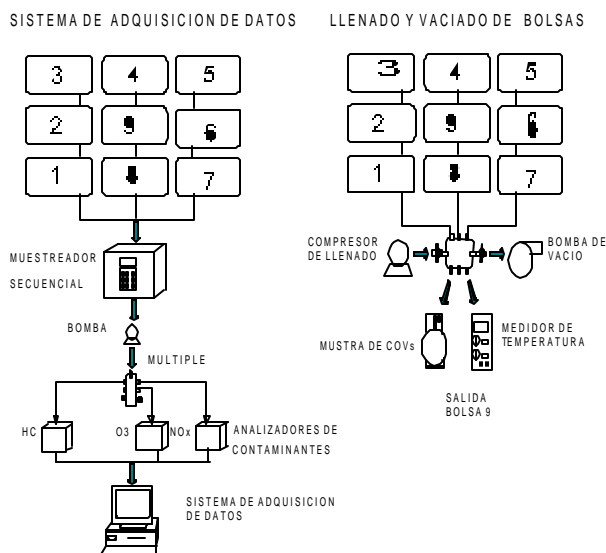


Fig. 1. Esquema de experimentación.

ciones atmosféricas utilizando mezclas de hidrocarburos y óxidos de nitrógeno irradiados con luz artificial bajo condiciones de temperatura y humedad controladas. Los exteriores aprovechan la luz natural del sol, la temperatura ambiente, y se puede o no emplear mezclas de gases artificiales. El término experimentos con irradiación en aire cautivo (IAC), se refiere a los trabajos donde el aire ambiente es la fuente de reactivos, la mayoría de ellos se han efectuado en exteriores.

Varios investigadores como Jeffries [2], Jaffe [3], Kelly [4,5] y Gunst y Kelly [6] han utilizado bolsas de teflón para realizar experimentos con IAC en diferentes áreas urbanas, debido a que dichas cámaras son un buen medio para simular las reacciones fotoquímicas y además, se considera que por la relación superficie a volumen las reacciones con la pared de la bolsa no tiene influencia importante en la máxima producción de ozono.

Los experimentos con irradiación en aire cautivo, se realizaron en las instalaciones del Instituto Mexicano del Petróleo (situado al Noroeste de la Ciudad de México), y se emplearon bolsas fabricadas con película de teflón FPE tipo A de 0.051 mm (0.002") de espesor, selladas mediante presión y calor (dimensiones de 1.20 m de ancho por 1.80 m de largo), con capacidad de 500 litros, lo que representa una relación superficie volumen de 0.083 cm^{-1} . Las bolsas tienen dos conexiones de teflón de 0.635 cm, la primera se utiliza para llenar y vaciar la bolsa, y la segunda para monitorear los contaminantes presentes en el aire cautivo.

Los trabajos experimentales en cámaras de smog se llevaron a cabo en el periodo comprendido del 2 de diciembre del 95 al 26 de enero del 96. Estos estudios servirán como base en el posible cambio de la composición del Gas LP que se suministra a la Ciudad de México, debido a que en estudios anteriores hechos por el Instituto Mexicano del Petróleo se han encontrado altos niveles de propano y butano en la atmósfera, cuya huella se ajusta a la del Gas LP. Por lo que se con-

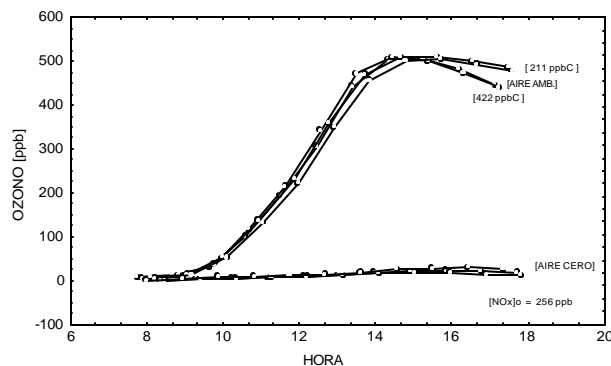


Fig. 2. Efecto del gas licuado en la formación de ozono. Experimento No. 5 (mezcla sintética 60% mol c3-40% mol c4).

sidera que existen altas emisiones por Gas LP, siendo necesario conocer cuál es la influencia de estos compuestos en la formación del ozono. Esto ha motivado que Pemex Gas financie estudios que permitan conocer esta problemática y dar soluciones inmediatas. Los puntos más sobresalientes en este estudio son la reactividad de las formulaciones de Gas LP y la presencia de compuestos insaturados (olefinas).

Resultados y discusión

La figura 2 muestra el efecto en la formación de ozono para la mezcla sintética 60 / 40, al adicionar 211 ppb C y 422 ppb C en comparación con la cámara sin adición. Aquí también se puede apreciar la repetibilidad de cámara, ya que los experimentos, en este caso se hicieron por duplicado.

La figura 3 muestra los resultados del experimento del día 9 realizado con 100 % C3 (propano), 100 % C4 (butano), 50 % C3 (propano)-50 % C4 (butano); para 100 % de C3 (propano) y C4 (butano) el máximo de ozono es muy similar, presentándose el mismo comportamiento para 50 % de ambos y la cámara sin perturbación.

En la figura 4 se indica la comparación de 2 experimentos (del día 15 y 16) sobre el máximo de ozono formado. El

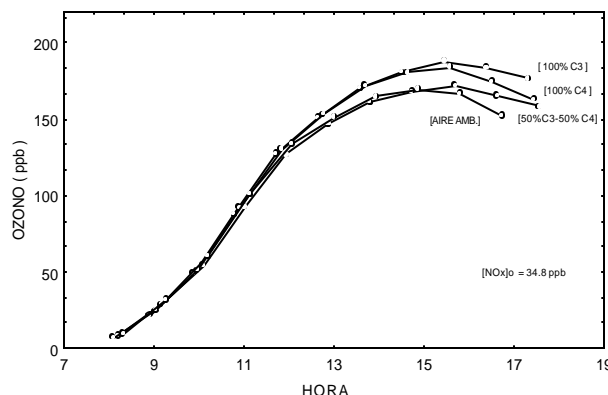


Fig. 3. Efecto del gas licuado en la formación de ozono. Experimento No. 9 (prueba con componentes puros de C3 y C4).

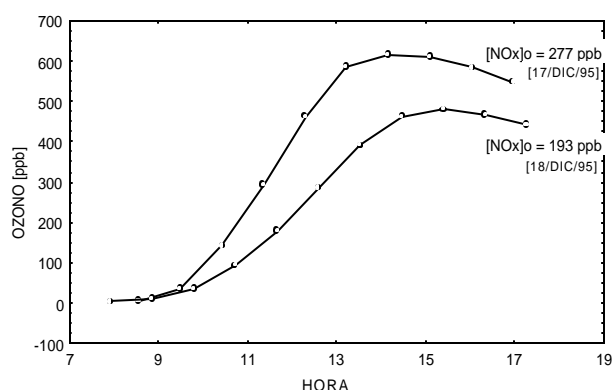


Fig. 4. Efecto del gas licuado en la formación de ozono. Comparación del experimento 15 y 16.

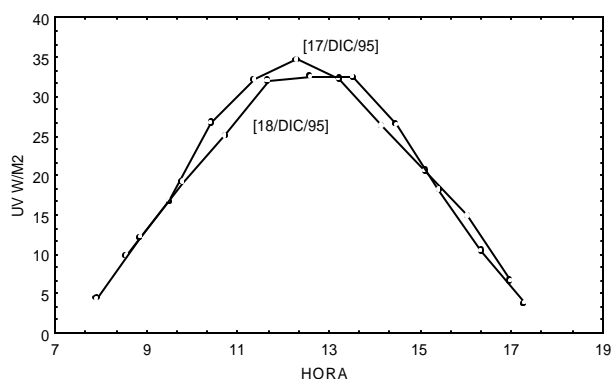


Fig. 5. Perfil de radiación ultravioleta sobre las cámaras de smog. Comparación del experimento 15 y 16 (mezcla sintética 60 % mol C3-40 % mol C4).

experimento del día 15 tiene un valor para los NO_x iniciales (óxidos de nitrógeno totales al llenar las bolsas por la mañana o preparar el experimento) de 277 ppb y el valor de ozono alcanzado es de 615 ppb, en cambio, para el experimento del día 16, el valor de ozono es de 480 ppb y los NO_x iniciales son de 193 ppb, lo que muestra que la influencia de los NO_x iniciales toman parte importante en la formación de Ozono por condiciones similares de temperaturas y radiación de acuerdo a las figuras 5 y 6.

La figura 5 presenta el perfil de la radiación ultravioleta durante el día para los experimentos de los días 15 y 16, que corresponden a la formulación 60 % C3 (propano)-40 % C4 (butano). El perfil de radiación para ambos días fue similar, alcanzando un valor máximo de radiación alrededor de las 13:00 h.

La figura 6 muestra el perfil de temperatura dentro de la cámara 9 durante los trabajos del día 15 y 16; en ambos días se presenta una tendencia muy similar y el valor máximo de temperatura se alcanza alrededor de las 15:00 h en los 2 experimentos.

La figura 7 muestra el porcentaje de variación del máximo de ozono con respecto a la cámara sin adición de las formulaciones comerciales evaluadas experimentalmente, que fueron las únicas que presentaron una tendencia definida.

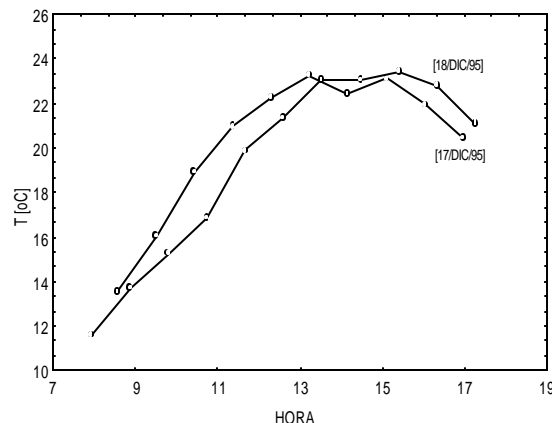


Fig. 6. Perfil de temperatura durante el día en las cámaras de smog. Comparación del experimento 15 y 16.

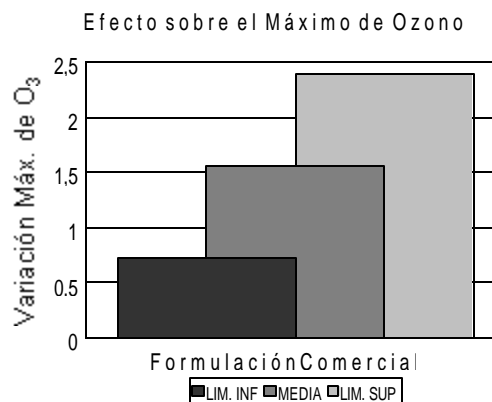


Fig. 7. Formulación con olefinas.

La figura 8 presenta los resultados del segundo experimento correspondiente a las pruebas de 3 formulaciones de Gas Licuado, comercial, 60 (propano) / 40 (propano) y 90 (propano) / 10 (butano) en aire ultracero. El máximo valor (250 ppb de O_3) lo genera la formulación comercial, la cual contiene olefinas y una proporción C3 (propano) / C4 (butano) de aproximadamente 60 (propano) / 40 (butano), posteriormente le sigue la formulación 60 (propano) / 40 (butano) sin olefinas y finalmente, la formulación que presenta la menor influencia en la formación de ozono es la 90 (propano) / 10 (butano) también sin olefinas. Estos experimentos se llevaron a cabo a una relación fija de $\text{HC} / \text{NO}_x = 20$, que en general representa en promedio la relación de la Ciudad de México durante el año.

La figura 9 muestra la variación que se encontró en la concentración inicial de los componentes relacionados con el Gas LP presentes en el aire ambiente matutino durante los días de prueba.

La figura 10 muestra la isopleta de los niveles de ozono que resultaron al construir la gráfica con todos los datos experimentales (concentraciones iniciales de HCNM , NO_x , O_3 formado en cada una de las bolsas en cada día de trabajo) al probar las formulaciones en aire ambiente matutino. En esta gráfica, se resaltan con los círculos los experimentos en las

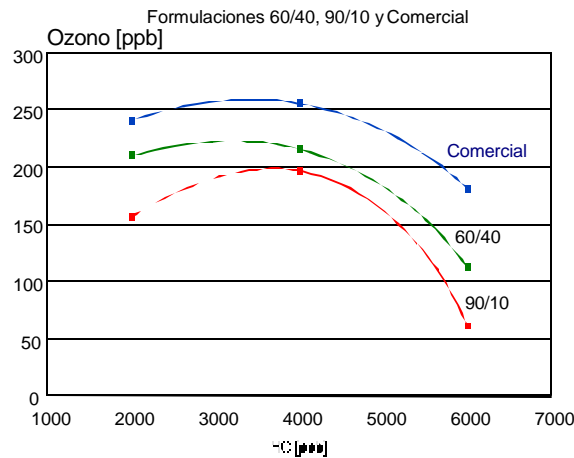


Fig. 8. Reactividad del gas LP en la formación de ozono. Formulas 60/40, 90/10 y comercial.

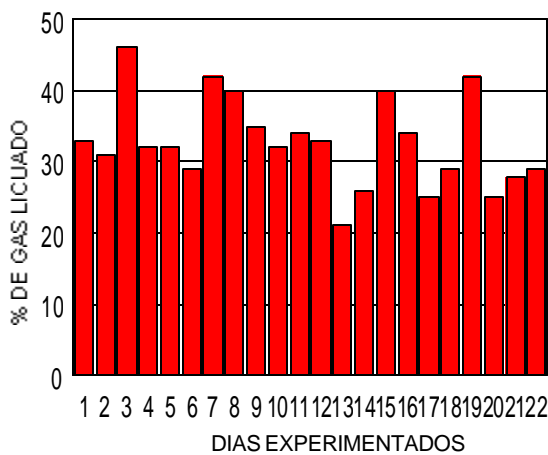


Fig. 9. Porcentaje de componentes de gas licuado en hidrocarburos no metálicos.

bolsas que únicamente contenían aire ambiente recolectado para el experimento del día (sin perturbaciones). Estos puntos permiten situar en la isopleta las concentraciones iniciales de los Hidrocarburos y los NO_x de cada día.

Parte experimental

Diseño de experimentos

El programa experimental fue diseñado con el objetivo principal de obtener la influencia de diferentes formulaciones propano/butano en aire ambiente y evaluar la presencia de compuestos insaturados. Para obtener resultados confiables se realizaron experimentos con repeticiones, cada cámara se llenó con aire ultracero (aire con un contenido de HC < 0.1 ppm, CO₂ < 1.0 ppm, H₂O < 1.0 ppm) o aire ambiente, la selección del experimento en cada cámara se hizo de manera aleatoria.

Para conocer la influencia del Gas LP en la formación de ozono se programaron dos etapas experimentales. La primera consistió en determinar la influencia de seis diferentes formulaciones de gas licuado en la formación de ozono; en dos nive-

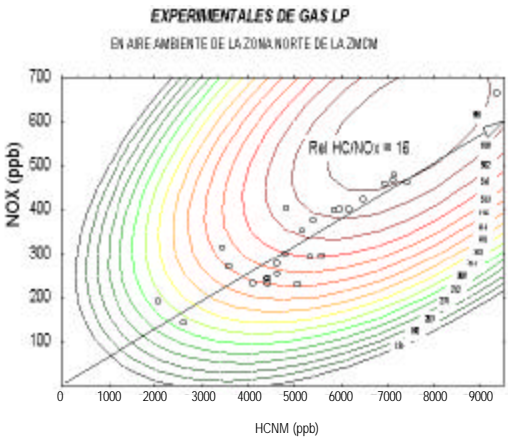


Fig. 10. Isopletas de ozono obtenidas con los datos experimentales de gas LP en aire ambiente de la zona norte de la ZMCM.

les de perturbación (211 ppb C y 422 ppb C), que fueron diluidas tanto en aire ambiente como en aire ultracero. Se efectuaron cinco repeticiones de cada una. La tabla 1, muestra las formulaciones probadas.

La segunda etapa se diseñó para conocer la influencia de tres formulaciones de Gas LP (una comercial y dos mezclas sintéticas) sobre la formación de ozono, a tres concentraciones diferentes (2000, 4000 y 6000 ppb C) en aire ultracero.

Preparación de las mezclas y matriz de experimentos.

Los experimentos se realizaron diariamente, siendo suspendidos únicamente por mal tiempo. El número total de experimentos fueron 208 en 26 días. Cada día se realizaron 8 experimentos (donde cuatro cámaras fueron llenado con aire ambiente de la mañana y otras cuatro cámaras con aire ultracero). A las cámaras se le adicionaban cantidades de HC de diferentes formulaciones en el momento de su llenado.

Las cámaras fueron colocadas sobre redes de cuerda a 1m. de altura sobre una plataforma de triplay. La figura 1 muestra el diagrama de las 9 cámaras, el esquema de muestreo y el sentido en que fueron numeradas. La cámara 9 se llenó con aire ambiente matutino y se utilizó para toma de muestra de hidrocarburos por la mañana y por la tarde (al inicio y al final del experimento). Además, sirvió para la medición de la temperatura interna de las cámaras.

Cada cámara cuenta con dos conexiones de teflón de 0.635 cm que se emplearon para llenar y evacuar el aire cauti-vo. Estas conexiones se colocaron en la parte inferior a la

Tabla 1. Primera etapa. Formulas evaluadas.

Propano (% mol)	Butano (% mol)
0	100
20	80
40	60
60	40
80	20
100	0
Mezcla de gas comercial	

mitad de la bolsa. Se empleó tubería de teflón de 0.635 cm de diámetro exterior para instalar todas las líneas, su longitud fue de 2.75 m para cada una de las bolsas. A una de las conexiones de 0.635 cm se le acopló una conexión en forma de T y a esta se le colocó una septa para adicionar Gas LP y NO_x . Se le añadió una válvula de paso que se utilizó para llenar o vaciar las bolsas. Las líneas de teflón se conectaron a un múltiple fabricado de vidrio con capacidad de 1.85 litros, este se utilizó como colector para llenar o vaciar el aire contenido en las bolsas.

En el llenado, se emplearon dos compresores con diafragma de teflón conectados en paralelo a un múltiple de vidrio. Con este sistema, el volumen de 500 litros en cada una de las nueve bolsas se llenó en 20 min.

Para evacuar las bolsas, se utilizaron cuatro bombas de vacío conectadas en paralelo al múltiple de vidrio, el tiempo de vaciado para las nueve bolsas fue de aproximadamente 1h 20 min. Los experimentos requerían la adición de aire limpio, para lo que se utilizó un cilindro con aire grado ultracero, el cual se conectaba al múltiple de vidrio y se abrían las válvulas de paso respectivas. El tiempo de llenado para cada cámara fue de 4 min 30 s.

La otra conexión de 0.635 cm de cada cámara, se utilizó para conectar al muestreador secuencial mediante tubería de teflón de 0.635 cm de diámetro exterior. El muestreador secuencial a su vez se unió a un múltiple de alimentación fabricado de vidrio con capacidad de 1.85 litros, para por último conectar a éste todos los analizadores.

Los experimentos que se realizaron con aire ambiente sirvieron para conocer la respuesta del máximo de ozono para diferentes formulaciones y concentraciones de precursores de ozono. Las pruebas con aire ultracero tuvieron como objetivo determinar la reactividad de 3 formulaciones de gas licuado.

Conclusiones

1. De todas las formulaciones que se probaron, la formulación comercial de gas licuado fue la única que presentó una influencia definida como promotor de la formación de ozono (Fig. 7). Aunque ésta no muestra ser determinante como los afirmó Blake y Rowland [1], ya que sólo representó en promedio un 2.4% de incremento de ozono (dato libre de las variaciones del sistema experimental). Esta diferencia se debe a que el efecto sobre la formación de ozono no se puede predecir con exactitud si no se cuenta con índices de reactividad determinadas a las condiciones de la Ciudad de México.

2. En las pruebas de reactividad en aire ultracero (Fig. 8) para las formulaciones: comercial (propano-butano con olefinas); y las mezclas sintéticas sin olefinas 60 (propano) / 40 (butano) y 90 (propano) / 10 (butano) se encontró que:

2a. La reactividad de las formulaciones hacia la formación de ozono va en el orden siguiente: comercial (propano-buta-

no con olefinas) > 60 (propano) / 40 (butano) > 90 (propano) / 10 (butano)

2b. Tomando como base la formulación 90 / 10 y a 2000 ppbC de concentración. Las formulaciones 60 / 40 y comercial son 34 % y 53 % más reactivas respectivamente.

2c. Las formulaciones sin olefinas favorecen la formación de ozono a medida que se aumenta la concentración de butano de 10 a 40% en la mezcla.

2d. Las tres formulaciones presentan el punto máximo de formación de ozono, alrededor de 4,000 ppbC y se apreció un efecto de inhibición cuando la concentración es de 6,000 ppbC.

3. Basándose en la figura 9 se concluye que el aire ambiente de los días experimentados presenta una concentración de gas LP en una proporción del 21 al 45 % de las ppbC de hidrocarburos totales no metano. Confirmando que la concentración de gas LP es apreciable en el sitio de la experimentación y concuerda con las afirmaciones de Blake y Rowland [1].

4. La isopleta experimental (Fig. 10) construida con todos los datos obtenidos en cada cámara con y sin adición de gas licuado, permite concluir que en la mayoría de los días en que se realizaron los experimentos (representados por un círculo), la atmósfera se encontraba en una región ligeramente saturada de Hidrocarburos. De manera que dependiendo de las concentraciones iniciales de HC y NO_x del día, si aumentan las emisiones de gas LP, el efecto sobre ozono es poco o en su caso presenta inhibición.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por Pemex-Gas y Petroquímica Básica, Subdirección de Gas Licuado y Petroquímicos Básicos, Gerencia de Programación y Análisis.

Referencias

1. Blake, D.R.; Rowland, S. *Science*, August 18, **1995**, 269, 953-955.
2. Jeffries, H.; Fox, D., Kamens, R. EPA, June, **1975**, 650 / 3-75-011.
3. Jaffe, R. J. J. Air Pollution Control Assoc. **1967**, 17, 460.
4. Kelly, N. A. *Presentation to Air Pollution Control Association*, June, **1980**. Montreal, Quebec, Canadá.
5. Kelly, N. A. *Air Pollution Control Association Specialty Conference*, The Scientific and Technical Issues Facing Post 1987 O₃ Control Strategies; November 17-19, **1987**. Hartford, Connecticut.
6. Gunst R. F.; Kelly N. A. *Technometrics*, August, **1993**, 35, No. 3, 256-267.