

CALIDAD DEL AIRE Y CONTROL DE LAS EMISIONES DE LOS VEHÍCULOS

ARTURO ROMERO SALVADOR *

* Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. Valverde 22, 28004 Madrid.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es un problema que se percibe en la mayor parte del mundo porque modifica el comportamiento de los ecosistemas y afecta a la salud. Cuando se alcanzan en la atmósfera concentraciones elevadas de ciertas sustancias durante suficiente tiempo se producen daños en los seres humanos, las plantas o la vida animal, en los objetos y estructuras fabricadas por el hombre, se observan cambios de temperatura y del clima, o aparecen dificultades para el disfrute de la vida, de los bienes o de otras actividades humanas.

En los episodios de contaminación interviene la fuente que origina la sustancia contaminante, el medio de transporte, las transformaciones físicas y químicas que experimenta y el medio receptor. La fuente es responsable de la naturaleza química del contaminante emitido, del medio en el que se realiza el vertido y del flujo de emisión. Una vez emitida y dependiendo de los mecanismos de transporte, la sustancia (contaminante primario) se desplaza en el medio en que se realizó la emisión. Al mismo tiempo, según sea su reactividad, el contaminante puede transformarse químicamente (formación de contaminantes secundarios) o bien degradarse para dar compuestos inertes. Finalmente, si el contaminante logra escapar de las barreras físicas y químicas, alcanza el medio receptor con el que interacciona y provoca efectos adversos (organismos vivos, ecosistemas o materiales).

Hasta bien entrado el siglo XX, la contaminación del aire para la mayoría de las personas era sinónimo de partículas en suspensión (hollín, humo) y anhídrido sulfuroso. Estos compuestos procedían de los equipos de calefacción doméstica, de una amplia variedad de instalaciones industriales y de las principales plantas de producción de energía. A medida que avanzaba el siglo XX, la preocupación por la contaminación de la atmósfera impulsó el estudio de un mayor número sustancias químicas que se encontraban en fase gas, líquida o sólida y que podían tener efectos negativos en el ambiente. El tremendo incremento del uso de productos derivados del petróleo, particularmente los utilizados por los vehículos con motor de gasolina, introdujo varios contaminantes nuevos. Los óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono e hidrocarburos procedentes de los tubos de escape acaban en la atmósfera de las áreas urbanas provocando un aumento de su concentración y participando en la formación de otras sustancias que también son contaminantes.

Investigadores de California relacionaron, en la década de 1950, la contaminación del aire de la Ciudad de los Ángeles con las emisiones de los tubos de escape de los automóviles. El smog característico de las grandes ciudades es una mezcla de gases, ajenos a los componentes esperados en el aire, que provoca daños en las vías respiratorias.

Mientras que los hidrocarburos y el monóxido de carbono son el resultado de una oxidación incompleta

del combustible que utiliza el vehículo, los óxidos de nitrógeno proceden de la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno del aire en la cámara de combustión en la que se alcanzan valores de temperatura suficientemente elevados para que la velocidad de este proceso de oxidación sea apreciable.

Se instalaron convertidores catalíticos entre el escape del motor, una vez que la energía interna del combustible se ha transformado en energía mecánica, y el silenciador para disminuir la emisión de hidrocarburos y monóxido de carbono. Los primeros convertidores, 1975-1979, permiten poner en contacto los gases de escape con la superficie de un catalizador sólido para favorecer las reacciones de oxidación de hidrocarburos y de monóxido de carbono. Al actuar sobre dos contaminantes, hidrocarburos y monóxido de carbono, se denominan convertidores de actividad binaria o de dos vías y también, por la naturaleza de la reacción, convertidores de oxidación. Con los catalizadores de estos convertidores se lograban conversiones de los contaminantes del 90% gracias a la elevada actividad catalítica de los metales nobles, como platino o paladio, utilizados como fase activa.

El ozono de la troposfera puede producir problemas respiratorios si su concentración sobrepasa determinados valores. Al descubrirse el efecto tan importante que tienen los óxidos de nitrógeno en los mecanismos que conducen a la formación de este contaminante secundario, se pone de manifiesto la necesidad de sustituir los convertidores de dos vías por otros convertidores catalíticos que sean capaces, antes de que los gases emitidos por el tubo de escape alcancen la atmósfera, de transformarlos. Estos nuevos convertidores se denominan de tres vías o de actividad ternaria porque deben transformar en productos inocuos, además de los hidrocarburos y del monóxido de carbono, los óxidos de nitrógeno.

2. CALIDAD DEL AIRE Y EMISIONES DE LOS VEHÍCULOS

La cantidad de contaminante que alcanza el medio receptor es sólo una fracción de la que es emitida, debido a los procesos que tienen lugar durante su transporte. Una vez introducido el contaminante en el medio, se dispersa y se asocia, según su afinidad, a las

distintas fases que lo constituyen; además, como ya se ha mencionado, pueden tener lugar reacciones químicas que lo transforman en otras sustancias diferentes. El ciclo de un contaminante engloba los aspectos relacionados con su origen, comportamiento y destino. Para describir el proceso de contaminación se debe conocer la fuente de emisión, el flujo de emisión, las características del medio receptor y también, los parámetros fisicoquímicos del contaminante y del medio necesarios para establecer la naturaleza del transporte y la velocidad de desplazamiento, la distribución entre fases y la velocidad de las reacciones químicas que ocurren en la fase considerada. Finalmente, también hay que conocer las posibles interacciones de los contaminantes con el medio receptor y analizar los consiguientes impactos ambientales ocasionados.

Por el acto continuo de respirar, los seres humanos, y otros muchos seres vivos, están expuestos tanto a los contaminantes primarios, procedentes directamente de las fuentes de emisión, como a los contaminantes secundarios que se originan por interacción química entre los contaminantes primarios y los componentes normales de la atmósfera. Diferentes estudios epidemiológicos han sugerido que la exposición a las casi 200 sustancias que se han identificado en el aire y se consideran peligrosas para la salud humana, está relacionada con la morbilidad y mortalidad de la población. Como las ciudades son los espacios de mayor concentración humana y en los que se encuentran las principales fuentes permanentes de emisión de contaminantes a la atmósfera, los indicadores de salud ambiental proporcionan datos sobre la calidad ambiental y su impacto en la salud pública.

Los motores de combustión interna utilizados actualmente se dividen en dos grupos: Otto y Diesel. La combustión en estos equipos no es completa y da lugar a la formación de subproductos indeseados tales como hidrocarburos sin quemar y monóxido de carbono. Además, las impurezas del combustible dan lugar a emisiones de otros contaminantes como SO_x, y la reacción del nitrógeno con el oxígeno del aire de combustión da lugar a la formación de NO_x.

Una de las diferencias fundamentales entre los motores Otto y Diesel es el método de introducir el aire y el combustible en el cilindro. Como consecuencia, dos

importantes parámetros de la ingeniería automotriz, la relación aire combustible y la relación de compresión, difieren profundamente en ambos tipos de motores.

En los motores Otto, el aire y el combustible se mezclan antes de introducirlos en el cilindro. La relación aire/combustible es siempre próxima a la estequiométrica, 14,6 en peso. Normalmente esta relación se mide con el parámetro *landa* que se define como la relación entre el aire introducido y el aire requerido para la combustión completa. Si la mezcla es estequiométrica, el valor de *landa* es la unidad. Esta mezcla aire/combustible se introduce en el cilindro para que se produzca la ignición por chispa. La presión en el cilindro antes de la ignición no es suficientemente elevada para que se produzca la autoignición de la mezcla aire/gasolina. Por ello, la máxima relación de compresión en estos motores es alrededor de 10.

Los motores Diesel son muy diferentes a los motores Otto. En ellos, sólo se comprime el aire. Justo antes de que el pistón alcance su posición más elevada, el combustible se pulveriza en el aire comprimido. La cantidad de combustible inyectado depende de la demanda del motor. En consecuencia, y dado que la cantidad de aire en el cilindro es constante, el parámetro *landa* varía mucho más que en los motores Otto, entre 1,1 y 6. En los motores Diesel, la ignición no se induce por chispa; la compresión del aire en el cilindro se traduce en un incremento de temperatura, causando la autoignición del combustible. Además, como la presión máxima en el cilindro no está determinada por las propiedades del combustible sino por las restricciones de los materiales, se puede utilizar una elevada relación de compresión (20-200).

La eficiencia medida mediante la relación entre energía mecánica y energía del combustible es mayor en los motores Diesel que en los motores Otto como consecuencia de la mayor relación de compresión, la mayor relación aire/combustible y la carencia de pérdidas por bombeo.

También la composición de los gases que salen de ambos tipos de motores tiene diferencias significativas. Puede establecerse tres grupos con las sustancias emitidas: compuestos no peligrosos, compuestos peligrosos regulados y compuestos peligrosos no regulados. Los compuestos no peligrosos son O₂, CO₂,

H₂O y N₂. La concentración de oxígeno en los motores Diesel es muy superior (5-15% vol.) a la de los motores Otto (0,2-2 % vol.) como corresponde a las diferencias de operación, valores del parámetro *landa*, mientras que las de CO₂ y H₂O son inferiores. Los compuestos peligrosos regulados comprenden al CO, hidrocarburos, NO_x, partículas y SO_x. Con la denominación hidrocarburos se incluyen desde hidrocarburos de bajo peso molecular (metano, etano, etileno), que son mayoritarios, hasta los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), minoritarios. Las emisiones de monóxido de carbono y de hidrocarburos son mucho menores en los motores Diesel (0,01-0,1 % vol. y 0,005-0,05 % vol) que en los Otto (0,1-6 % vol. 0,5-1 % vol.) debido a que los primeros operan con exceso de aire. También las emisiones de NO_x son menores en los Diesel (0,003-0,06 % vol.) que en los Otto (0,04-0,4% vol.) debido a que estos contaminantes se forman por reacción entre nitrógeno y oxígeno a elevada temperatura (la temperatura de combustión es mayor en los motores Otto). Sin embargo, las emisiones de partículas son mucho más altas en los motores Diesel (20-200 mg/m³) que en los Otto (1-20 mg/m³). Las partículas Diesel se definen (US Environmental Protection Agency) como los compuestos que se retienen al hacer pasar los gases a través de un filtro a una temperatura máxima de 325K. Estas partículas están formadas por un núcleo de hollín (carbono y material inorgánico), hidrocarburos adsorbidos (SOF, fracción orgánica soluble), SO₃, ácido sulfúrico y algo de agua. El SOF contiene hidrocarburos sin quemar (35%), compuestos oxigenados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (20%). Dependiendo de la temperatura de los gases, estas especies están en fase gas (T>775K) o condensadas y adsorbidas en el núcleo de las partículas de hollín (T<775K). Las emisiones de SO_x (SO₂ y SO₃) dependen del contenido de azufre en el combustible. Por ejemplo, la EU establece para este elemento un límite de 0,015 % peso para gasolina y de 0,035 para diesel. Entre los compuestos peligrosos no regulados destacan aldehídos, benceno, tolueno, amoníaco, etc.

Las grandes ciudades disponen de redes de vigilancia y control de la contaminación del aire desde los años sesenta. El Sistema Integral de Vigilancia, Predicción e Información se ha ido adaptando a los cambios legislativos que fijan los valores límite y, en algunos casos, de alerta para los contaminantes. En el R.D. 1073/2002 se regulan varios contaminantes,

dióxido de azufre (SO_2), partículas en suspensión (PM_{10}), óxidos y dióxido de nitrógeno (NO_x , NO_2), monóxido de carbono (CO), benceno (C_6H_6) y plomo (Pb). El R.D. 1796/2003 fija valores objetivo, umbrales de información y de alerta para el ozono y el R.D. 812/2007 incluye arsénico, cadmio, mercurio, níquel e hidrocarburos aromáticos policíclicos. La Directiva 2008/50/CE relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa es la norma que regula la evaluación de la calidad del aire y establece los niveles de los contaminantes que son más relevantes por sus efectos en la salud humana (Ref. 1). Incorpora como nuevo parámetro las partículas $\text{PM}_{2,5}$ (partículas de diámetro inferior a 2,5 micrómetros) que por su tamaño pueden ser más perjudiciales según la Organización Mundial de la Salud.

3. CONTROL DE LAS EMISIONES

Como la legislación establece los valores máximos que pueden alcanzar determinadas sustancias contaminantes procedentes de los automóviles, es necesario tomar medidas para disminuir su concentración antes de que los gases de combustión salgan a la atmósfera.

Las medidas primarias son las destinadas a prevenir la formación de estos contaminantes. Limitando la velocidad se reduce la formación de NO porque disminuye el exceso de oxígeno y la temperatura de combustión. El hidrotreamiento de los combustibles fósiles tiene un efecto favorable en la emisión de óxidos de azufre y muy pequeño en la de NO_x debido a que este último se forma principalmente por un proceso radicalario que involucra el nitrógeno del aire. Un motor Otto que opere a valores elevados de *landa*, por ejemplo 1,3, puede reducir sus emisiones de CO y NO_x hasta un 50% y el consumo de combustible un 15%, aunque la ignición, debido a la dilución del combustible, es el factor que limita el aumento de este parámetro. Para poder operar a mayores relaciones aire/combustible es preciso aumentar la relación de compresión.

Las medidas secundarias están destinadas a tratar las corrientes que contienen los contaminantes que se han formado para limitar su emisión a la atmósfera. Casi todas las medidas de este tipo se basan en procesos catalíticos destinados a transformar los contami-

nantes en productos inocuos. Estos procesos deben adaptarse a los requerimientos del problema a resolver. No pueden provocar una pérdida de carga que dificulte el correcto funcionamiento del motor ni deben ocupar mucho espacio porque el disponible en el vehículo es limitado. Deben tener una elevada actividad para poder transformar los contaminantes que se encuentran en concentraciones muy pequeñas. Tienen que ser selectivos para favorecer las reacciones deseadas frente a las no deseadas. Necesitan mantener durante mucho tiempo su comportamiento evitando su desactivación mecánica, física, térmica y química.

3.1. Convertidores catalíticos

Desde 1975 se ha realizado la depuración de los gases de escape de los motores Otto utilizando procedimientos catalíticos. El reactor catalítico usado para limpiar los gases de escape debe poseer alta estabilidad térmica (temperaturas de 1300 K), buenas propiedades para intercambio de calor, baja pérdida de carga, elevada superficie específica, capacidad para adaptarse a una gran variación de las condiciones de operación (caudal, temperatura, concentración de los componentes, resistencia mecánica y térmica, etc.). Un convertidor que tenga el catalizador depositado en una estructura de panal de abeja combina todas estas propiedades, lo que hace que este sistema sea el preferido por la mayor parte de las compañías, aunque también se han empleado lechos fijos rellenos de partículas de catalizador.

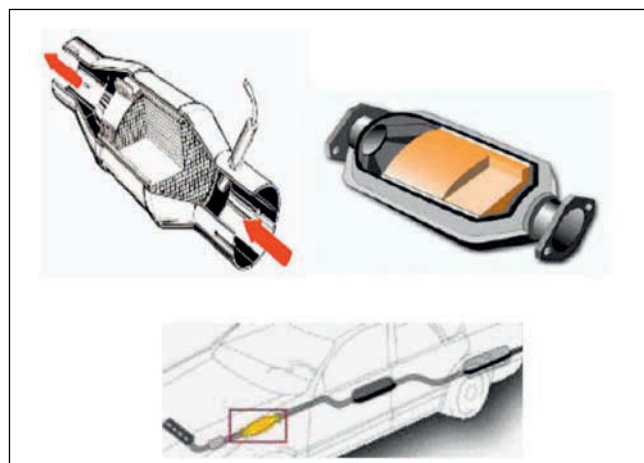


Figura 1. Diagrama del convertidor catalítico de tipo panal de abeja, esquema del soporte en el convertidor y localización en el automóvil.

Con el fin de facilitar el montaje en el automóvil, el sistema monolítico que trata los gases de escape debe colocarse, envuelto con un material flexible para evitar que se rompa, en un alojamiento metálico. Los monolitos pueden ser cerámicos o metálicos. Los metálicos tienen mayor resistencia mecánica y conductividad térmica, pero son más caros que los cerámicos, siendo esta ventaja la que ha determinado su implantación casi universal. En la figura 1 se muestra el sistema empleado para instalar el monolito en el automóvil.

Los automóviles de los años 70 en los que se incorporaron los primeros catalizadores de dos vías tenían emisiones del orden de 50 g/km recorrido de monóxido de carbono, 8 g/km de hidrocarburos y más de 2 g/km de óxidos de nitrógeno. Se caracterizan porque el motor operaba con carburador y los gases de salida tenían exceso de oxígeno para que la atmósfera fuera oxidante y aportara el reactivo necesario para llevar a cabo la transformación de los reductores. Estos convertidores de primera generación resolvían el problema que supone la oxidación de monóxido de carbono e hidrocarburos en muy bajas concentraciones para transformarlos en dióxido de carbono y agua pero era necesario modificarlos para que fueran capaces de reducir los óxidos de nitrógeno.

Una de las primeras formas de abordar el problema de transformar los tres contaminantes fue con un sistema de dos lechos en serie. En el primer lecho, el NOx se reduce catalíticamente para lo que es necesario que los gases de salida del motor sean reductores. En el segundo tiene lugar la transformación de CO y de los hidrocarburos en dióxido de carbono y agua para lo que es necesario incorporar aire a los gases que salen del primer lecho y poder efectuar la reacción de oxidación. La consecuencia es que el motor del automóvil debe operar en condiciones de combustión rica, exceso de combustible sobre el valor estequiométrico, con el fin de disponer del entorno reductor que se requiere en el primer reactor. Este procedimiento tiene varios inconvenientes que lo hacen, conceptualmente, poco competitivo. La necesidad de disponer de una atmósfera reductora a la salida del motor implica un consumo excesivo, e innecesario para el funcionamiento del vehículo, de combustible. Al comenzar el funcionamiento del motor se producen elevadas emisiones de hidrocarburos y dióxido de carbono porque en el segundo lecho, en el que se debe producir su oxi-

dación, no se ha alcanzado la temperatura necesaria para que el catalizador tenga la actividad deseada. En el primer lecho se debe producir la reducción de óxidos de nitrógeno a nitrógeno y agua pero el nitrógeno de los gases de escape puede transformarse, al encontrarse en condiciones reductoras en contacto con un catalizador que es activo para este tipo de reacciones, en amoníaco. Este amoníaco formado en el primer lecho, al atravesar el segundo lecho que opera en condiciones oxidantes y con un catalizador para favorecer reacciones de oxidación, se transforma en NOx.

Otra solución consiste en la oxidación catalítica de CO y de hidrocarburos, pero recirculando los gases de escape para que disminuya la temperatura de combustión y con ello disminuya la emisión de NOx. Ambos métodos estuvieron disponibles para alcanzar los límites que establecían las primeras normativas legales. A partir de 1981 se hacen más estrictos los niveles de emisión lo que impuso la búsqueda y aplicación de procedimientos capaces de cumplirlas. Se inició la implantación y evolución de los denominados catalizadores de tres vías (TWC) cuyo nombre se debe al hecho de que en el reactor se transforman simultáneamente los tres contaminantes regulados. Los actuales vehículos de gasolina equipados con estos convertidores emiten por cada kilómetro recorrido, 0,15 gramos de hidrocarburos, 1,9 gramos de monóxido de carbono y 0,22 gramos de óxidos de nitrógeno. Durante 25 años desde la implantación de estos convertidores se estima que se ha evitado la emisión de 56 millones de toneladas de hidrocarburos, 118 millones de toneladas de NOx y 464.000 millones de toneladas de monóxido de carbono (Ref. 2).

3.2. Convertidores de tres vías

La composición de los gases de los motores Otto depende de muchos parámetros, siendo la relación aire/combustible el más importante:

$$\lambda = \frac{(\text{aire/combustible})_{\text{actual}}}{(\text{aire/combustible})_{\text{estequiométrico}}}$$

Cuando el parámetro lambda es mayor que 1, la combustión es pobre y la atmósfera es oxidante y cuando lambda es menor que 1ª combustión es rica y la

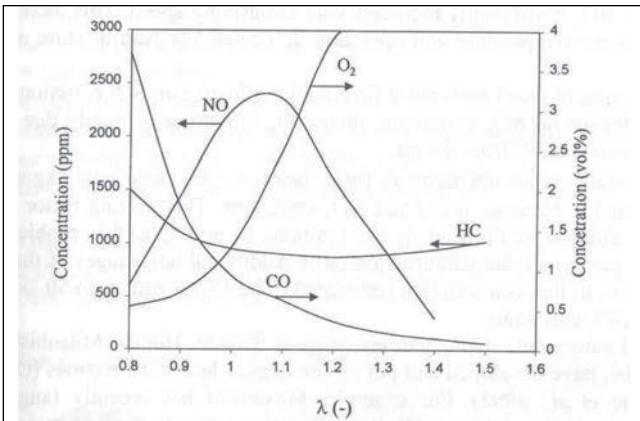


Figura 2. Variación de la concentración de oxígeno, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos con el parámetro lambda.

atmósfera reductora. En la figura 2 se representa la variación de la concentración de los componentes de escape del motor en función del parámetro lambda.

Al aumentar lambda, la concentración de CO y de hidrocarburos disminuye debido a que la combustión mejora cuando aumenta la concentración de oxígeno. Sin embargo, si es demasiado elevada se produce un descenso de la temperatura de combustión que puede provocar un aumento de la concentración de hidrocarburos. Cuando lambda es inferior a la unidad, no hay oxígeno suficiente para lograr la combustión completa por lo que aumenta la emisión de CO y de hidrocarburos. La curva de producción de NO tiene un máximo en la zona próxima a la estequiométrica, lambda 1, debido a que es en esa zona donde se alcanzan los valores más altos de la temperatura de combustión.

Para lograr que la relación aire/combustible se mantenga en valores próximos a la estequiometría se emplea un control electrónico. Esta relación se controla midiendo el contenido de oxígeno de los gases de escape y entonces ajustando la cantidad de combustible inyectado. Sin embargo, dado que el control es mediante un lazo retroalimentado, hay un pequeño tiempo de retardo entre la medida y la acción de actuación sobre el combustible, el sistema está continuamente corrigiendo la mezcla aire/combustible alrededor del punto de control estequiométrico en lugar de mantener la relación aire/combustible deseada. De este modo el catalizador siempre opera en una estrecha ventana de relaciones aire/combustible (lambda 0,99 + -0,06).

Cuando lambda es superior a la unidad se produce una competencia de los reactantes que están en exceso, los oxidantes, por oxidar a los que están en defecto, los reductores. En el otro extremo, lambda inferior a la unidad, son los reductores los que compiten para reducir a los que están en defecto, los oxidantes.

Las reacciones más significativas que tienen lugar entre los componentes de los gases de escape del motor al atravesar el convertidor catalítico se muestran en la figura 3. Se han establecido tres grupos para facilitar el análisis del proceso de transformación de los contaminantes. Uno cuando lambda es mayor que uno y hay oxígeno en el medio. Otro para valores de lambda inferiores a la unidad y los óxidos de nitrógeno son los oxidantes. En el tercero se agrupan las principales reacciones secundarias en las que participan como reactivos sustancias que se han formado a medida que se ha producido la transformación de los contaminantes primarios.

Cuando hay oxígeno en el medio se produce una competencia con los óxidos de nitrógeno por oxidar a los reductores, hidrocarburos, monóxido de carbono y otros que pueden formarse en el proceso. El catalizador, además de ser muy activo para que se produzca la oxidación de los reductores, principal función en estas condiciones, debe favorecer las reacciones en las que los óxidos de nitrógeno son los oxidantes frente a aquellas en las que participa el oxígeno. Una reacción que debe desfavorecer el catalizador es aquella en la que participa el hidrógeno que se forma en condiciones reductoras ya que puede consumir oxígeno necesario para transformar los contaminantes primarios.

REACCIONES MAS SIGNIFICATIVAS	
CONDICIONES OXIDANTES	CONDICIONES REDUCTORAS
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	$HC + NO \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	$NO + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + H_2O$
$HC + O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	$NO + CO \rightarrow \frac{1}{2}N_2 + CO_2$
OTRAS REACCIONES	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
$NO + \frac{5}{2}H_2 \rightarrow NH_3 + H_2O$	$HC + H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2$
$3NO + 2NH_3 \rightarrow \frac{5}{2}N_2 + 3H_2O$	
$2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$	
$2NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	
$2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$	

Figura 3. Reacciones entre los componentes del gas de escape que atraviesa el convertidor catalítico

Con la operación en ausencia de oxígeno se produce la transformación de los óxidos de nitrógeno, principal oxidante en estas condiciones, por reacción con los contaminantes primarios y secundarios reductores. Deben prevalecer las reacciones en las que los oxidantes son los óxidos de nitrógeno en lugar de agua. Las reacciones en las que participa el agua como oxidante producen hidrógeno e incluso monóxido de carbono. El hidrógeno formado mediante estas reacciones es responsable, grupo de reacciones secundarias, de la formación de amoníaco y de óxido de dinitrógeno. El catalizador no debe favorecer ninguna de estas dos reacciones.

Como el convertidor opera de manera cíclica entre condiciones de exceso y defecto de oxígeno debe ser capaz de realizar las transformaciones anteriores como si fuera un proceso de "alimentación estequiométrica" para lo cual es necesario que la frecuencia de oscilación entre los extremos sea elevada y que el catalizador tenga capacidad de amortiguación.

Un convertidor catalítico consta de un soporte cerámico, normalmente cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot$

5SiO_2), cuya geometría es de panal de abeja. Este soporte está recubierto de una capa (washcoat) de alúmina y una solución sólida de óxido de cerio y circonio que actúa como soporte catalítico de la fase activa. Esta fase está formada por metales nobles como platino, rodio, paladio y una serie de elementos como bario, lantano, níquel, etc. Básicamente, el comportamiento de estos catalizadores se debe a los metales nobles y a los demás elementos que funcionan como estabilizadores estructurales, trampas para contaminantes, etc. (Ref. 3). La formulación específica de un convertidor catalítico se mantiene en secreto o protegida por patentes. En la figura 4 se muestra los principales componentes de un monolito de tres vías.

La primera generación de catalizadores de tres vías estaba compuesta por Pt y Rh. Los catalizadores basados en Pt y Rh son muy activos y efectivos para la transformación de los contaminantes cuando operan con valores de lambda próximos a la unidad. Desviaciones de la estequiometría tienen como consecuencia un descenso de la conversión de los contaminantes. Platino y paladio son los catalizadores más activos para la oxidación de CO y de los hidrocar-

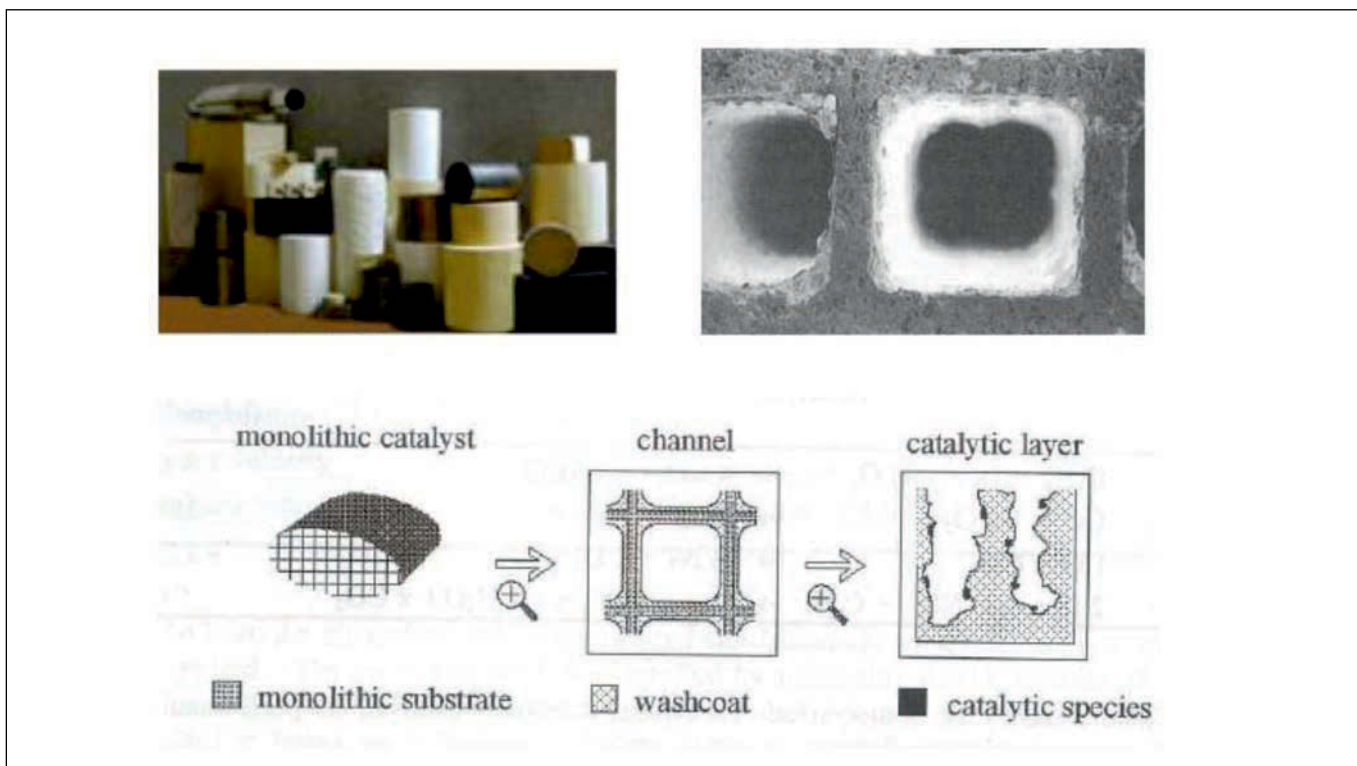


Figura 4. Monolito de tres vías. Configuraciones. Canal con la pared del soporte y la capa (washcoat). Especies catalíticas sobre el washcoat

buros, pero son menos activos para la reducción de NOx. El rodio actúa principalmente como catalizador en la reducción de NOx.

Actualmente, los catalizadores de tres vías contienen tres metales nobles en los que se ha sustituido la mayor parte del Pt por Pd. Estos catalizadores tienen una mayor carga de metales nobles, habitualmente entre 2 y 5,5 g/litro de volumen de catalizador, y una relación másica de Pt:Pd:Rh de alrededor de 0-1:8-16:1. El Pd, que es el menos activo de los tres metales nobles, se introduce a mediados de los 90 debido a la colocación del convertidor catalítico más cerca del lugar donde se produce la emisión de gases del motor para que la temperatura de operación sea mayor y se logre un calentamiento más rápido. De esta forma se logra aumentar la velocidad de reacción y compensar la menor actividad del catalizador.

También se han desarrollado catalizadores que sólo usan Pd pero contienen mayores cargas de metal noble, en el intervalo de 1,8-10,6 g/litro de volumen de catalizador. Estos catalizadores se utilizan principalmente cuando el convertidor se coloca cerca de la salida de los gases del motor. El catalizador más habitual está basado en Pt y Pd; cuando se coloca cerca de la salida de los gases de combustión pueden lograrse resultados similares con una menor carga de metal noble.

Con la incorporación de elementos tales como Ni, Ce, La, Ba, Zr, Fe y Si a la alúmina que sirve de soporte a los metales nobles se pretende aumentar la actividad del catalizador, la estabilidad del soporte, la inhibición de la sinterización de los metales nobles y en general, resolver la gran variedad de problemas que se observan en la operación de los convertidores. Las principales reacciones involucradas en este proceso son la oxidación de CO y de hidrocarburos y la reducción de NOx. Teniendo en cuenta que estas reacciones de oxidación y de reducción se realizan de forma simultánea, para obtener altas conversiones de los contaminantes es necesario mantener la relación entre combustibles y oxígeno que establece la estequiometría mediante los sensores de oxígeno que controlan el contenido de este gas en las zonas próximas al catalizador. Necesariamente se produce una oscilación, inherente al procedimiento sobre el valor teórico del oxígeno en la mezcla de reacción, que se

minimiza por la presencia de la solución sólida de CeO₂-ZrO₂. Una función de este sistema es aportar oxígeno de su propia red cristalina, cuando la combustión es rica, exceso de combustible, y la corriente de gases de escape se queda en defecto de oxígeno. Al cambiar las condiciones y pasar a una combustión pobre, exceso de oxígeno, se produce la reoxidación del sistema. Este efecto permite aumentar la ventana de relaciones aire/combustible en que el catalizador es eficaz siempre que los procesos de reducción/reoxidación tengan lugar con suficiente rapidez para que la composición del sólido se ajuste a la presión parcial de oxígeno en la atmósfera. La consecuencia es que la amplitud de las oscilaciones disminuye, y por tanto, el efecto producido es el de una amortiguación en las oscilaciones de la presión de O₂ en el flujo circulante.

El óxido de cerio es uno de los principales aditivos en la formulación de catalizadores de tres vías. Además de su actividad para amortiguar las variaciones que se producen en la composición de oxígeno de la mezcla de gases de escape, el óxido de cerio tiene otros efectos como prevenir la sinterización de la alúmina soporte o inhibir la reacción del rodio con la alúmina evitando la pérdida de actividad de este metal noble. Para mejorar el comportamiento del óxido de cerio se están desarrollando óxidos mixtos basados en el cerio que incluyen cationes de lantano, bario, circonio y silicio, cuya función principal es mejorar la estabilidad de la alúmina que se emplea como soporte.

Tratando de maximizar el comportamiento de estos sistemas catalíticos, los modernos catalizadores de automóviles disponen los metales activos en diferentes capas sobre el material cerámico que constituye el monolito. Esta forma de configurar el catalizador permite separar espacialmente las reacciones de oxidación y de reducción. Una capa más externa es la encargada de la reducción de NOx y está compuesta de Pd/Rh o solamente Pd asociado a promotores soportados en alúmina, mientras que una capa más interna es la responsable de la oxidación de los hidrocarburos y del monóxido de carbono y está compuesta de Pd o Pd/Pt soportado en una solución sólida CeO₂/ZrO₂.

Gran parte de las legislaciones referentes a las emisiones de automóviles incluyen la verificación periódica del cumplimiento de los niveles de emisión establecidos para los motores de la flota circulante. La

creciente preocupación por conseguir una elevada calidad del aire en las grandes ciudades implica el correcto funcionamiento del catalizador durante elevados periodos de tiempo.

El envejecimiento o desactivación es un fenómeno inherente a todos los catalizadores utilizados en procesos químicos. En el caso de los catalizadores de automóviles, la pérdida de actividad es un proceso complejo en el que están involucradas varias modalidades básicas de desactivación, siendo estas de naturaleza química, térmica y mecánica.

La temperatura es una variable de operación que tiene una gran influencia en la desactivación por la variedad de fenómenos adversos que provoca sobre el material catalítico. La exposición a temperaturas demasiado elevadas como consecuencia del mal funcionamiento de los motores puede ocasionar una serie de alteraciones de varios componentes de los catalizadores, alúmina, metales preciosos, óxidos metálicos y la cordierita del monolito. Las alúminas de transición se deshidratan a partir de 850°C y sufren una serie de transformaciones de fase según la secuencia, gamma, delta, omega, alfa. Estas transformaciones llevan aparejada la modificación de la estructura porosa y una pérdida de superficie específica. Por ejemplo, la transformación de gamma alúmina en delta alúmina supone un descenso del área de 150 a 50 m²/g. Estos cambios de superficie específica pueden ocasionar la separación de los componentes del catalizador y, también, el “encapsulamiento” de los materiales activos. Tratando de disminuir la velocidad de estas transformaciones térmicas se añaden determinados elementos en la formulación de los catalizadores comerciales. Uno de los más utilizados es lantano que retarda la sinterización de la alúmina. También se considera que el cerio actúa como agente estabilizador de la alúmina porque disminuye la velocidad de sinterización cuando se somete a altas temperaturas durante tiempos cortos.

Otro resultado de la exposición del catalizador a altas temperaturas es el crecimiento de los cristales de CeO₂-ZrO₂, empleado principalmente para amortiguar las oscilaciones de la concentración de oxígeno en la fase gas, que da lugar a un descenso del área específica de este material. El resultado de este crecimiento de los cristales no es la modificación de la capacidad de retener oxígeno por el sistema sino el desplazamiento o encapsulación de los metales nobles. Al exponer el

catalizador a altas temperaturas se favorece una serie de reacciones indeseables entre los elementos constituyentes de los convertidores catalíticos. Por ejemplo, el Ni que se añade en ocasiones para retener azufre cuando se utilizan combustibles de alto contenido en azufre, reacciona con alúmina formando aluminato de níquel. El propio CeO₂, cuando se expone a altas temperaturas en atmósfera reductora, puede formar también un aluminato de cerio, el cual es incapaz de almacenar O₂. Otro ejemplo es la posibilidad de que los metales nobles, Pt, Pd y Rh, formen enlaces. En algunas formulaciones el Rh se deposita sobre ZrO₂ antes de incorporar la alúmina para minimizar este efecto. Se han descrito formulaciones recientes de Pt que contienen aditivos capaces de resolver este problema de los enlaces.

Determinados efectos de la temperatura sobre el catalizador son el resultado de su acción potenciada por otra u otras variables del sistema. El vapor de agua, producto formado en el motor como consecuencia de la oxidación del combustible, promueve, cuando la temperatura es elevada, el crecimiento de los cristales de los metales nobles y, en consecuencia, se produce una pérdida de área activa que modifica el comportamiento del catalizador. El Pd es más resistente a la sinterización que el Pt. La adición de Ce y La a estos sistemas también contribuye a un descenso de la velocidad de sinterización de los metales responsables de la actividad del catalizador. Estos elementos no alteran el mecanismo de este proceso sino que reducen su velocidad. Probablemente estos elementos de tierras raras inhiben la difusión superficial de los agregados metálicos en los dominios en los que se encuentran localizados. Una exposición a altas temperaturas, en condiciones oxidantes, puede ocasionar la oxidación de Rh en los sistemas Pt/Rh o Pd/Rh con la formación de Rh₂O₃. Este óxido se incorpora a la red cristalina de la alúmina dando lugar a un aumento de la relación Pt/Rh que puede pasar de 3,5 a 12, disminuyendo drásticamente la actividad relativa de las reacciones que permiten transformar los NO_x en productos inoos. Esta posibilidad hace que se busquen otros soportes menos reactivos que la alúmina, como SiO₂, ZrO₂ y TiO₂, pero tienen que mantener una estabilidad térmica similar.

Algunos compuestos presentes en pequeñas cantidades en el combustible o en el aceite del motor inter-

accionan con el catalizador modificando su comportamiento para llevar a cabo las reacciones de transformación de los contaminantes a la velocidad apropiada. La forma de actuación de las sustancias responsables de este tipo de desactivación es compleja pero su conocimiento permite tomar medidas para reducir su efecto negativo. Del mismo modo que el análisis realizado anteriormente sobre el efecto de la temperatura permitió justificar la incorporación de varios componentes en la formulación del catalizador, el análisis de este tipo de desactivación debida a compuestos "extraños" al combustible servirá para justificar el comportamiento y la presencia de componentes en el catalizador.

Las gasolinas comerciales contienen compuestos organosulfurados en concentraciones del orden de cientos de ppm. Durante la combustión, estos compuestos se convierten en dióxido y trióxido de azufre que pueden reaccionar con los centros activos o con el soporte haciendo que el catalizador sea menos activo o completamente inactivo. Es conocida la sensibilidad de los metales nobles al envenenamiento por compuestos de azufre. El descenso de conversión debido al azufre depende del contaminante a transformar, es mayor para el NO_x que para el CO y los HC, y del metal activo del catalizador, es más relevante en el caso de los catalizadores de Pt y Pd que en los de Rh.

El SO₃ formado puede ser quimiadsorbido en la superficie de la gamma-alúmina formando un sulfato de aluminio que altera el área superficial de la alúmina. También puede interactuar con el óxido de cerio o de las diferentes tierras raras que forman parte del catalizador dando como resultado, dependiendo de la temperatura, su retención o liberación. En atmósfera oxidante el azufre se une a la alúmina para formar sulfatos y cuando cambia a condiciones reductoras se transforma en otras especies químicas de azufre. Una forma de resolver el problema ha sido el empleo de aditivos que retienen el azufre en forma de sulfuro estable para que no se oxide a sulfato cuando la atmósfera es oxidante. Algunos fabricantes de catalizadores han empleado Ni con este fin pero su incorporación a los catalizadores no se ha generalizado porque se forman carbonatos de níquel que se desprenden del sólido dando lugar a una pérdida mecánica de este metal pesado. Otra opción para este fin es el empleo de ferritas de metales divalentes (Me₂Fe₂O₄), óxido de germanio o de manganeso.

Junto al azufre, fósforo, zinc y calcio son los principales venenos de los convertidores catalíticos. La presencia de fósforo y de zinc se debe a los aditivos del aceite usado para reducir el desgaste del motor y la oxidación del aceite. El calcio procede de un aditivo cuya función es actuar como detergente. Estos tres elementos se depositan sobre el material catalítico y van bloqueando o modificando la actuación del catalizador con la consiguiente desactivación y descenso de su vida útil. Cuando se analiza la composición de un catalizador que se ha usado durante mucho tiempo se observa que la capa más superficial tiene un elevado contenido de fósforo, zinc y calcio, lo que pone de manifiesto la desactivación que originan los aditivos del lubricante.

A pesar de que los catalizadores de tres vías han aportado una solución para reducir las emisiones de los motores Otto, todavía tienen algunas limitaciones. Como los componentes activos de estos catalizadores son fundamentalmente Pd, Pt y Rh, el coste y la disponibilidad de estos metales preciosos constituyen un aspecto fundamental para generalizar su empleo. Actualmente los catalizadores de los automóviles consumen alrededor del 40% del Pt y el 90% del Rh pro-

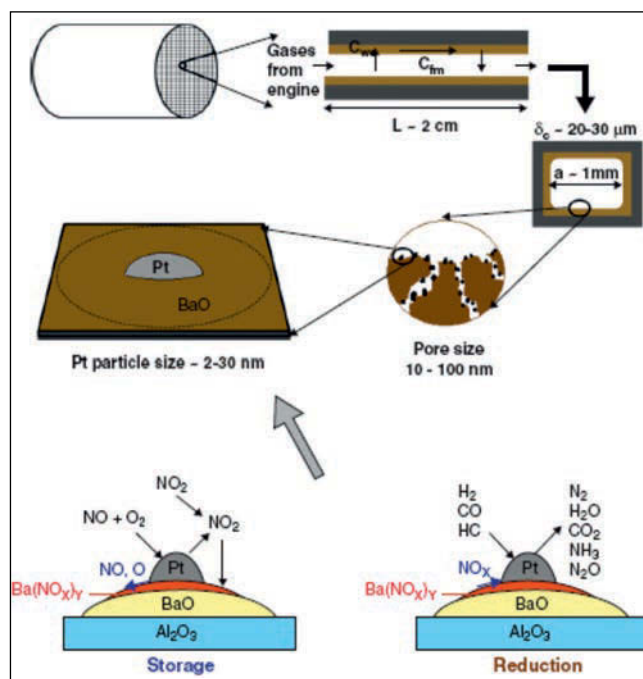


Figura 5. Sistema de tratamiento de óxidos de nitrógeno mediante captura, almacenamiento y reducción. (Tomado de M. P. Harold, Current Opinion in Chemical Engineering, 2012, 1. 303-311)

ducido en el mundo. El crecimiento de los mercados del automóvil hace que aumente la demanda y en consecuencia su precio. Además de la posible escasez y elevado precio, el uso de metales nobles como componentes fundamentales de los convertidores catalíticos tiene otros problemas. Cuando la mezcla aire/combustible es rica (especialmente en el momento de arranque del motor o aceleraciones fuertes), el azufre del combustible se transforma en H_2S . Si el entorno de la alimentación contiene oxígeno, en el extremo pobre, el azufre se oxida a SO_3 que forma H_2SO_4 . Estos compuestos son indeseables porque, además de desactivar el catalizador, contribuyen a la emisión de partículas. La mejor solución a este problema es una medida primaria, la hidrodesulfuración de la gasolina. Los convertidores catalíticos generan y emiten gases que contienen óxido de dinitrógeno, importante gas de efecto invernadero. Durante el funcionamiento del catalizador hay momentos en los que la temperatura alcanza valores favorables para la formación, en cantidades significativas, de óxido de dinitrógeno y, al no participar este compuesto en otras reacciones, se produce su emisión a la atmósfera.

Una solución que puede resolver muchos de los problemas inherentes a los convertidores de tres vías es sustituir el sistema de funcionamiento cíclico por otro, conceptualmente diferente, que utilice dióxido de nitrógeno como oxidante de los reductores en exceso de oxígeno (Ref. 4). Este sistema, mostrado en la figura 5, se basa en una serie de actuaciones del sistema catalítico: almacenamiento de los óxidos de nitrógeno en un óxido alcalino, oxidación a NO_2 catalizada por Pt y almacenamiento en forma de nitrato, reducción de los nitratos almacenados con H_2 , CO o hidrocarburos ligeros con la consiguiente regeneración de los óxidos y liberación de N_2 .

3.3. Convertidores para motores Diesel

Los motores Diesel —utilizados en vehículos pesados para el transporte colectivo y de mercancías, y que se han extendido también, en algunos países, a los vehículos ligeros— tienen características específicas que condicionan sus emisiones. Utilizan combustibles de alto peso molecular (hidrocarburos con un número de carbonos entre 9 y 20) cuyo contenido en azufre puede ser elevado. Operan en condiciones pobres, es

decir, con exceso de oxígeno, alcanzando una temperatura de los gases de escape del motor en torno a $300^\circ C$. Estas características hacen que el perfil de sus emisiones presente diferencias significativas con respecto a las emisiones procedentes de los motores Otto. Los siguientes valores son representativos de las emisiones de motores Otto frente a las emisiones de motores Diesel: CO % vol. 0,1-6 frente a 0,01-0,1. HC % vol. 0,5-1 frente a 0,005-0,05. NO_x % vol. 0,04-0,4 frente a 0,003-0,06. Partículas mg/m^3 . 1-10 frente a 20-200.

Aunque los niveles de emisión de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno de los motores Diesel son inferiores a los de los motores Otto, las emisiones de partículas y de óxidos de azufre son más elevadas en los primeros que en los segundos. No es necesario reducir los niveles de monóxido de carbono ni de hidrocarburos para cumplir con los valores establecidos para los motores Otto, pero sí con los óxidos de nitrógeno. Aunque las emisiones del motor son menores en los Diesel que en los Otto, las de estos últimos se transforman mediante el convertidor catalítico y alcanzan niveles inferiores a los que se encuentran en los gases de escape del motor Diesel. Del mismo modo que la percepción de los problemas derivados de las emisiones de motores Otto desencadenó la implantación de límites legales —para monóxido de carbono e hidrocarburos inquemados primero y de óxidos de nitrógeno después— y condujo al desarrollo y uso de catalizadores de tres vías, las emisiones de partículas de los motores Diesel deben controlarse para limitar los daños que ocasiona a la salud humana y al ecosistema.

Las partículas se acumulan en los alveolos pulmonares y causan fibrosis pulmonar. Como el material particulado procedente de las emisiones de los motores Diesel contiene compuestos orgánicos adsorbidos, entre ellos hidrocarburos aromáticos policíclicos, puede ejercer una gran variedad de efectos negativos sobre la salud. La exposición a este contaminante se asocia con el aumento del cáncer de pulmón.

El material particulado que emiten estos motores está constituido por pequeñas unidades “esféricas”, compuestas básicamente de carbono con un diámetro entre 10 y 80 nm., que se agregan formando partículas secundarias con diámetros aerodinámicos entre 100 y

300 nm. Los agregados se forman por la condensación de hidrocarburos procedentes de la combustión incompleta del gasoil o del lubricante y sobre ellos se adsorben los sulfatos, ácido sulfúrico y agua. Este proceso comienza en la cámara de combustión y continúa hasta la salida a la atmósfera. El conglomerado final resultante tiene una composición media en peso de: 70% de carbono, 20% de oxígeno, 3% de azufre, 1,5% de hidrógeno y menos de 1% de nitrógeno. Para facilitar la descripción del comportamiento químico del material particulado se suelen separar dos fracciones. Una fracción insoluble, compuesta básicamente de carbono y sulfatos; y una fracción orgánica soluble (SOF), compuesta por combustible/lubricante sin quemar o parcialmente quemado. Esta última fracción puede suponer los 2/3 del peso total del material.

Las medidas secundarias para reducir las emisiones de partículas se basan en la diferente reactividad de sus componentes. La fracción carbón no puede oxidarse directamente en el convertidor porque está muy diluida, la velocidad de reacción es pequeña y el tiempo de residencia es muy corto. Esta fracción de carbón puede retenerse al hacer pasar los gases por filtros apropiados y, una vez retenido, oxidarlo con o sin catalizadores, para regenerar el filtro de modo continuo o periódico.

Se denominan trampas de partículas, en la figura 6 se muestra un esquema de su funcionamiento, a los sistemas destinados a eliminar las partículas de los gases de escape de los motores Diesel. Para que las trampas cumplan su misión es necesario que la pérdida de carga sea pequeña y a la vez tengan una elevada eficiencia en la retención de partículas, además de la estabilidad térmica que requiere la exposición a las elevadas temperaturas que necesita la reacción de oxidación del carbón (Ref. 5). La necesidad de disponer de una elevada superficie de filtración hace necesario que los gases contaminados atraviesen las paredes de los canales del monolito, objetivo que se logra diseñando la entrada y la salida de estas unidades para este fin. Por un canal se produce la entrada de gases a depurar y por los contiguos se produce la salida de los gases filtrados. Un problema que limita el tiempo de operación de las trampas de partículas es el aumento de la pérdida de carga ocasionada por la creciente capa de partículas retenida en las paredes. Cuando la

pérdida de carga supera un determinado valor se efectúa la regeneración del filtro oxidando las partículas de carbón retenidas. Como la temperatura que debe alcanzarse para quemar las partículas es elevada, es necesario calentar los gases de escape durante el proceso de regeneración intermitente.

Puede realizarse la regeneración continua de la trampa si la oxidación se realiza a medida que se va depositando el carbón sobre la pared de los canales del monolito. Este objetivo se consigue si el oxidante es NO_2 , en lugar de oxígeno, para lo cual es necesario oxidar el NO a NO_2 con un catalizador apropiado. El correcto funcionamiento de este modo de efectuar la regeneración depende del contenido de azufre en el combustible. Para realizar estas transformaciones se emplea un catalizador que también es activo para oxidar el SO_2 a SO_3 , que se transforma en sulfatos y van obstruyendo los poros del filtro hasta inutilizarlo.

El otro componente orgánico del material particulado, SOF, se puede oxidar por procedimientos catalíticos "convencionales". Gran parte de los hidrocarburos que constituyen el SOF están en fase gas a la temperatura de los canales del monolito y puede quemarse sin necesidad de filtrarlos y concentrarlos en las paredes. Pueden usarse monolitos de oxidación con un flujo similar al empleado en los motores Otto pero

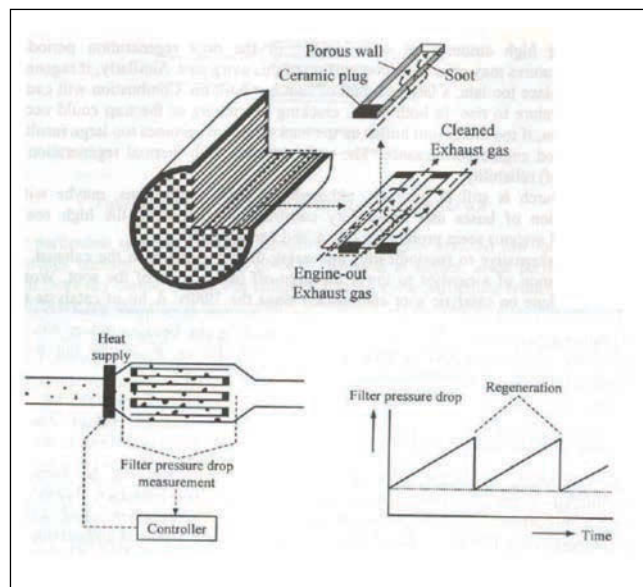


Figura 6. Esquema del sistema empleado para retener partículas de los gases de emisión de los motores Diesel. Flujo lateral. Eliminación de partículas.

operando a mayor temperatura. Esta solución es válida cuando la fracción de carbón en las partículas es pequeña y bajo el contenido de azufre para evitar su oxidación y retención como sulfato.

La otra diferencia fundamental con los convertidores de tres vías es el procedimiento para transformar los óxidos de nitrógeno. Los gases de escape de los motores Diesel contienen exceso de oxígeno, atmósfera oxidante, por lo que debe emplearse un catalizador que sea capaz de descomponerlos en sus constituyentes, nitrógeno y oxígeno, o que sea capaz de llevar a cabo una reducción selectiva mediante un reactivo apropiado para que no se consuma con el oxígeno que contienen estos gases. La reducción de las emisiones de óxidos de nitrógeno causadas por los escapes de los motores Diesel se realiza mediante un proceso de reducción catalítica selectiva (SCR) que utiliza urea como reductor. La forma de incorporar este reactivo a los gases a tratar es en forma de una disolución de urea de elevada pureza en agua desmineralizada (disolución al 32,5%).

4. CONCLUSIÓN

Desde la aparición del motor en el transporte han ido surgiendo una serie de problemas y exigencias que ha sido necesario superar. Los dos condicionantes más importantes en las últimas décadas son la contaminación y el consumo. A medida que las emisiones industriales fueron disminuyendo por la implantación de tecnologías menos contaminantes y por el desplazamiento de las plantas industriales fuera de los núcleos urbanos, los automóviles se han convertido en la principal fuente emisora de contaminantes en las ciudades.

Aunque los primeros convertidores catalíticos se comenzaron a patentar a principios de los años 50, tropezaron con una dificultad insalvable, el envenena-

miento por el plomo que formaba parte de las gasolinas. Fue necesario esperar a la sustitución del plomo para que aparecieran, 20 años más tarde, los primeros sistemas efectivos para reducir la emisión de gases contaminantes en los tubos de escape de los motores de gasolina.

El convertidor de los vehículos es un reactor catalítico compacto que debe iniciar y finalizar su operación varias veces al día, que debe tratar caudales y composiciones de alimentación muy diferentes, además de cambiar en periodos muy cortos, que tiene tiempos de contacto variables entre un segundo y milisegundos, que debe operar desde la temperatura ambiente hasta varios cientos de grados, que debe alcanzar conversiones del 99% para los principales contaminantes y que debe mantener su comportamiento durante miles de horas de operación, aunque la realicen distintas personas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 21 de mayo de 2008 relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa. Diario Oficial de la Unión Europea 11/6/2008. L152/1-44.
2. "Engelhard Scientists Awarded Walter Ahlstrom Prize for Invention of Catalytic Converter Technology". Business Wire. November 15, 2001. Accessed November 15, 2008.
3. Burch, R. "Knowledge and know-how in emission control for mobile applications". *Catalysis Reviews*, 2004, 46, 271-334.
4. Harold, M. P. "NO_x storage and reduction in lean burn vehicle emission control: a catalytic engineer's playground". *Current Opinon in Chemical Engineering*, 2012, 1, 303-311
5. "Environmental Catalysis". Janssen, F.J.J.G. y van Santen, R. A. Imperial College Press. Londres 1999.