

1. ANTECEDENTES TEÓRICOS

El convertidor catalítico hoy en día constituye la alternativa más difundida en el control de emisiones vehiculares provenientes de motores de ciclo Otto. La evolución de estos equipos partió cerca de los años 70 en los Estados Unidos con la introducción de los convertidores catalíticos oxidantes o de dos vías, que oxidan el monóxido de carbono (CO) y los hidrocarburos totales (HCT), usando como metales preciosos Platino y/o Paladio. En etapas posteriores aparecieron sistemas denominados TWC+Ox¹ y finalmente el actual TWC (Convertidores catalíticos de tres vías), que agrega además de la oxidación de CO y HC, la reducción de los óxidos de nitrógeno (NOx) por acción del Paladio y/o Platino con el Rodio.

Dentro de los convertidores catalíticos de tres vías se ha verificado la siguiente evolución:

En un principio se desarrollaron convertidores catalíticos de tres vías con inyección de oxígeno, que reducen los NOx en un bloque previo al que permite la oxidación tanto del CO como los HC, existiendo entre éstos una inyección de aire para mejorar el proceso de oxidación. En la figura 1 puede observarse un esquema de esta configuración. Estudios posteriores encontraron que ambas reacciones podían ocurrir en forma simultánea bajo la restricción de tener una mezcla de aire/combustible en una vecindad del valor estequiométrico; nacieron entonces los TWC que, con la ayuda de la sonda lambda, realizan tanto la oxidación como la reducción en forma simultánea en un solo bloque o sustrato.

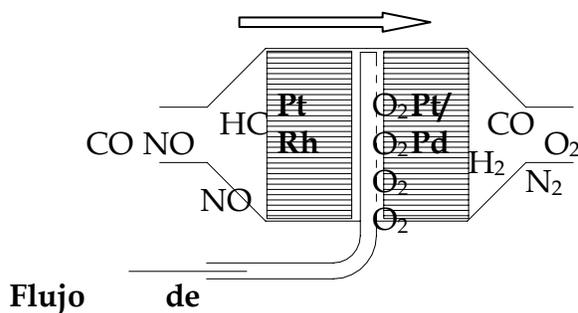


Figura 1. Esquema de un convertidor catalítico de tres vías con inyección de oxígeno.

¹ TWC+Ox: Three Way Catalysts + Oxygen Injection. Convertidores catalíticos de tres vías con inyección de Oxígeno.

Descripción general del Convertidor Catalítico (C.C.).

Componentes de un Convertidor Catalítico.

Las reacciones de oxidación/reducción en un TWC ocurren simultáneamente, considerando la configuración que se muestra en la Figura 2. Existen configuraciones de TWC de dos bloques tanto oxidantes como reductores, pudiendo ser confundidos con la tecnología anterior, TWC+Ox, en que el primer bloque reduce y el segundo oxida.

Componentes :

1 : Carcaza

2 : Substrato(s)

3 : Aislante

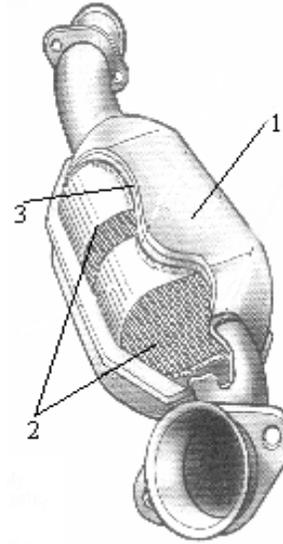


Figura 2 Esquema de un convertidor catalítico con sustrato de cerámica tipo monolito

A continuación se describe cada una de las partes de un convertidor catalítico.

Substrato:

La función del sustrato es proporcionar la mayor superficie de contacto posible con los gases de escape, con el fin de permitir la oxidación/reducción en la mayor cantidad de puntos posible. Para ello posee una configuración consistente en un cuerpo con una serie de cavidades paralelas de tamaño aproximado de 0,15 mm por lado, llamado *monolito*, el que suele ser ovalado y posee una densidad de celdas aproximada entre 200 y 500 celdas/in², siendo un valor aceptable igual a 400 [celdas/in²] para lograr eficiencias de conversión por sobre el 80%².

Existen sustratos de cerámica y metálicos, siendo los primeros los mayoritariamente usados y presentes en el mercado nacional. El material cerámico está compuesto de *cordierita* (Mg, O, Al, Si), cuya temperatura de fusión es de 1400°C y cumple con poseer una rigidez térmica y mecánica alta, además de ser lo suficientemente inmune

² Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

al choque térmico y resistir altas temperaturas³, requisitos básicos en el diseño de C.C.

Otro diseño de convertidores catalíticos utiliza un lecho de pequeñas esferas cerámicas de aproximadamente 3 mm de diámetro, con el fin de maximizar la superficie de contacto con el flujo de gases de escape. En este caso, el flujo de gases es turbulento, lo que resulta en una tasa de transferencia de masa alta, a diferencia de la configuración de monolito, en que el flujo es laminar.

Portador "Washcoat":

Sobre el cuerpo definido anteriormente se instala una capa de otro material llamado *Washcoat* mediante un proceso que se realiza de 400 a 500°C. Este recubrimiento es de un material inorgánico (normalmente Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, zeolita, o cristales de silicato de alúmina) de estructura porosa sobre el cual se depositan los componentes activos por precipitación electrolítica. Estos se adhieren al substrato al sumergir este cuerpo en una solución que contiene tanto al portador como a los componentes activos. Su espesor llega a ser aproximadamente de 10 µm a 150 µm.

El portador cumple con las siguientes funciones⁴:

- Sirve como medio de conducción del calor de los gases de escapes a la fase activa catalizadora. Por ello, es fundamental que posea un coeficiente de transferencia de calor alto, sobre todo para la obtención de un buen *light-off*.⁵
- Proporciona una superficie interna alta, beneficiosa para una distribución homogénea de los metales nobles, por ser de estructura porosa. Incrementa la superficie del monolito en más de 5000 veces, llegando a alcanzar aproximadamente 20.000 m²/litro.
- Las altas temperaturas de los gases de escape obligan al recubrimiento a ser capaz de mantener su superficie original, por lo que además proporciona al substrato una mayor resistencia a la temperatura.
- Aumenta la capacidad de almacenamiento de oxígeno, influyendo esencialmente en la conversión de NOx.

Componentes Activos:

Los metales nobles son los encargados de acelerar las reacciones de oxidación/reducción, que no podrían llevarse a cabo a no ser por la presencia de éstos. En los TWC se puede encontrar Rodio y Platino, además de algunos casos en que se utiliza Paladio, V₂ O₅ ó Níquel. En los CCO⁶ en cambio, se encuentra sólo Platino y Paladio.

La carga total de Platino y Rodio representa un parámetro esencial en la determinación de la durabilidad en convertidores catalíticos, lo que puede

³ Sáez, A., Reinke, G., "SEMINARIO: FUNDAMENTOS DE MOTORES DE COMBUSTIÓN INTERNA, COMPORTAMIENTO DE EMISIONES Y TÉCNICAS DE MEDICIONES DE CONTAMINANTES", CONAMA-R.M., Santiago de Chile, 1995.

⁴ Lox, E., Engler, B., Koberstein, E., "THE FUNCTION OF PRECIOUS METALS AND WASHCOAT OXIDES IN MODERN THREE-WAY EMISSION CONTROL CATALYSTS", SAE paper N° 910841, 1991.

⁵ Temperatura a la cual el convertidor alcanza una eficiencia del 50% para cada uno de los gases (CO,HC, y NOx).

⁶ CCO: Convertidores Catalíticos Oxidantes.

apreciarse en la figura 3, donde se muestra la influencia de la cantidad total de metales preciosos para una relación de Platino/Rodio en la conversión de NO_x, para varios niveles de envejecimiento simulado, traducidos a kilometraje recorrido.

Es importante destacar la existencia de tres relaciones que afectan al funcionamiento del convertidor catalítico, que son⁷:

- Relación entre las cantidades de platino y rodio, siendo este último el componente de mayor importancia.
- Relación entre el tipo de portador; si es de óxido de cerio o de óxido de alúmina.
- Relación entre platino / rodio y óxido de alúmina / óxido de cerio.

En la figura 4 se puede observar un esquema de la disposición desde el sustrato hasta los componentes activos⁸.

Carcaza:

La carcaza corresponde únicamente al receptáculo donde se sitúa el monolito, cubierto por un aislante térmico de asbesto, que cumple también la función de amortiguar eventuales golpes protegiendo el sustrato. Fabricado en acero inoxidable, debe cumplir con la función de proteger la cerámica.

En la figura 5 se resumen los principales parámetros que influyen en el funcionamiento del convertidor catalítico⁹.

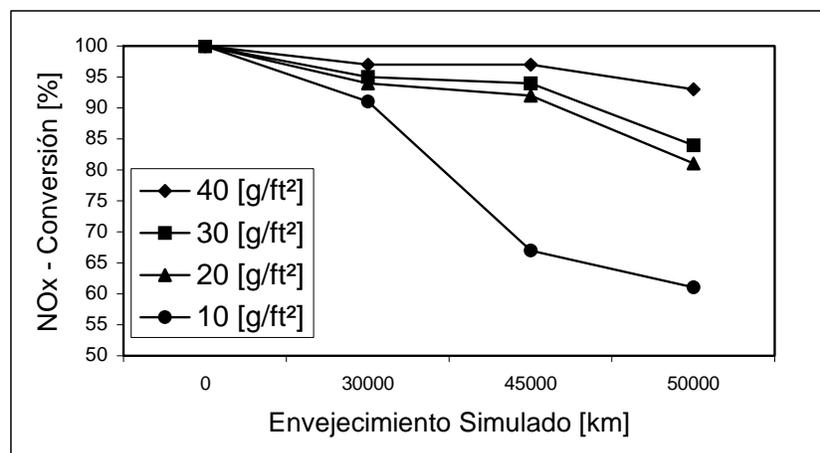


Figura 3 Efecto de la cantidad de metales preciosos en la conversión de NO_x para distintos kilometrajes [5 Pt/1 Rh; Test: 1 Hz +/- 0.5 A/C; T: 450°C;λ: 0.995]¹⁰

⁷ Lox, E., Engler, B., Koberstein, E., "THE FUNCTION OF PRECIOUS METALS AND WASHCOAT OXIDES IN MODERN THREE-WAY EMISSION CONTROL CATALYSTS", SAE paper N° 910841, 1991.

⁸ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

⁹ Heywood, J., "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS", 1ª Ed., 1988, Ed. Mc Graw-Hill. Pp 649 - 657.

¹⁰ Lox, E., Engler, B., Koberstein, E., "THE FUNCTION OF PRECIOUS METALS AND WASHCOAT OXIDES IN MODERN THREE-WAY EMISSION CONTROL CATALYSTS", SAE paper N° 910841, 1991.

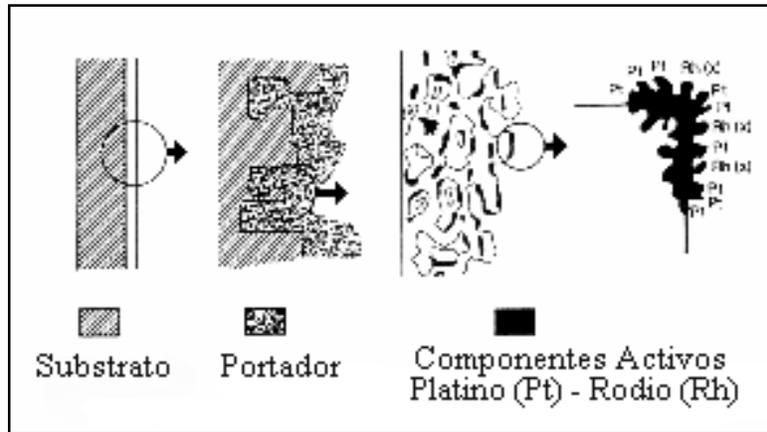


Figura 4 Esquema de los estratos presentes en la superficie activa del sustrato¹¹

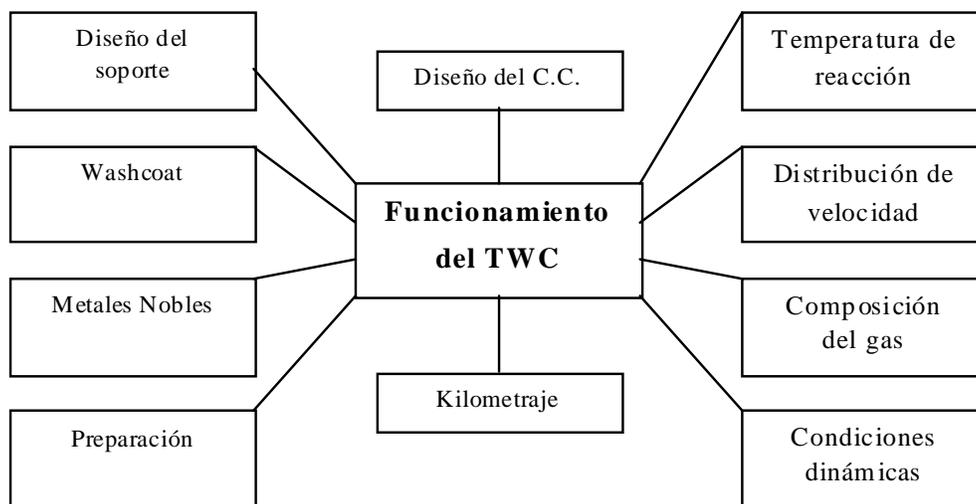


Figura 5 Parámetros que inciden en el funcionamiento de los convertidores catalíticos de tres vías¹²

¹¹ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

¹² Heywood, J., "INTERNAL COMBUSTION ENGINE FUNDAMENTALS", 1ª Ed., 1988, Ed. Mc Graw-Hill. Pp 649 - 657.

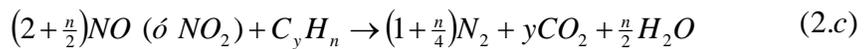
Principios de funcionamiento

Las ecuaciones de conversión que se llevan a cabo en un convertidor catalítico son las siguientes:

Oxidación de CO y HC a CO₂ y H₂O: (1)



Reducción de NO/NO₂ a N₂:



En una partida en frío, el convertidor pasa por una serie de etapas definidas por la temperatura a la que éste se encuentra. Como se puede apreciar en la figura 2.6, cerca de los 300°C comienza la actividad catalizadora, iniciándose en primera instancia la conversión de CO, seguida de HC y NOx. Una vez que el TWC se encuentra a su temperatura normal de operación (350°C), las reacciones químicas comienzan a ocurrir más rápido, siendo controladas por difusión y transferencia de masa¹³. En la figura 6 se puede notar una evolución en la eficiencia de conversión para los tres gases:

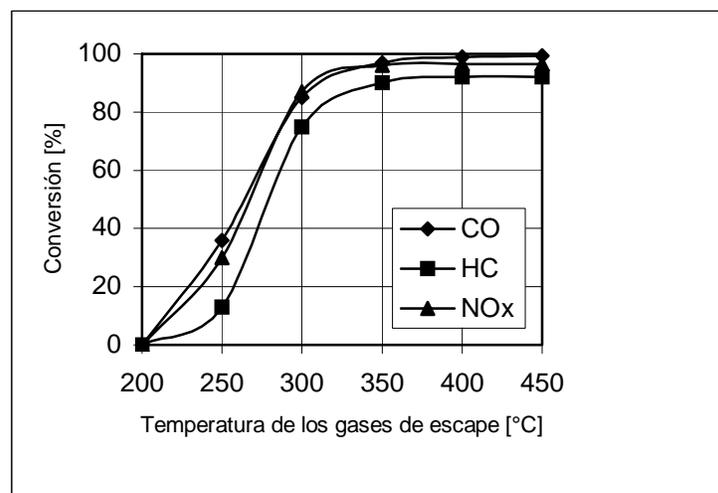


Figura 6 Eficiencias de conversión para CO, HC, y NOx en función de la temperatura⁷.

¹³ Heck, R., Farrauto, R., "CATALYTIC AIR POLLUTION CONTROL: COMMERCIAL TECHNOLOGY", Ed. ITP, USA, 1995.

La eficiencia de conversión entrega la información necesaria para evaluar su actividad frente a un determinado contaminante. De esta manera, eficiencias del 100% se traducen en una eliminación completa del contaminante, y 0% significa que el contaminante no está siendo afectado por el convertidor catalítico. La eficiencia de conversión para un determinado contaminante i , se define como sigue:

$$Eff_i = \frac{[e_i]_e - [e_i]_s}{[e_i]_e} * 100 \% \quad (3)$$

Eff_i : eficiencia de conversión para el contaminante i .

$[e_i]_e$: emisiones totales del contaminante i a la entrada del convertidor catalítico.

$[e_i]_s$: emisiones totales del contaminante i a la salida del convertidor catalítico.

La eficiencia de conversión varía principalmente con dos parámetros:

- Temperatura de los gases de escape.
- Razón aire/combustible.

La figura 7 muestra el efecto del TWC en los contaminantes presentes en los gases de escape.

Para el buen funcionamiento del convertidor, se requiere que éste alcance temperaturas entre 300 y 850°C. La actividad del convertidor y los efectos que produce la temperatura en el convertidor puede apreciarse en la figura 8.

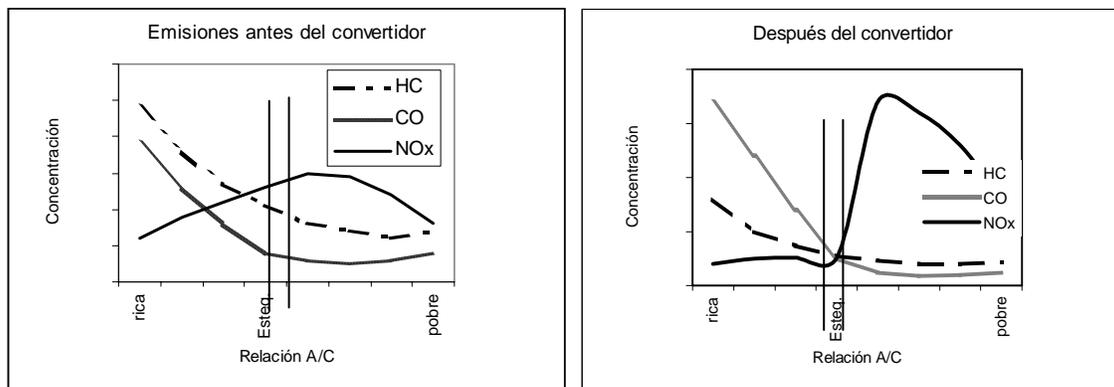


Figura 7 Efecto del TWC en los contaminantes¹⁴.

¹⁴ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

Un parámetro importante referente a la eficiencia de conversión con respecto a la temperatura es la condición de "light-off temperature" (LOT), que puede ser definida como aquella en la que se logra una eficiencia de conversión del 50% para cada contaminante. De esta manera, se pueden distinguir tres LOT: LOT_{HC} , LOT_{CO} y LOT_{NOx} , las que, dependiendo del diseño del convertidor y la composición de los gases de escape, pueden variar entre 260 y 280°C¹⁴.

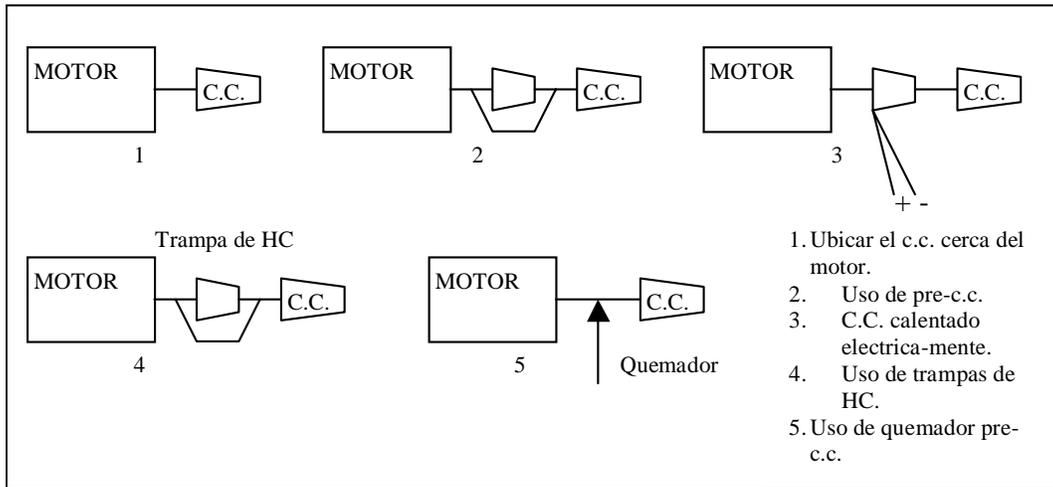
La importancia de este parámetro y su influencia en el buen funcionamiento de los convertidores catalíticos, han permitido que las nuevas tendencias apunten a mejorar este LOT, lográndose nuevas configuraciones resumidas en la figura 9¹⁵.

Otro parámetro importante en el estudio de la eficiencia de conversión es la relación aire/combustible. La conversión de CO, HC, y NOx, como función de la razón aire/combustible, indica que para obtener altas eficiencias de conversión, es necesario operar en una angosta ventana en la vecindad de $\lambda=1$, lo que puede verificarse en la figura 10, en que se muestran dos condiciones de operación. Una denominada "conversión estática", que es medida bajo condiciones experimentales estacionarias y la otra llamada "conversión dinámica", obtenida bajo operación transiente. Fuera de esta ventana la eficiencia de conversión es baja, especialmente la de CO y HC o de NOx.

Temperatura [°C]		
1400	Sobrecalentamiento	El soporte se funde o se ablanda
1200	Fuerte desactivación	Superficie Intermedia se desprende. Sinterización del Pt/Pd
1000	Fase Intermedia Fuerte envejecimiento térmico Envejecimiento térmico menor	Pérdidas de ferrosidad del washcoat. Sinterización del Pt/Pd
800	Zona de Trabajo Envejecimiento térmico normal Envejecimiento menor	Acción Óptima del C.C.
600	Envejecimiento suave Envejecimiento más fuerte	
400	Inicio de actividad en C.C. antiguo Inicio de actividad en C.C. nuevo	
200	Actividad no comienza	Fase de duración muy corta.

¹⁵ Matthey, J., Webster, D., "DEVELOPMENT OF THREE WAY CATALYST: PAST, PRESENT AND FUTURE", 1994.

¹⁶ Lambda (λ) = $\frac{(A/C)_{Real}}{(A/C)_{Estequiométrico}}$

Figura 8 Evolución del comportamiento de un TWC en una partida en frío¹⁷.**Figura 9** Configuraciones estudiadas e implementadas para disminuir el tiempo en alcanzar el light-off de convertidores catalíticos¹⁸.

Si el motor se encuentra operando en todo momento con una relación aire/combustible cercana a la estequiométrica, se pueden llevar a cabo tanto la reducción como la oxidación en un mismo substrato, eliminándose la necesidad de utilizar dos substratos con inyección de aire, ya que bajo esas condiciones existe una cantidad suficiente de gases reductores para eliminar el NO y, a la vez, una cantidad de oxígeno adecuada para la oxidación de CO y HC. Un sensor de oxígeno ubicado entre la salida de los gases de escape del motor y el convertidor catalítico se encarga de captar la relación A/C y retroalimentar al sistema de inyección de combustible para regular que se esté trabajando en la ventana de $\lambda=1$. Si se capta una mezcla rica, la unidad de control proveerá una pequeña cantidad de O₂ para consumir el CO y HC que no está participando de la reacción. El diagrama de retroalimentación puede observarse en la figura 11.

¹⁷ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

¹⁸ Matthey, J., Webster, D., "DEVELOPMENT OF THREE WAY CATALYST: PAST, PRESENT AND FUTURE", 1994.

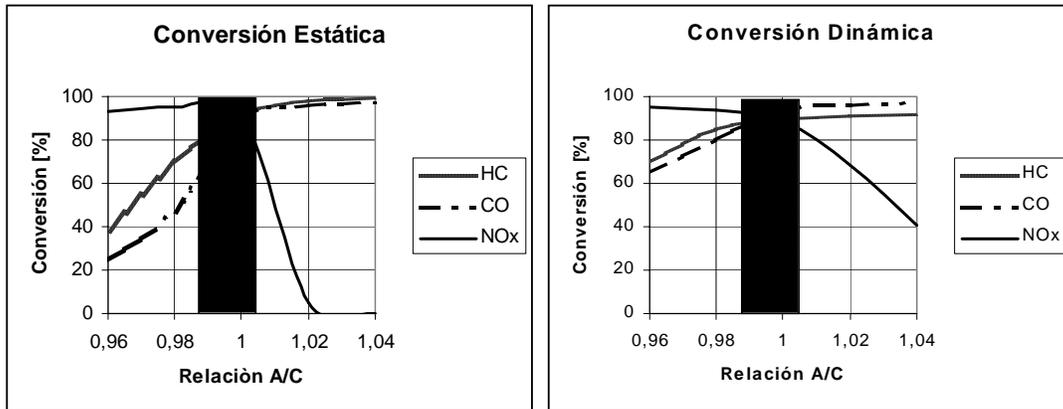


Figura 10 Conversión simultánea de CO, HC, y NOx para TWC como función de la relación aire/combustible¹⁹.

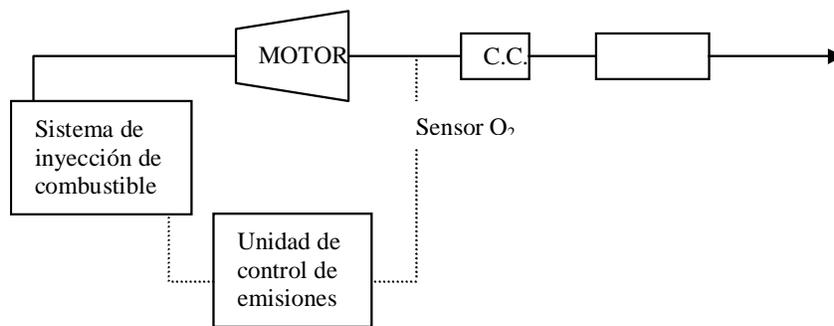
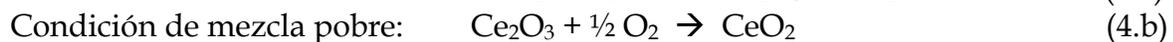


Figura 11 Elementos del sistema de control automático para control de emisiones en un vehículo¹⁹.

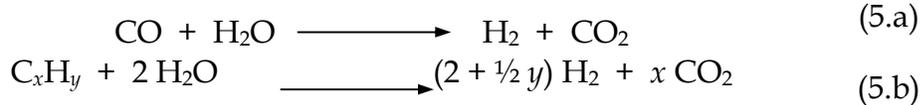
Debido a las características propias del sistema de control, existe un tiempo muerto asociado al ajuste de la relación A/C, lo que se traduce en una perturbación en torno al punto de operación (*setpoint*) del sistema, produciéndose un momento durante el cual se está fuera de la vecindad de $\lambda=1$. Esta perturbación se caracteriza por la amplitud de la relación A/C y su frecuencia de respuesta (Hz). Para solucionar este problema se desarrolló el componente de almacenamiento de oxígeno (*O₂ storage component*), que libera o absorbe O₂ durante estas perturbaciones²⁰. El compuesto más utilizado en la tecnología TWC es el CeO₂, contenido en un 20% del recubrimiento (*washcoat*), permitiendo las siguientes reacciones:



¹⁹ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

²⁰ Heck, R., Farrauto, R., "CATALYTIC AIR POLLUTION CONTROL: COMMERCIAL TECHNOLOGY", Ed. ITP, USA, 1995.

Otro beneficio del CeO₂ es que cataliza las reacciones de CO y HC con la ayuda de H₂O en condición de mezcla rica, ocupando el H₂ formado para reducir una parte de los NO_x a N₂. Las reacciones representativas de esta situación son las siguientes²¹:



El hidrógeno formado reduce NO_x mediante la siguiente reacción



Otros materiales utilizados como componentes de almacenamiento de oxígeno son NiO/Ni, y Fe₂O₃/FeO.

Pérdida de eficiencia en Convertidor Catalítico.

La desactivación de convertidores catalíticos puede ser el resultado de varias causas, dentro de las cuales las más importantes y frecuentes son las que provienen de la exposición a altas temperaturas, por sobre los 1000°C, así como también el envenenamiento que pudieran causar las impurezas presentes en la gasolina y aditivos tales como plomo, azufre, zinc y fósforo, provocando un bloqueo de los sitios en que están contenidos los metales activos.

Desactivación térmica inducida

En el diseño de convertidores catalíticos se busca obtener una distribución homogénea de los componentes activos dentro de la superficie destinada para esto. Sin embargo, para la obtención de este tipo de modelo, se cae en una estructura inestable que facilita el crecimiento de cristales que buscan una mayor estabilidad estructural. Adicionalmente, el portador con una red de poros internos demasiado alta tiende a sinterizarse, con la consecuente pérdida de superficie activa. Por otra parte, las especies activas reaccionan con el portador, conllevando a una disminución de componentes activos. Todos estos procesos están bajo la influencia de la naturaleza propia de los metales nobles, el portador y las altas temperaturas.

A continuación se presenta una breve descripción de cada tipo de desactivación producida por inducción térmica.

²¹ Schäfer, F., Van Basshuysen, R., "REDUCED EMISSIONS AND FUEL CONSUMPTION IN AUTOMOBILE ENGINES", SAE International, Germany, 1995.

Sinterización de las especies catalíticas

En una dispersión de especies catalíticas altamente homogénea es muy común notar un crecimiento hacia cristales más estables. Pequeñas moléculas de platino, paladio o rodio comienzan a agruparse dejando lugares privados de éstos y, a medida que se van formando estos cristales, otras moléculas tienden a pegarse a este cristal, conllevando al crecimiento de éste, tal como lo muestra el esquema de la figura 12.

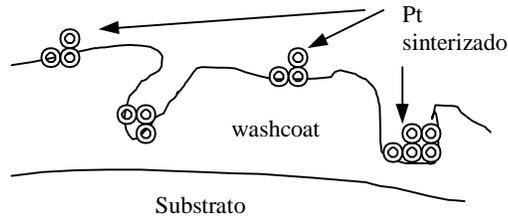


Figura 12 Diagrama conceptual de la sinterización de componentes activos en un portador²²

La pérdida de eficiencia producida por este tipo de proceso ha sido enfrentada con la búsqueda de estabilizadores tales como CeO_2 y La_2O_3 , los que han mostrado una reducción en la sinterización del platino en convertidores catalíticos. El mecanismo de estabilización no ha sido entendido del todo, sin embargo sus resultados son satisfactorios.

Sinterización del Portador (o washcoat)

Este proceso ocurre por las características estructurales del portador; una estructura altamente porosa que, expuesta a altas temperaturas, tiende a unirse a algunos puntos y a veces a cambiar de fase. Tal es el caso de portadores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que cambian de estructura a $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, disminuyendo su capacidad de superficie interna desde 150 a $<50\text{m}^2/\text{g}$. En la figura 13 puede observarse un esquema representativo de lo anterior.

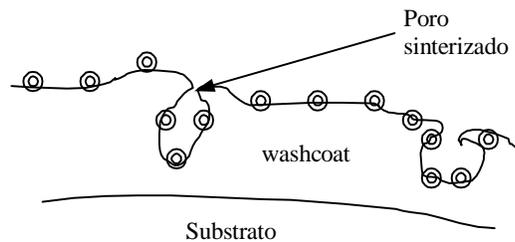


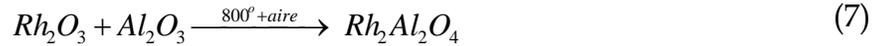
Figura 13 Diagrama conceptual de la sinterización del portador²³

Interacción entre portador y especies catalíticas

²² Heck, R., Farrauto, R., "CATALYTIC AIR POLLUTION CONTROL: COMMERCIAL TECHNOLOGY", Ed. ITP, USA, 1995.

²³ Heck, R., Farrauto, R., "CATALYTIC AIR POLLUTION CONTROL: COMMERCIAL TECHNOLOGY", Ed. ITP, USA, 1995.

Este tipo de reacciones es desfavorable para la catálisis en caso que los productos sean menos activos que los reactantes. Por ejemplo, Rh_2O_3 reacciona con Al_2O_3 para formar un compuesto inactivo a altas temperaturas, lo que se traduce en un mecanismo importante de desactivación para la reducción de NO_x . La siguiente reacción es la que ocurre en esos casos:



Producto de esto, la curva de conversión para los NO_x en función de la temperatura se desplaza hacia la derecha (mayores temperaturas) y disminuye su pendiente (activación más lenta).

Envenenamiento

El envenenamiento de convertidores catalíticos está referido a la sedimentación de contaminantes provenientes de impurezas, tanto de la gasolina, y aditivos, como de los productos de la erosión de tuberías y equipos en el sistema de evacuación de gases. Existen básicamente dos mecanismos de envenenamiento: (a) envenenamiento selectivo, y (b) envenenamiento no selectivo.

Envenenamiento selectivo

Este es un proceso discriminatorio, en el que un compuesto "*veneno*" reacciona directamente con un sitio activo, disminuyendo su actividad. El tipo de reacción que puede suceder entre éstos se resume en dos casos: reacción química y adsorción.

Algunos venenos reaccionan químicamente con el componente catalizador (ej. Pb, Hg, Cd, etc.), formando aleaciones inactivas que conllevan a la muerte del convertidor catalítico. Por otro lado, existen otros venenos que, en cambio, sólo se adsorben en estos lugares, pudiendo revertir la situación ya sea por calentamiento o lavado. Tal es el caso del SO_2 en el Pt, que forma una película en cada sitio, anulando su efecto catalizador.

Envenenamiento no selectivo

Este mecanismo corresponde a la formación de una máscara en sectores aleatorios de la superficie. Dentro de esta categoría de venenos están los provenientes de la corrosión, siliconas, fósforo proveniente de aceites lubricantes, etc. (Fe, Cr, etc.).

La curva de conversión versus temperatura mostrará una caída sustancial en la máxima conversión, debido a la inherente disminución de superficie interna. Incluso algunos venenos penetran la red de poros, recubriendo su interior, logrando un descenso en la pendiente de dicha curva de conversión.

Erosión del portador

Otra fuente de desactivación no despreciable corresponde a la producida por la erosión del portador; una pérdida del recubrimiento *washcoat* vía roce. Las altas velocidades, junto con las altas temperaturas, facilitan el desprendimiento del portador del sustrato. Esta pérdida de material es irreversible y se traduce en un desplazamiento de la curva de conversión hacia mayores temperaturas, además de una disminución de la eficiencia de conversión total.

Cualquiera sea el problema que tuviera, el convertidor catalítico manifestará o una baja en el nivel de eficiencia o un rango de temperatura de trabajo mayor. Actualmente existe una nueva manera de detectar estos síntomas en estos equipos, y son utilizados en los Estados Unidos como una forma de fiscalizar. El sistema que detecta las fallas del convertidor es el llamado OBD-II²⁴ es relativamente simple; sin embargo su sistema de fiscalización es algo complejo.

²⁴ OBD-II: On Board Diagnóstico, fase II.