

Tomás Cordero Alcántara y José Rodríguez Mirasol  
*Universidad de Málaga.*

# *Catalizadores para la protección del medio ambiente*

## Introducción

Los catalizadores fueron definidos por J.J. Berzelius en 1836 como compuestos que aumentan la velocidad de las reacciones químicas pero que no se consumen en el transcurso de las mismas. Desde entonces y hasta nuestros días los procesos catalíticos han adquirido una gran importancia tanto en el ámbito de la industria química como en otro tipo de aplicaciones tales como las medioambientales.

Los procesos catalíticos, en función de la fase en la que se encuentre el catalizador en relación con reactivos y productos, se pueden clasificar en homogéneos y heterogéneos. Los catalizadores homogéneos suelen ser especies en disolución (líquidos o gases), encontrándose entre los más importantes los catalizadores ácido-base y los de oxidación-reducción. Especies como  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $Fe^{2+}$  en disolución acuosa, o  $NO_2$  en fase gas han sido usadas como catalizadores homogéneos.

Los catalizadores heterogéneos son normalmente sólidos, en cuya superficie tienen lugar las reacciones químicas entre especies líquidas y/o gaseosas, lo que hace que la superficie de la interfase sólido/fluido tenga una gran importancia en estos procesos. Los catalizadores heterogéneos son mucho más usados en la industria química que los homogéneos, así más del 95 % de los procesos catalíticos industriales son heterogéneos, con las implicaciones de producción y económicas que esto conlleva.

Los catalizadores heterogéneos están compuestos normalmente por una fase activa o catalizador propiamente dicho y un soporte que le proporciona, normalmente, una elevada área superficial sobre la que se dispersa la fase activa. En muchos casos existen otros compuestos superficiales, conocidos como promotores, que mejoran las características del catalizador bien mejorando la dispersión de éste (promotores estructurales) o bien aumentando la selectividad y/o actividad (promotores químicos). Las fases activas más usadas son metales nobles y óxidos de metales de transición. Los primeros suelen ser muy efectivos y caros y se desactivan con relativa facilidad mientras que los segundos presentan una menor efectividad, pero se desactivan menos y son más baratos. Entre los soportes más usados destacan las alúminas, sílices, zeolitas y carbones activos; en general, deben ser materiales inertes, química y térmicamente y que aporten una alta porosidad al catalizador resultante.

Estos catalizadores han encontrado, en las últimas décadas, un campo de aplicación de gran importancia en procesos y tecnologías relacionadas con el medioambiente, bien sea para mejorar los sistemas de producción ya existentes, reduciendo la producción de especies contaminantes o para evitar la contaminación en los efluentes de instalaciones o procesos antes de que estos sean emitidos definitivamente. Las aplicaciones de la catálisis al medio ambiente se pueden dividir en dos bloques, atendiendo a la fase en la que se encuentra disuelto el contaminante: Gaseosa (la fuente contaminante puede estar fija y móvil) y Líquida (aplicado principalmente al tratamiento de aguas). Así, por ejemplo, han adquirido especial importancia los catalizadores utilizados para reducir contaminantes atmosféricos en efluentes gaseosos de sistemas de combustión para generación de energía (fuentes fijas) y en los gases de escape de los vehículos (fuentes móviles) o los sistemas catalíticos para la oxidación de contaminantes refractarios en aguas industriales.

### Catalizadores para aplicaciones medioambientales: tratamiento de agua

Los procesos catalíticos y de oxidación avanzada se pueden aplicar a contaminantes refractarios. Se trata de compuestos que son bastante resistentes a otros tipos de

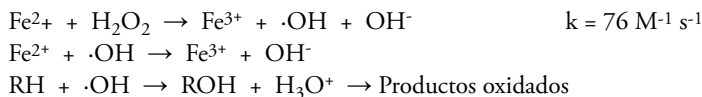
tratamientos, entre ellos se encuentran los compuestos amoniacales (procedentes de la industria de los fertilizantes explosivos y fármacos), los cianuros (de la metalurgia y la síntesis orgánica), los hidrocarburos halogenados (de las industrias de pesticidas, disolventes, polímeros y productos de limpieza y secado), los surfactantes (de las industrias de los detergentes, de la metalurgia de procesos como lavado y flotación y de procesos extractivos) y los fenoles (de la producción de resinas fenólicas, nylon, fibras, pirogenación y gasificación del carbón y la industria petroquímica).

Entre los procesos de tratamiento de aguas residuales con contaminantes refractarios, alta DQO (refractaria) y baja DBO destacan los procesos de oxidación avanzada que usan como agente oxidante radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) u oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) con o sin catalizador. Los procesos de oxidación avanzada (POA) que usan como oxidante los radicales ( $\cdot\text{OH}$ ) son aquellos en los que estos radicales se forman en el transcurso de la reacción a partir de otros precursores, la ventaja que presenta el uso de estos radicales es su alta capacidad oxidante (más del doble que la del  $\text{O}_2$  y la del  $\text{Cl}_2$  y casi una vez y media la del  $\text{O}_3$ ). La producción de radicales  $\cdot\text{OH}$  y su capacidad oxidante se pueden ver potenciadas por la presencia de luz UV y así se tienen procesos o fotoquímicos no fotoquímicos, según intervenga la luz UV o no.

- Procesos no Fotoquímicos: son aquellos en los que los radicales  $\cdot\text{OH}$  se forman únicamente por la participación de reactivos químicos, por ejemplo:
  - Ozono en presencia de medio básico ( $\text{O}_3/\text{OH}^-$ )
  - Ozono en presencia de peróxido de hidrógeno ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )
  - Reactivo de Fenton que oxida la materia orgánica con peróxido de hidrógeno catalizada con hierro metálico o sales de hierro ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ )
- Procesos Fotoquímicos: son aquellos en los que los radicales  $\cdot\text{OH}$  u otras especies oxidantes se generan y se ven potenciadas por presencia de la luz (ultravioleta generalmente), por ejemplo:
  - Reacción de oxidación con ozono y luz ultravioleta ( $\text{O}_3/\text{UV}$ )
  - Peróxido de hidrógeno con luz ultravioleta ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
  - Ozono, peróxido de hidrógeno y luz ultravioleta ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )
  - Proceso Foto-Fenton en el que interviene el peróxido de hidrógeno en presencia de sales de hierro y luz ultravioleta ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

De los procesos químicos mencionados solo los que se producen en presencia de sales de hierro (Fenton y Foto Fenton) son procesos catalíticos y por tanto en ellos nos detendremos brevemente.

El proceso Fenton consiste en la adición de sales de  $\text{Fe}^{2+}$  en medio ácido para promover la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales  $\cdot\text{OH}$ , las reacciones que tienen lugar se pueden resumir en las tres siguientes, donde la segunda se opone a la formación de estos radicales.



A  $\text{pH} < 3$  este proceso es autocatalítico y se ve favorecida la formación de radicales  $\cdot\text{OH}$ . Aunque la velocidad inicial de reacción depende de la concentración de  $\text{Fe}^{2+}$  el grado de mineralización del proceso se ve afectado por otros factores como la Temperatura,  $\text{pH}$ , concentración de  $\text{Fe}$  y de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , reducción de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , naturaleza del compuesto orgánico etc. En la bibliografía existen numerosos trabajos que toman los compuestos fenólicos como modelos para este tipo de tratamiento debido a su toxicidad y a que están presentes en muchos procesos industriales.

El proceso conocido como Foto Fenton consiste en aplicar luz UV al proceso de oxidación mediante reactivo de Fenton, lo que implica que durante el transcurso de la reacción los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se reducen a  $\text{Fe}^{2+}$  por acción de la luz, lo que hace que mejore el rendimiento de oxidación con respecto al proceso Fenton.

Actualmente también se está estudiando la utilización de catalizadores heterogéneos de  $\text{Fe}$  para la oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que se conoce como Fenton heterogéneo, estos procesos presentan, con respecto al homogéneo, la ventaja de que el catalizador se recupera fácilmente aunque el contacto entre catalizador y reactivos puede ser peor.

Para estos procesos de oxidación con  $\text{H}_2\text{O}_2$ /catalizadores heterogéneos entre los catalizadores más usados están los siguientes:  $\text{Fe}^0$ ;  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $\text{Fe}/\text{SiO}_2$ ;  $\text{Fe}/\text{MCM}$ ;  $\text{Co}/\text{MCM}$ ;  $\text{Cu}/\text{MCM}$ ;  $\text{M}_{x/n}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x(\text{SiO}_2)_y\text{mH}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}/\text{ZSM-5}$ ;  $\text{Fe}/\text{Carbón Activo}$ ;  $\text{Cu}/\text{Carbón Activo}$ .

### Procesos de oxidación avanzada que utilizan oxígeno ( $\text{O}_2$ ) como agente oxidante

Se denomina Oxidación Húmeda (WAO) a aquellos procesos de oxidación de materia orgánica que tienen lugar en presencia de agua líquida y en condiciones de temperatura y presión por debajo de las críticas del agua ( $T$  entre 100 y 350  $^\circ\text{C}$  y  $P$  entre 5 y 200 atm. La

Oxidación Supercrítica (SCWO), en cambio, se produce en condiciones por encima de las críticas ( $T > 374\text{ °C}$  y  $P > 221\text{ atm}$ ). Estos procesos de oxidación húmeda pueden darse en presencia de catalizadores o no. El empleo de catalizadores permite reducir las condiciones de operación, disminuyendo costes y tiempos de operación, al tiempo que aumentan la velocidad de reacción. El uso de catalizadores adecuados consigue el aumento del grado de conversión y de la mineralización de la corriente alimentada, facilitando el tratamiento posterior de la misma.

#### Oxidación húmeda catalítica (CWAO)

La oxidación húmeda catalítica surge como solución a los inconvenientes presentados en el proceso sin catalizar, fundamentalmente los costes de inversión derivados del uso de materiales capaces de aguantar la corrosión por el uso de altas presiones y temperaturas y el medio ácido que se produce a medida que avanza la reacción.

Los principales agentes activos para preparar catalizadores heterogéneos para procesos de CWAO se pueden clasificar en dos categorías:

- Metales nobles: Pt, Pd, Ru, Rh
- Óxidos metálicos: CuO; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; NiO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ZnO...

Como soporte se suele usar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolitas etc. Actualmente se están usando carbones activos como soporte y como catalizador por sí sólo.

Entre los catalizadores basados en óxidos metálicos

Kochetkova et al. (1992) han encontrado la siguiente ordenación de la actividad catalítica de la oxidación de fenol: CuO > CoO > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > NiO > MnO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > YO<sub>2</sub> > Cd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO > TiO<sub>2</sub> > Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Las mezclas de óxidos metálicos presentan normalmente mayor actividad que los mismos óxidos por separado. El principal problema que presentan los catalizadores basados en metales de transición, en especial los de cobre, es la estabilidad; el medio ácido, generado por la aparición de ácidos carboxílicos de cadena corta como productos finales de la reacción, y la temperatura a la que tiene lugar la oxidación húmeda catalítica, provocan la dilución de la fase activa por lixiviación. La catálisis heterogénea puede pasar a homogénea si hay una importante lixiviación del metal.

Los soportes más empleados en los procesos de oxidación mediante catálisis heterogénea son alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que con áreas superficiales entre 50 y 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , fue de los primeros soportes empleados. El óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ) se está usando desde que Leitenburg y col comprobaron que los catalizadores soportados sobre  $\text{CeO}_2$  son muy activos en la oxidación de ácidos carboxílicos, como el ácido acético, que son intermedios de este tipo de reacciones. Otros soportes como zeolitas u óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) también se están usando, este último principalmente en procesos de foto catálisis heterogénea. El carbón activo (CA), por su parte, se ha empezado a usar como soporte de catalizador más recientemente, su uso deriva de su empleo como adsorbente en procesos de tratamiento de aguas residuales. Sus excelentes propiedades como adsorbente, debido a su amplia distribución de tamaño de poros y a la presencia de numerosos grupos oxigenados superficiales, hacen de él un prometedor material para ser usado como soporte de catalizador o como catalizador por sí mismo.

El carbón activo se ha usado con éxito en procesos de ozonización ( $\text{O}_3/\text{CA}$ ); en procesos de oxidación húmeda como soporte ( $\text{O}_2/\text{Cu-CA}$ ;  $\text{Pt}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Ru-CA}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe-CA}$ ), o como catalizador ( $\text{O}_2/\text{CA}$ ).

### Sistemas catalíticos en las fuentes estacionarias: reducción catalítica de $\text{NO}_x$

Las plantas térmicas de generación de energía y las plantas de producción de ácido nítrico constituyen las principales fuentes estacionarias de emisión de óxidos de nitrógeno. Los óxidos de nitrógeno que se forman durante la combustión en las plantas de generación de energía son, principalmente,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , constituyendo el primero más del 90% del total de  $\text{NO}_x$ . En el caso de las plantas de producción de ácido nítrico, la relación entre  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  en los gases de salida es, aproximadamente, la unidad. El óxido nítrico ( $\text{NO}$ ) y el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ), que normalmente se agrupan bajo la fórmula genérica  $\text{NO}_x$ , reaccionan con el oxígeno y la humedad presentes en la atmósfera para formar ácido nítrico, principal componente, junto al ácido sulfúrico, de la lluvia ácida. Participan, además, en la generación de ozono y compuestos altamente oxidantes en las capas bajas de la atmósfera (“smog fotoquímico”), a través de reacciones fotoquímicas con diversos hidrocarburos.

El  $\text{NO}$  de los gases de combustión de las centrales térmicas se genera, principalmente, como consecuencia de la oxidación del nitrógeno molecular suministrado con el aire de combustión, a través de un mecanismo descrito por Zeldovich para la formación de  $\text{NO}$  “térmico”. Este proceso comienza a producirse a temperaturas cercanas a los 1300° C, aumentando la velocidad de reacción, notablemente, con la temperatura. El grado de

conversión depende, así mismo, de la concentración de oxígeno atómico que se produce en esas condiciones en la llama y del tiempo de residencia.

A pesar de que determinadas modificaciones en los parámetros de diseño de los sistemas de combustión, que afectan a la formación de  $\text{NO}_x$ , pueden reducir, sensiblemente, las emisiones de  $\text{NO}_x$ , los requisitos legales impuestos en la actualidad por los países desarrollados, hacen necesario la reducción de  $\text{NO}_x$  de los gases de combustión. Debido a su bajo coste relativo y a su alta eficacia en las condiciones en las que operan (grandes caudales de gases y concentraciones de  $\text{NO}_x$  extremadamente bajas) los sistemas catalíticos heterogéneos son los más utilizados para la reducción de óxidos de nitrógeno de los gases de combustión.

La reducción catalítica selectiva (RCS) con diversos agentes reductores como  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NH}_3$  representa, en la actualidad, el método de mayor desarrollo industrial para la eliminación de  $\text{NO}_x$  en centrales térmicas y en plantas de producción de ácido nítrico. Esta tecnología se aplica, también, actualmente, en la incineración de residuos y en turbinas de gas. En el proceso se produce la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  en presencia de un catalizador heterogéneo, obteniéndose nitrógeno molecular y agua como productos de reacción. El amoníaco presenta una elevada actividad como reductor y, opuestamente a lo que ocurre con otros agentes reductores como  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_4$ , la presencia de oxígeno aumenta la velocidad de la reacción.

Existen diversos sistemas catalíticos, con diferente composición química, que operan en rangos de temperatura muy distintos. El Pt presenta actividad para la reducción selectiva de  $\text{NO}_x$  a bajas temperaturas, en un rango entre 175 y 225° C. Este rango tan estrecho de temperatura hace que este sistema catalítico se considere inviable económicamente, debido a la complejidad en los sistemas para el control de la temperatura. Los sistemas catalíticos basados en vanadio operan a mayor temperatura y su selectividad para la reducción de  $\text{NO}_x$  se mantiene en un rango algo más amplio de temperatura (300-450° C). El óxido de vanadio soportado sobre óxido de titanio ( $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ) constituye el sistema catalítico de mayor uso para los sistemas RCS, especialmente, en las centrales térmicas. Un catalizador típico, de actividad relativamente alta, presenta, aproximadamente, un 7% en peso de vanadio sobre una mezcla de anatasa, la forma cristalina del óxido de titanio de mayor área superficial, y de rutilo, de baja superficie específica. El porcentaje de rutilo en la mezcla suele ser del 10 al 15% y el área superficial del catalizador presenta valores entre 10 y 50  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las zeolitas, aluminosilicatos con una estructura porosa muy desarrollada y una gran superficie interna, muestran actividad a partir de los 350° C y, contrariamente a los sistemas anteriores, su selectividad se mantiene en un amplio

rango de temperatura, hasta aproximadamente los 600° C. A partir de esta temperatura, la presencia de vapor de agua desactiva permanentemente el catalizador debido a la destrucción de su estructura cristalina.

Para un catalizador de vanadio típico la temperatura de operación y la relación molar  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  de alimentación al proceso de RCS son los parámetros de diseño más importantes. El rendimiento de eliminación de  $\text{NO}_x$  aumenta al hacerlo esta relación. Los valores típicos se sitúan entre 0,6 y 0,9 moles de  $\text{NH}_3$  alimentados por mol de  $\text{NO}_x$ , para los que se obtienen rendimientos de eliminación entre el 60 y 90%, respectivamente, dejando de 1 a 5 ppm(V) de  $\text{NH}_3$  sin reaccionar. La temperatura de operación óptima del catalizador se sitúa en el rango de 300 a 400° C. A temperaturas por debajo de los 200° C, el  $\text{NH}_3$  puede reaccionar con el  $\text{NO}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  presentes en el gas de combustión produciendo el compuesto explosivo  $\text{NH}_3\text{NO}_3$ . Valores de relación molar  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  por debajo del estequiométrico minimizan la formación del nitrato amónico. A más altas temperaturas, la oxidación de  $\text{NH}_3$  a  $\text{NO}$  (aunque también puede oxidarse a  $\text{N}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}$ , en menor medida) comienza a ser apreciable y compite con la reacción de reducción de  $\text{NO}$  a  $\text{N}_2$ , disminuyendo el rendimiento de eliminación.

La presencia de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión, como ocurre comúnmente en las centrales térmicas de carbón y fuelóleo, puede producir la oxidación catalítica de éste a  $\text{SO}_3$ , que con el vapor de agua forma ácido sulfúrico que condensa cuando los gases se enfrían, produciendo la corrosión de los diferentes equipos que se disponen a la salida de los sistemas de SCR. Cuando la cantidad de  $\text{NH}_3$  excede la estequiométrica, éste puede reaccionar con el  $\text{SO}_3$  a temperaturas inferiores a 300° C, originando compuestos como  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , que se depositan sobre el catalizador, desactivándolo, y sobre equipos corriente abajo, como intercambiadores de calor, causando corrosión y pérdida de eficiencia térmica.

El gran caudal de gases de combustión de las centrales térmicas a tratar en los procesos de RCS hace necesario el uso de sistemas monolíticos, con canales anchos, en cuyas paredes se soportar la fase activa del catalizador, que minimizan la pérdida de carga a través de ellos. Estos sistemas monolíticos deben presentar una gran resistencia mecánica y química, estabilidad térmica y un coeficiente de expansión térmica que permita soportar la fase activa en condiciones óptimas a las temperaturas de operación. En la actualidad existen dos tipos de monolitos, cerámicos y metálicos. Los monolitos cerámicos están hechos, en su mayoría, de cordierita ( $2\text{MgO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{5SiO}_2$ ) con una estructura de canales paralelos en forma de panal de abeja. Los monolitos metálicos, hechos de aceros con aluminio, presentan una alta resistencia térmica y su popularidad como soportes



catalíticos está aumentando, debido a que se pueden diseñar de diferentes formas (placas paralelas, asimétrica, onduladas) y con paredes más delgadas que los monolitos cerámicos. Las características de diseño principales de los sistemas monolíticos son la densidad de celda (número de canales por superficie frontal al flujo de gases a tratar), el área superficial geométrica por unidad de volumen de monolito, el diámetro de canal y el espesor de las paredes de los canales. Un aumento de la densidad de celda implica un incremento en el área superficial geométrica y una disminución en el diámetro de canal, produciendo un aumento de la pérdida de carga para un caudal determinado. La fase activa del catalizador ( $V_2O_5/TiO_2$ ) se deposita sobre las paredes de los canales del sistema monolítico, constituyendo lo que se denomina “washcoat”.

El diseño del monolítico y la composición y estructura física del catalizador dependen, principalmente, de la posición que ocupe la unidad de RCS en el sistema de limpieza de los gases de combustión de las plantas de producción de energía. En una primera opción, la unidad de SCR se sitúa a continuación del sistema de combustión. En esta posición, la temperatura de los gases de combustión es óptima para la mayoría de los catalizadores. Sin embargo, estos gases contienen cenizas volantes y dióxido de azufre procedentes de la combustión que pueden degradar el catalizador, reduciendo la eficacia de reducción de NOx. Normalmente, se utiliza un sistema catalítico con una baja densidad de celda ( $1-2\text{ c/cm}^2$ ) o monolitos metálicos dispuestos de forma vertical, para evitar el bloqueo de los canales con las partículas en suspensión y la consiguiente pérdida de carga. Se suele incluir una primera capa de monolito sin catalizador para minimizar la erosión en las siguientes capas. La velocidad espacial para estos sistemas catalíticos está en torno a  $4000\text{ h}^{-1}$ . La desactivación de los catalizadores ocurre, normalmente, por acumulación de óxidos y sulfatos de metales alcalinos en la entrada de los canales. La vida media de estos sistemas catalíticos se sitúa entre los 2 y los 3 años.

En el caso en que la unidad de RCS se sitúe a continuación del precipitador electrostático, el gas de combustión no presenta partículas en suspensión, aunque sí contiene  $SO_2$ . El catalizador debe diseñarse para minimizar la producción de  $SO_3$ , por lo que se suele añadir al  $V_2O_5/TiO_2$  Mo y W como promotores. Se pueden utilizar densidades de celda superiores, del orden de  $2\text{ a }8\text{ c/cm}^2$ , aumentando la velocidad espacial a valores entre  $5000\text{ y }10000\text{ h}^{-1}$ . La vida media de estos catalizadores oscila entre los 3 y los 4 años.

En el tercer caso la unidad de SCR se sitúa al final del proceso de limpieza de los gases de combustión. El gas que se alimenta al catalizador ha pasado a través de un precipitador electrostático y un sistema de desulfuración y presenta, por tanto, un menor riesgo para la desactivación del catalizador. En esta posición se utilizan catalizadores soportados en

monolitos con una alta densidad de celda ( $31 \text{ c/cm}^2$ ), necesitándose menor espacio. La temperatura a la salida de la unidad de desulfuración de gases es demasiado baja para la mayoría de los catalizadores, haciéndose necesario un aporte de calor a la unidad de RCS, lo que implica un mayor coste para este sistema. No obstante, el mayor tiempo de vida media de estos catalizadores, de unos 5 años, disminuye los costes totales si se compara con las otras dos situaciones. Debido a la disponibilidad de espacio, esta es la posición que ofrece mayores ventajas para instalar sistemas de RCS en plantas ya existentes.

### Sistemas catalíticos en las fuentes móviles: motores de gasolina

El tráfico rodado constituye una de las mayores fuentes de emisión de CO, hidrocarburos y materia particulada carbonosa inquemados y de  $\text{NO}_x$ . No obstante, atendiendo al tipo de motor utilizado, la distribución de contaminantes en los gases de combustión presenta una clara diferencia. Así, los motores de gasolina, que operan con una relación másica de aire a combustible cercana a la estequiométrica y una relativamente alta temperatura, producen una mayor emisión de CO e hidrocarburos inquemados y de  $\text{NO}_x$  que los motores diesel. Éstos últimos operan con una relación aire combustible muy por encima de la estequiométrica y, debido a la compresión, alcanzan una menor temperatura, produciendo una mayor eficiencia en la combustión, con la consiguiente reducción en el consumo de combustible y las emisiones de CO e hidrocarburos inquemados y de  $\text{NO}_x$ . El diseño del proceso de combustión en estos vehículos, sin embargo, produce niveles elevados de emisión de materia particulada.

Para los motores de gasolina, se puede calcular un valor de aproximadamente 14,7 para la relación másica aire a combustible estequiométrica. Si el valor de esta relación para el gas de entrada al motor se sitúa por debajo del estequiométrico, el motor opera en condiciones de exceso de combustible, dando lugar a una combustión incompleta. Esta situación hace que los gases de escape emitan una mayor cantidad de CO e hidrocarburos inquemados. Si, por el contrario, la relación aire a combustible excede el valor de 14,7, se reducirán las emisiones de gases inquemados, aunque aumentarán las de  $\text{NO}_x$ , debido a un aumento de la temperatura de los gases de combustión para valores de esta relación ligeramente por encima del estequiométrico.

A pesar de que la mejora en el diseño de los motores de gasolina ha reducido sensiblemente las emisiones contaminantes de estos vehículos, la legislación existente hoy en día, cada vez más exigente, hace necesario el uso de sistemas catalíticos para tratar los gases de combustión. A diferencia de las fuentes fijas, que operan en estado estacionario, las

condiciones de operación de los motores de gasolina y, por tanto, la de los gases de combustión, dependen de las condiciones de conducción de éstos. Las condiciones en las que deben operar los sistemas catalíticos de control de emisiones en estos vehículos serán muy diferentes dependiendo de que el motor esté en punto muerto, a media carga o a plena carga. Así, la temperatura de los gases de entrada al catalizador puede variar entre 250 y 900 °C, la velocidad espacial entre 5700 y 125000 h<sup>-1</sup> y el tiempo de residencia entre 0,3 y 0,006 s. Los convertidores catalíticos, por tanto, utilizan para soportar la fase activa materiales cerámicos, generalmente, cordierita, con una elevada resistencia mecánica y térmica, en forma de monolitos para evitar la pérdida de carga.

Se han desarrollado diferentes tecnologías catalíticas para el control de los principales contaminantes atmosféricos de los gases de combustión de los motores de gasolina (CO e hidrocarburos inquemados y NO<sub>x</sub>). La primera de ellas fue el convertidor catalítico de oxidación, en el que se utiliza un catalizador diseñado para promover la combustión del CO y los hidrocarburos inquemados. Para asegurar una atmósfera oxidante en el gas de entrada al catalizador se añade aire secundario al sistema, independientemente de las condiciones de operación del motor. Estos convertidores utilizan como fase activa una mezcla de Pt y Pd y operan en el intervalo de temperatura de 250-600° C, con velocidades espaciales que varía desde 10000 a 100000 h<sup>-1</sup>. No obstante, estos sistemas no controlan la emisión de NO<sub>x</sub>.

Para poder resolver este problema apareció la tecnología con doble lecho catalítico. El convertidor presenta un primer lecho que contiene un catalizador capaz de reducir el NO<sub>x</sub> a nitrógeno molecular. Para ello, el gas de combustión del motor que se alimenta a este primer lecho debe ser ligeramente reductor y contener H<sub>2</sub>, CO e hidrocarburos inquemados en concentraciones suficientes para reducir el NO que contienen dichos gases. La fase activa por excelencia para este primer lecho catalítico reductor es el Rh. En un segundo lecho catalítico de oxidación, como el que se ha comentado anteriormente, situado a continuación del lecho de reducción, se queman el H<sub>2</sub>, CO y los hidrocarburos inquemados que quedan en exceso, inyectando aire secundario a la entrada del catalizador.

La tecnología que más se utiliza para el control de las emisiones gaseosas de los vehículos de gasolina es el convertidor catalítico de tres vías, que permite eliminar simultáneamente los tres contaminantes gaseosos (CO, hidrocarburos inquemados y NO<sub>x</sub>) en un único catalizador. Para que esta tecnología funcione el motor debe operar siempre con una relación aire a combustible cercana a la estequiométrica. De esta manera, el catalizador utiliza los contaminantes reductores (CO, H<sub>2</sub> e hidrocarburos inquemados) para reducir

el  $\text{NO}_x$  a nitrógeno molecular, oxidándose éstos a  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. Existe una ventana de operación de la relación aire a combustible muy estrecha para mantener niveles de conversión de 80% para estos contaminantes. Por tanto, el factor clave en esta tecnología es un sistema de control de oxígeno en los gases de combustión de ciclo cerrado, que consigue mediante un sensor de oxígeno muy sofisticado, colocado inmediatamente antes del catalizador, mantener esta relación cercana a la estequiométrica para cualquier perturbación que pueda producirse en el motor.

Un catalizador de tres vías típico está compuesto por una mezcla de Pt/Rh como fase activa soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  estabilizada, en monolito cerámico. Como la respuesta en el sistema de ciclo cerrado de control de oxígeno no es siempre inmediata y, a veces, durante décimas de segundos el catalizador puede encontrarse con un exceso o defecto de oxígeno, se añade a la alúmina óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ ), que presenta unas propiedades redox muy interesantes para este proceso. El  $\text{CeO}_2$  es capaz de ceder oxígeno en condiciones ricas en combustible para consumir el CO y los hidrocarburos inquemados o de consumirlo cuando éste está en exceso.

Los catalizadores de tres vías presentan problemas de desactivación con compuestos de plomo, azufre, fósforo y zinc, que pueden estar contenidos en las gasolinas.

La nueva regulación medioambiental está poniendo mucho énfasis en la reducción de los hidrocarburos en los gases de combustión de los vehículos de gasolina. La mayoría de los hidrocarburos (60-80% del total emitido) se producen durante el arranque en frío, en los dos primeros minutos de operación de un vehículo. En estos primeros minutos de operación el catalizador no ha adquirido la temperatura óptima y, por tanto, no puede eliminar la gran cantidad de contaminantes gaseosos que lo atraviesan, principalmente hidrocarburos. Se están abordando nuevas tecnologías para poder evitar la emisión de hidrocarburos en los primeros minutos de operación como catalizadores soportados en monolitos metálicos y calentados eléctricamente, trampas de hidrocarburos o catalizadores calentados químicamente.

El mundo está demandando cada vez más mayores eficiencias en los sistemas de combustión para evitar el consumo de combustible fósiles y las emisiones de  $\text{CO}_2$ . Los modernos convertidores catalíticos de tres vías son muy eficientes en la reducción simultánea de CO, hidrocarburos y  $\text{NO}_x$ , pero el motor en sí genera grandes cantidades de  $\text{CO}_2$ , contribuyendo al calentamiento global del planeta. Mejorar la eficacia de combustión para reducir el consumo de combustible y las emisiones de  $\text{CO}_2$  requiere aumentar la relación aire a combustible muy por encima de la estequiométrica,

para quemar completamente el combustible, pero esto implicaría una disminución significativa de la conversión de  $\text{NO}_x$  en los convertidores de tres vías modernos. La solución ideal para esta situación sería la descomposición catalítica directa del NO en  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ . Existe un catalizador de Cu soportado en zeolita ZSM-5 que es capaz de llevar a cabo esta reacción, pero la zeolita no es estable en presencia de vapor de agua a las temperaturas de operación.

El catalizador de almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  (NSR) ofrece una solución basada en un proceso en dos etapas en el que el motor cambia periódicamente entre una etapa larga de combustión en exceso de oxígeno y una etapa muy corta de combustión en condiciones ricas de combustible. El catalizador de NSR combina la actividad oxidativa del Pt con la capacidad de almacenamiento del óxido de bario. Durante la etapa de combustión en exceso de oxígeno, las partículas de Pt del catalizador oxidan el NO a  $\text{NO}_2$  y éste reacciona con el óxido de bario para formar nitrato de bario. Durante la etapa, muy corta, de combustión rica, el gas de combustión presenta defecto de oxígeno y, por tanto, exceso de gases reductores como el CO,  $\text{H}_2$  e hidrocarburos, que reducen el nitrato de bario produciendo  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. La presencia de  $\text{SO}_2$  en los gases de combustión desactiva el catalizador irreversiblemente, porque se produce sulfato de bario, mucho más estable que el nitrato de bario. Esta nueva tecnología es sólo aplicable, por tanto, en mercados con disponibilidad de gasolinas con muy bajos niveles de azufre, como en Japón y en Suecia.