

## CONVERTIDOR CATALÍTICO DUAL-IMP A BASE DE METALES NO NOBLES

Salvador CASTILLO-CERVANTES<sup>1</sup>, Marina MORÁN-PINEDA<sup>1</sup>, Gustavo FLORES-RAMOS<sup>1</sup>,  
Manuel SÁNCHEZ-RUBIO<sup>2</sup> y Leonel GONZÁLEZ-CRUZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central 152, México 07730 D.F.

<sup>2</sup>PEMEX-Refinación

(Recibido diciembre 1994, aceptado mayo 1995)

Palabras clave: convertidor catalítico, metales no nobles, gasolina con plomo, relación estequiométrica

### RESUMEN

Se presenta el desarrollo de un convertidor catalítico a base de metales no nobles que pueda utilizarse en automotores a gasolina con y sin plomo, orientado preferentemente a vehículos que no disponen de sistema automático de inyección que controle la relación aire/combustible. Este convertidor fue desarrollado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y auspiciado por PEMEX-Refinación como una contribución a la reducción de emisiones contaminantes en el parque vehicular en circulación en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) en modelos anteriores a 1990, sin limitar su uso para los modelos posteriores.

### ABSTRACT

This study shows the catalytic converter developed by the Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) on the basis of non precious metals. This converter can utilize leaded and unleaded gasolines. The optimum performance of the IMP converter is achieved with a fuel injection system or with a closed-loop A/F ratio control system. This converter was developed for IMP under the auspices for PEMEX-Refination and is a contribution to the air quality improvement research program in Mexico City Metropolitan Area (MCMA). It was designed for car models older than 1990, but it can be used in newer models, too.

### INTRODUCCIÓN

De acuerdo con estudios recientes, la contaminación por fuentes móviles se ha incrementado año con año como se puede observar en la **tabla I** (SEDESOL/INE-DGN 1993). Tomando en cuenta que en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) la contaminación por este concepto es aproximadamente el 80% del total, es decir que las emisiones por fuentes fijas y naturales sólo representan el 20% restante, resulta de vital importancia la búsqueda de soluciones al problema de contaminación ambiental por emisiones vehiculares (fuentes móviles).

En la reducción de emisiones vehiculares existen varias alternativas para su control, por ejemplo, el suministro de mejores gasolinas, incluyendo las sin plomo, aplicación de nuevas tecnologías en ingeniería automotriz así como la instalación de convertidores catalíticos.

En México, todos los vehículos a partir de los modelos 1991 traen un convertidor catalítico, que funciona con un sistema automático de inyección de combustible "fuel

injection" controlado por un sensor de oxígeno mediante el cual se maneja la relación aire/combustible y que de hecho, de este sistema depende la eficiencia del convertidor. Desafortunadamente, de los tres y medio millones de vehículos que actualmente circulan en la ZMVM, más del

**TABLA I.** ORIGEN Y TENDENCIA DE CONTAMINANTES EN LA ZONA METROPOLITANA DEL VALLE DE MÉXICO (EN PORCIENTO)

Fuente	1990	1991	1992
Móvil	76.0	76.6	79.7
Fija	8.0	8.4	9.3
Natural	16.0	15.0	11.0

TABLA II. CARACTERÍSTICAS DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS A BASE DE METALES NOBLES

I			II			III		
ESTRUCTURA FÍSICA DE SUBSTRATOS			SOPORTES			SISTEMAS METÁLICOS ACTIVOS (M. NOBLES)		
NÓDULO	PANAL	PANAL DE METAL	ALUMINA	ALUMINA MÁS T. RARA	ÓXIDOS BINARIOS	Pt, Pd, Rh, Ru	Pt / Pd Pt / Rh Pd / Rh	Pt / Pd / Rh

50% no cuenta con un sistema automático de inyección ni tampoco con convertidor catalítico.

Los convertidores catalíticos están clasificados como: oxidantes, reductores o reductores-oxidantes y los avances tecnológicos (Bartley *et al.* 1992) en ellos se han llevado al cabo en tres áreas específicas como se describe en la **tabla II**.

Actualmente el convertidor catalítico reductor-oxidante conocido como convertidor catalítico de tres vías (TWC) a base de metales nobles (Pt, Rh, Pd), es el de mayor uso a nivel mundial (Taylor 1993), ya que como característica principal, reduce los tres contaminantes: hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) en su único lecho catalítico (Bernler *et al.* 1992), sin la necesidad de la alimentación de aire adicional. Sus restricciones son: uso sólo en gasolina sin plomo y, por lo que respecta a su eficiencia en la conversión de cada uno de los tres contaminantes, ésta depende de la relación aire/combustible (A/C=1) como se puede observar en la **Fig. 1**.

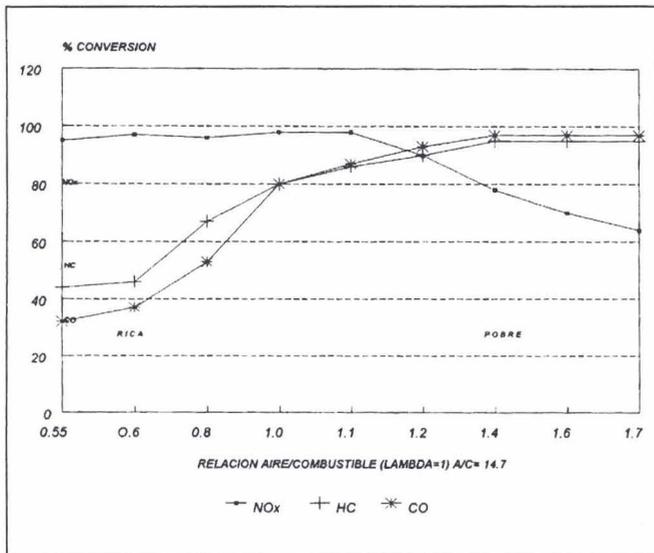


Fig. 1. Comportamiento de la eficiencia del catalizador del convertidor catalítico de tres vías

Las normas para el control de emisiones vehiculares en la ZMVM, mediante convertidores catalíticos emitidas por la SEDESOL (1991), relativas a los niveles máximos

permisibles para vehículos nuevos y en circulación, están clasificadas de la siguiente manera:

La norma NOM-PA-CCAT-024/93 para vehículos automotores en circulación con convertidor catalítico que usan gasolina sin plomo, gas L.P. y gas natural, con peso bruto vehicular de 400 a 3,000 kilogramos, establece los niveles de 1.2% vol. de CO y 220 ppm HC.

En la siguiente norma, descrita en la **tabla III**, se expresan las características y los porcentajes de eficiencia de conversión mínima de gases contaminantes exclusiva para convertidores catalíticos a base de metales nobles que se adapten a vehículos en cuyo diseño original no estaba considerada la utilización de gasolina sin plomo o gas LP como combustible (SEDESOL-Norma 1991).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Convertidor catalítico dual-IMP

El convertidor catalítico dual-IMP es oxidante del tipo panel cerámico a base de metales no preciosos, el cual oxida los hidrocarburos y el monóxido de carbono sin la necesidad de adición de aire, así como una leve reducción de óxidos de nitrógeno; estas reacciones se llevan a cabo en una etapa y en un solo lecho catalítico. Su eficiencia en la reducción de los contaminantes antes citados depende del control de la relación estequiométrica aire/combustible; es por ello que en el uso de este convertidor es necesaria la adaptación de un sistema regulador aire/combustible en el vehículo en el que se va a instalar.

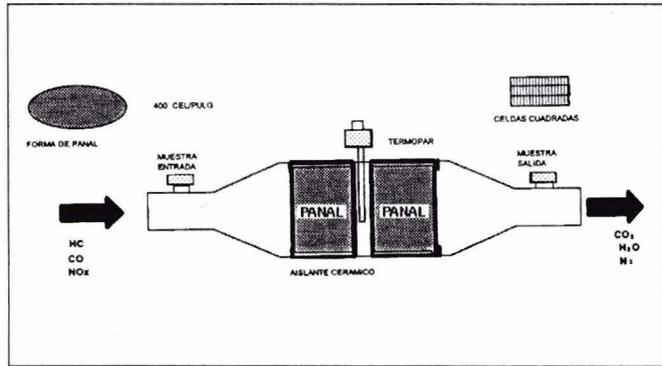
En este convertidor se utiliza la tecnología de punta en lo relativo a sustratos o soportes y sistemas de recubrimiento (Nunan y Bradley 1992). La parte innovadora corresponde al sistema catalítico metálico, el cual está integrado por una triplete de metales no nobles (Castillo *et al.* 1993). El sustrato utilizado es del tipo panel "honeycomb" de forma elíptica de 400 celdas por pulgada cuadrada, fabricado de cordierita. Por lo que respecta al recubrimiento "wash-coat", éste es a base de gamma-alúmina estabilizada con un óxido de tierra rara.

El sistema catalítico activo está constituido por la triplete metálica a base de cromo, cobre y níquel en una relación 3:2:1, respectivamente. Cabe aclarar que el sustrato y el sistema de recubrimiento no son comerciales y ambos fueron desarrollados a nivel prototipo específicamente

**TABLA III.** PORCENTAJES DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN MÍNIMA DE GASES CONTAMINANTES PARA CONVERTIDORES CATALÍTICOS INSTALADOS EN VEHÍCULOS

VOLUMEN DE DESPLAZAMIENTO	CONVERTIDOR CATALÍTICO			CONVERSIÓN MÍNIMA (%)		
	CILINDRADA (cm <sup>3</sup> )	VOLUME N (cm <sup>3</sup> )	CARGA TOTAL CATALIZADOR (g)	RELACIÓN METÁLICA (cm <sup>3</sup> )	HC	CO
Hasta 1800	1235	1.74	5:0:1	60	60	25
De 1801 a 3200	1475	2.08	5:0:1	60	60	25
De 3201 a 5900	1988	2.77	5:0:1	60	60	25

para este convertidor (Miramontes *et al.* 1993). En la **Fig. 2** se presenta el esquema del convertidor catalítico dual-IMP.



**Fig. 2.** Esquema del convertidor catalítico dual-IMP

La evaluación del convertidor catalítico dual-IMP se realizó en dos etapas: la primera fue a nivel motor de banco sin carga y la segunda a nivel mini-flotilla en vehículos de diferentes marcas y modelos. En ambas se les aplicaron a los convertidores evaluados los métodos de caracterización que se describen en la **tabla IV** (Anderson y Pratt 1985), con el fin de tener un control de sus características principales.

**A. Evaluación en motor de banco**

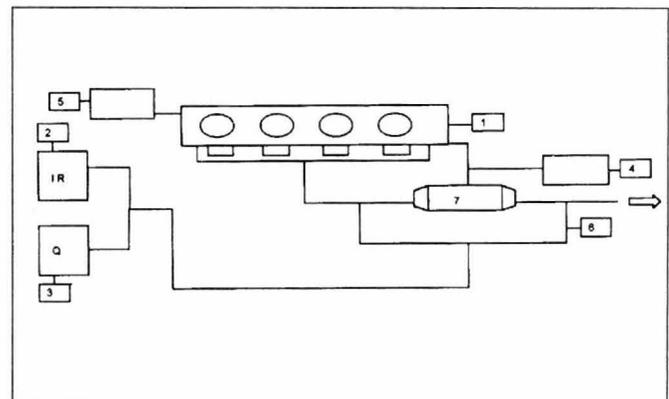
En la evaluación del convertidor catalítico dual-IMP se utilizó un sistema experimental a nivel motor de banco, el cual se describe en seguida y se esquematiza en la **Fig. 3**:

1. Motor de banco VW-1800 cc, 4 cilindros, 72 H.P., sin carga y sin sistema automático de regulación de la relación A/C
2. Equipo analítico IR Marca Hamilton Test, para la medición de CO (% vol), HC (ppm), CO<sub>2</sub> (% vol), O<sub>2</sub> (% vol) y RPM

3. Equipo analítico Signal SERIE 4000 para la medición de NOx por quimiluminiscencia
4. Equipo de monitoreo de temperatura
5. Consola de control de operación del motor:
  - Vacío de motor
  - Presión de aceite
  - Temperatura del motor
  - Carga del alternador
6. Sistema de toma de muestras de gases
7. Convertidor catalítico dual-IMP

Las pruebas se realizaron usando gasolina con y sin plomo operando el motor con una relación aire/combustible de 13.0 (rica en combustible). El programa de pruebas es el siguiente:

La medición de los gases se realizó antes y después del convertidor a tres velocidades angulares (rpm), el tiempo de prueba es de 4 horas por turno, dos al día (mañana y tarde), hasta completar 150 horas de prueba (**Tabla V**).



**Fig. 3.** Esquema del sistema experimental a nivel motor de banco para el convertidor catalítico dual-IMP

**TABLA IV. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN APLICADOS AL CONVERTIDOR CATALÍTICO DUAL-IMP**

Método	Propiedad
• Absorción atómica	• Concentración de metales activados
• Emisión de plasma	• Concentración de tierras raras
• Difracción de rayos x	• Análisis estructural
• Microscopía electrónica de barrido	• Uniformidad de recubrimiento
• BET	• Área superficial y volumen de poro

### B. Evaluación en mini-flotilla (vehículos)

Para esta prueba se seleccionaron siete vehículos de diferentes marcas y modelos, seis de ellos con sistema normal de carburación a los cuales se les adaptó un sistema regulador automático de la relación aire/combustible, con un sensor de oxígeno especial para gasolina con plomo, el sistema se programó para operar en el punto estequiométrico cuyo valor es A/C = 14.7, lo que correspondió a 14.7 partes de aire por una de combustible (Skowron y Scaparo 1990). Se utilizó únicamente un vehículo con el sistema de "fuel injection". De estos siete vehículos 3 fueron particulares (Topaz 90, Tsuru 90 y Dodge 76) y los 4 VW-Sedan fueron taxis. En la **tabla VI** se describe la mini-flotilla.

La medición de emisiones de gases de escape de los siete vehículos se llevó a cabo en un equipo CVS "constant volume sample", siguiendo el método establecido por la Norma Oficial Mexicana NOM-AA-11-1980, que es equivalente al procedimiento FTP-75 del "Code of Federal Regulations" de EUA. El método para la determinación de emisiones de gases de escape plantea la realización de una prueba de pre-acondicionamiento con el ciclo FTP-74, continuando con un reposo de 12 horas bajo condiciones controladas de temperatura y humedad y finaliza con la prueba FTP-75.

**TABLA VI. CARACTERÍSTICA DE LOS VEHÍCULOS DE LA MINIFLOTILLA**

Vehículo	Modelo	Cilindros	Sistema de inyección de combustible
Topaz	1990	4	"Fuel injection"
Tsuru	1990	4	Circuito cerrado
Dodge	1976	6	Circuito cerrado
WV-Sedan	1990(1)	4	Circuito cerrado
WV-Sedan	1990(3)	4	Circuito cerrado
WV-Sedan	1988	4	Circuito cerrado
WV-Sedan	1989	4	Circuito cerrado

**TABLA V. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL MOTOR (A/C=13)**

Revoluciones (RMP)	Espacio velocidad GSHV(h <sup>-1</sup> )	Temperatura del convertidor (°C)
900	900	200-250
2000	2000	350-400
3000	3000	500-650

La prueba FTP-75 simula un recorrido de 17.86 km y consta de una etapa en frío "cold transient", una intermedia "phase stabilized", una de reposo "shut down" y una caliente "hot transient", con una duración de 41.3 minutos. Mediante este método se obtienen las concentraciones de monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno, además del rendimiento del combustible.

El programa de evaluación consiste en realizar una prueba CVS testigo a cada vehículo sin el convertidor catalítico por duplicado y posteriormente con el convertidor instalado. La siguiente prueba se hace a los 1000 km, luego a los 2000 km y después cada 5000 km, hasta completar el programa de recorrido para cada vehículo o bien que ocurra la desactivación del catalizador. Las pruebas se verificaron con gasolina con plomo y sólo en un vehículo se trabajó con gasolina sin plomo.

## RESULTADOS Y DISCUSION

### I. Resultados de la evaluación del convertidor catalítico dual-IMP en motor de banco

Los valores que se presentan en la **tabla VII** son las conversiones promedio de gases de escape del motor de banco durante las 150 horas de prueba, utilizando gasolina con y sin plomo.

**TABLA VII.** VALORES PROMEDIO DE CONVERSIÓN DE EMISIONES DE GASES DE ESCAPE DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO DUAL-IMP EN MOTOR DE BANCO CON GASOLINA DE PLOMO

Gasolina	Tiempo de prueba horas	% de Conversión promedio de emisiones		
		HC	CO	NOx
Nova con plomo	150	43.53	42.66	12.39
Magna-Sin plomo	150	63.25	66.36	46.12

**TABLA VIII.** VALORES PROMEDIO DE CONVERSIÓN DE EMISIONES DE GASES DE ESCAPE DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO DUAL-IMP EN LA PRUEBA DE MINI-FLOTILLA CON GASOLINA DE PLOMO

Vehículo Modelo	Km	Sistema de carburación	% CEPR*		
			HC	CO	HC
Topaz-90	55,000	"Fuel injection"	50.0	76.7	19.6
Tsuru- 90	35,000	Circuito cerrado	46.1	59.3	3.5
Dodge-76	30,000	Circuito cerrado	45.7	46.2	12.0
VW-90 (3)	25,000	Circuito cerrado	57.5	61.5	0.0
VW-90 (1)	20,000	Circuito cerrado	58.4	72.5	0.0
VW-89	20,000	Circuito cerrado	39.3	56.5	0.0
VW-88	20,000	Circuito cerrado	58.6	60.8	0.0

\* Conversión de emisiones promedio de recorrido

**II. Resultados de la evaluación del convertidor catalítico dual-IMP en la prueba de miniflotilla**

En la **tabla VIII** se presentan los valores de conversión promedio de gases de escape, durante los diferentes recorridos de los vehículos de la mini-flotilla, utilizando gasolina con plomo.

En las **Figs. 4 a 11** se puede apreciar de manera más detallada el comportamiento de la conversión de los tres contaminantes (HC, CO y NOx) durante el recorrido de cada uno de los vehículos que integraron la mini-flotilla, a manera de referencia en la **Fig. 12** se presenta el com-

portamiento de la eficiencia del convertidor catalítico comercial del tipo de tres-vías a base de metales preciosos y con gasolina sin plomo.

En la **tabla IX** se muestran los valores promedio de conversión de emisiones de gases de escape del convertidor catalítico dual-IMP en el vehículo Topaz-90, que fue el único que se evaluó con gasolina sin plomo; así mismo, en la **Fig. 11** se muestra el comportamiento de la conversión durante el recorrido total de la prueba.

En las pruebas realizadas con gasolina con plomo las causas principales de la desactivación del catalizador fue-

**TABLA IX.** VALORES PROMEDIO DE CONVERSIÓN DE EMISIONES DE GASES DE ESCAPE DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO DUAL-IMP EN UN VEHÍCULO DE LA MINI-FLOTILLA CON GASOLINA SIN PLOMO

Vehículo Modelo	km	Sistema de carburación	% CEPR*		
			HC	CO	NOx
Topaz-90	55,000	"Fuel injection"	63.5	70.5	9.6

\* Conversión de emisiones promedio de recorrido

**TABLA X.** CONTENIDO DEL PLOMO DE LOS MONOLITOS USADOS EN LA PRUEBA DE MINI-FLOTILLA CON GASOLINA CON PLOMO

Vehículo y Modelo	km	% Pb
Topaz- 90	56,000	1.75
Tsuru- 90	35,000	1.25
Dodge-76	30,000	0.97
VW-90	25,000	1.16

ron tanto la destrucción en algunos casos del monolito cerámico (sustrato), como la pérdida de recubrimiento "wash-coat" en otros. Por ejemplo, en el caso de los vehículos Tsuru-90 y Dodge-76, al desmontar el convertidor y analizar los monolitos se encontró que gran parte de la superficie del monolito no tenía recubrimiento y por lo tanto se había perdido superficie metálica activa del catalizador (Figs. 5 y 6). Para el caso de los taxis VW-Sedán, en tres de ellos, VW-90 (1), 89 y 88, la causa de la pérdida de actividad se debió a la destrucción total de los monolitos (Figs. 8 a 10), sin embargo no ocurrió lo mismo en el VW-90(3), ya que sólo presentó un ligero desgaste en el recubrimiento (Fig. 7).

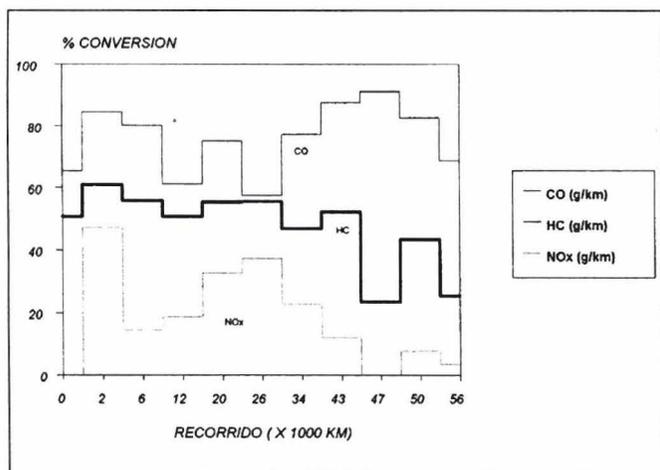
En el vehículo Topaz-90 que fue el de mayor recorrido (56,000 km), las causas de pérdida de actividad de acuerdo con los análisis realizados al catalizador pueden ser atribuidas a varios aspectos como son el desgaste que presentaba el recubrimiento y a los depósitos de carbón, ya que en este caso el monolito quedó entero, mostrando sólo en algunas partes pequeños desgastes en la estructura; por lo anterior

estaría justificado establecer como vida útil del convertidor los 56,000 km de recorrido, ya que de no haberse perdido parte del recubrimiento, ésta podría haber sido mayor.

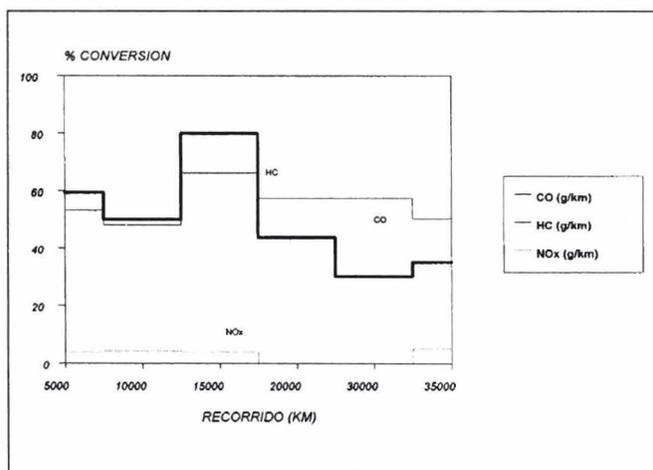
Por lo que respecta al envenenamiento por plomo del catalizador, los resultados obtenidos en los análisis realizados a los monolitos usados en estas pruebas demuestran que el depósito de plomo es mínimo, como se puede apreciar en la **tabla X**, cabe aclarar que la gasolina utilizada en esta prueba fue NOVA (con plomo) y toda se compró en una gasolinera pública, el análisis de esta gasolina es el que se muestra en la **tabla XI**.

**TABLA XI.** ANÁLISIS DE LA GASOLINA NOVA UTILIZADA EN LA PRUEBA DE MINI-FLOTILLA

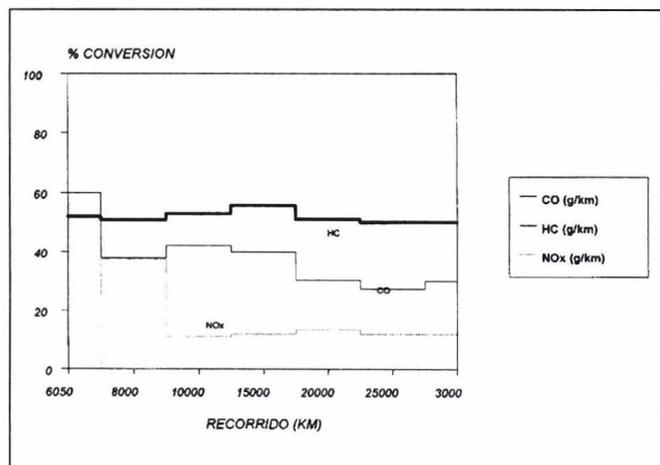
% Pb / Gal	% Peso de S	RON	PVR, lb/Pulg <sup>2</sup>
0.34	0.17	81-86	7.5-8.0



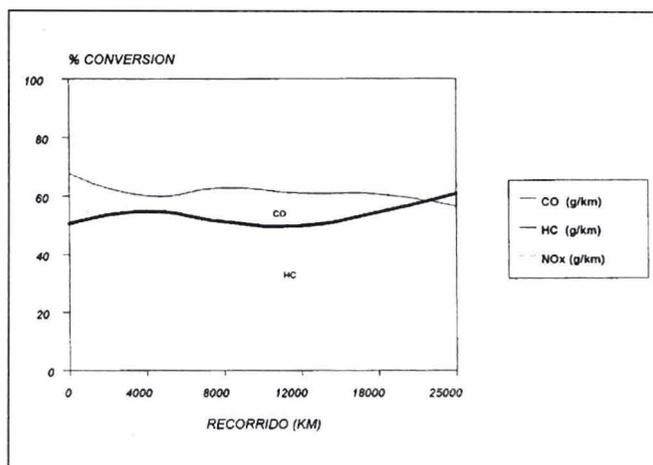
**Fig. 4.** Emisiones de Topaz 1990 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema "fuel injection"



**Fig. 5.** Emisiones del Tsuru 1990 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C



**Fig. 6.** Emisiones del Dodge 1976 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C



**Fig. 7.** Emisiones de VW-Sedan 1990-3 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C

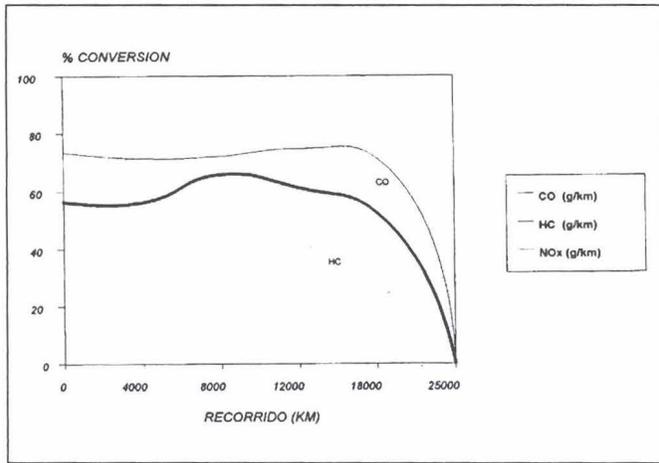


Fig. 8. Emisiones de VW-Sedan 1990-1 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C

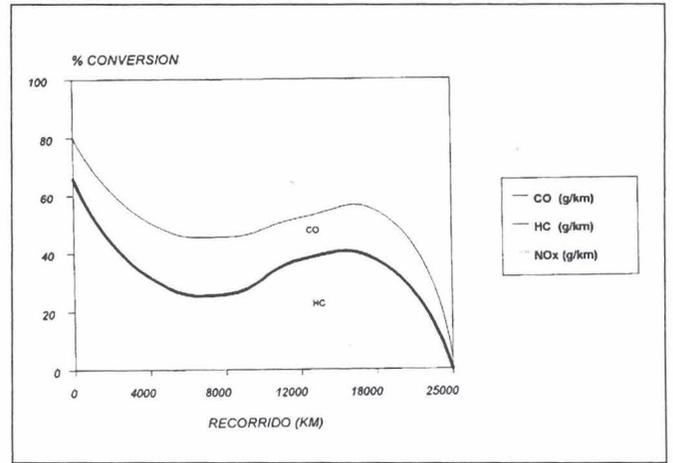


Fig. 9. Emisiones de VW-Sedan 1989 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C

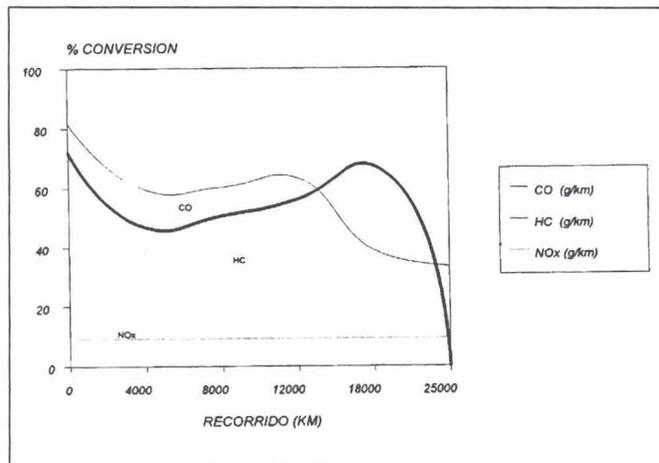


Fig. 10. Emisiones de VW-Sedan 1988 gasolina con plomo y convertidor dual-IMP con sistema regulador A/C

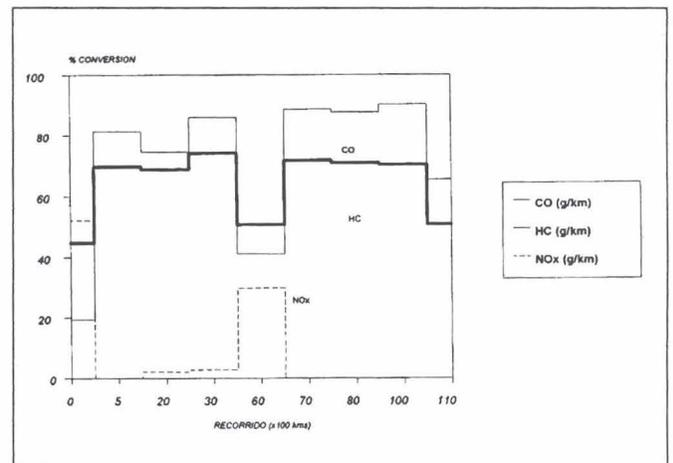


Fig. 11. Emisiones de Topaz 1990 gasolina sin plomo y convertidor dual-IMP con sistema "fuel injection"

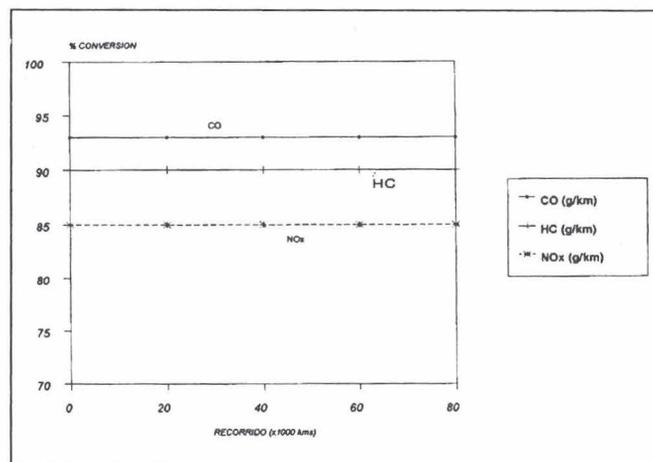


Fig. 12. Comportamiento de eficiencia de convertidor catalítico comercial del tipo tres vías a base de metales preciosos y con gasolina sin plomo

## CONCLUSIONES

El comportamiento de la actividad del convertidor catalítico dual-IMP en la prueba de mini-flotilla cuando se utiliza gasolina con plomo, muestra una resistencia notable al envenenamiento por plomo, así como una eficiencia aceptable en la oxidación de HC y CO, siendo ésta del orden de 50% y 60%, respectivamente.

Por lo que respecta a los resultados, cuando se utiliza gasolina sin plomo, la eficiencia se incrementa mostrando conversiones del orden de 60% para HC y de 70% para el CO, sin embargo, el orden de reducción de los NOx es aún bajo, ya que en algunos casos sólo la presenta de aproximadamente 10%. Este sería el primer punto de mejora del convertidor conjuntamente con la parte relativa al sustrato y el sistema de recubrimiento, para alcanzar mejores conversiones de NOx (mínimo del 25%) y una mayor vida útil del mismo.

Con base en lo anterior y tomando en cuenta que este convertidor es a base de metales no preciosos, lo cual presenta una gran ventaja tanto en el aspecto económico, al no depender del uso de metales preciosos, como en el hecho de contar con un convertidor catalítico desarrollado totalmente en el IMP lo que significa una independencia de carácter tecnológico y de acuerdo con la norma emitida por SEDESOL (1991) para el uso de convertidores catalíticos para el programa de remodelación (o reposición) del parque vehicular en circulación en la ZMVM, este convertidor podría considerarse como una alternativa o bien para ser usado en ciudades o países donde aún se utilice gasolina con plomo.

## REFERENCIAS

- Anderson J.R. y Pratt K. C. (1985). *Introduction to characterization and testing of catalysts*. Academic Press, Londres.
- Bartley G.J., Webster D.E. y Matthey J. (1992). Advanced three-way catalyst formulations for high temperature applications. SAE-930076.
- Bernler H. y Lundgren L. (1992). Deterioration of three-way automotive catalyst. Part I. Volvo technological development. SAE-930937.
- Castillo S., Morán M. y Miramontes L. (1993). Procedimiento para la preparación de monolitos cerámicos catalíticamente activos para la reducción de contaminantes provenientes de motores a gasolina con plomo. Patente Exp. 931182, México.
- Miramontes L., Vargas A. y Serrano M. (1993). Proceso para recurrir monolitos cerámicos y producto resultante. Patente Exp. 933937, México.
- NOM (1980), Norma Oficial Mexicana NOM-AA-11-1980, que establece el procedimiento equivalente FTP-75 (CVS) del "Code of Federal Regulation" de EUA.
- NOM (1993), Norma Oficial Mexicana NOM-PA-CCAT-024/93, que establece los niveles máximos permisibles para vehículos nuevos y en circulación de 1991-1993. Publicado en el Diario Oficial 25 de mayo de 1993.
- Nunan J.G. y Bradley A. (1992). Physicochemical properties of Ce-containing three-way catalysts and effect of Ce on catalyst activity. *J. Catal.* 133, 309-324.
- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social)-Norma (1991). Publicada en el Diario Oficial el 29 de octubre de 1991. que establece las características y los porcentajes de eficiencia de conversión mínima de gases contaminantes para convertidores catalíticos en vehículos.
- SEDESOL (Secretaría de Desarrollo Social) e INE (Instituto Nacional de Ecología)-DGN (Dirección General de Normatividad) (1993). A00-DGNA-06.
- Skowron J. y Scaparo J. (1990). Demonstration of a catalyst retrofit system to reduce vehicle emissions within Mexico City. Allied Signal Inc. SAE-902117.
- Taylor K.C. (1993). Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems. *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35, 457-481.