



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y

MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO

DE INGENIERO AUTOMOTRIZ

**TEMA: “ESTUDIO DE LA REDISTRIBUCIÓN DE METALES DEL
MONOLITO EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVILES
MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN A
TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA ELIMINACIÓN DEL
COQUE”**

AUTORES: VELASCO PILLIZA, OSWALDO MIGUEL

YUGCHA PILAMUNGA, CARLOS LENIN

DIRECTOR: ING. QUIROZ ERAZO, LEONIDAS ANTONIO Msc.

LATACUNGA

2019



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“ESTUDIO DE LA REDISTRIBUCIÓN DE METALES DEL MONOLITO EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVILES MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA ELIMINACIÓN DEL COQUE”** fue realizado por los Señores **Velasco Pilliza Oswaldo Miguel** y **Yugcha Pilamunga Carlos Lenin**, el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerza Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 03 de Diciembre de 2019



Ing. Leonidas A. Quiroz Erazo Msc

C.C.: 0502509995



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Nosotros, **Velasco Pilliza Oswaldo Miguel** y **Yugcha Pilamunga Carlos Lenin**, declaramos que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **ESTUDIO DE LA REDISTRIBUCIÓN DE METALES DEL MONOLITO EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVILES MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA ELIMINACIÓN DEL COQUE**, es de nuestra autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 03 de diciembre de 2019



Velasco Pilliza, Oswaldo Miguel

C.C.: 0503614067



Yugcha Pilamunga, Carlos Lenin

C.C.: 1804727228



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

AUTORIZACIÓN

Nosotros, **Velasco Pilliza Oswaldo Miguel** y **Yugcha Pilamunga Carlos Lenin** autorizamos a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación **ESTUDIO DE LA REDISTRIBUCIÓN DE METALES DEL MONOLITO EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVILES MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA ELIMINACIÓN DEL COQUE** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de nuestra responsabilidad.

Latacunga, 03 de diciembre de 2019

Velasco Pilliza, Oswaldo Miguel

C.C.: 0503614067

Yugcha Pilamunga, Carlos Lenin

C.C.: 1804727228

DEDICATORIA

A mi madre.

Marthita, quien me dio la vida y con amor me inculcó valores para ser una buena persona. Su ejemplo de perseverancia me enseñó a luchar para alcanzar mis metas y no dejarme decaer por los obstáculos que puedan presentarse. Siempre me protegiste cuando estabas conmigo y ahora que ya no estas, sé que siempre serás el ángel que me cuide.

A mis hermanos.

Jonathan y Jahir, a pesar de la distancia siempre están presentes en mi corazón. Sé que con su constancia y sacrificio lograrán sus objetivos.

Con mucho cariño y amor.

Oswaldo

DEDICATORIA

Para Wilber y Orfelina mis padres, cada palabra y consejo suyo se ve reflejado hoy en esta felicidad que tenemos para compartir, sus virtudes y valores están presentes en mí; y quiero ser siempre responsable de regalarles más alegrías y triunfos juntos.

Para Mishel mi hermana, quien al igual que yo sigue esforzándose día a día, ganándole a todas las dificultades de la vida para que en algún momento pueda cumplir sus propósitos que con su dedicación sé que así será.

A mis abuelitos con quienes comparto de felices momentos cuando estoy con ellos y todavía me regalan ese bonito ejemplo de respeto, trabajo y humildad, son también mi inspiración para seguir progresando.

Con todo amor y cariño

CARLOS

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme disfrutar de este maravilloso viaje llamado vida.

A mi familia en especial a mis tíos Nancy y Miguel, quienes me apoyaron en todo momento.

A la Lcda. Wilma López, sus consejos y apoyo incondicional me ayudaron a formarme como persona y como profesional.

A la Srta. Fabiola Alvares y el Ing. Byron Corrales, quienes me brindaron el valioso regalo de la amistad y siempre estuvieron conmigo.

Aún recuerdo el primer día que pise las aulas de esta valiosa institución y agradezco por la oportunidad de haberme permitido forjar aquí mi carrera profesional.

También quiero expresar mi gratitud al Ing. Leonidas Quiroz quien fue un excelente maestro en mi carrera universitaria, además que como tutor de este trabajo compartió sus conocimientos y me guió para culminarlo exitosamente; Al Dr. Trino Romero quien también me brindó su apoyo científico para el desarrollo de esta investigación.

Muchas Gracias a todos.

Oswaldo

AGRADECIMIENTOS

Gracias a ti Papito Dios, ha llegado este bonito momento de mi vida, gracias por tu bendición y por permitirme vivir para sentir la felicidad de cumplir este objetivo.

A mis padres Wilber y Orfelina, gracias por la confianza y amor que me tienen y porque siempre hicieron cuanto esfuerzo y sacrificio era necesario para que yo continúe estudiando.

A Mishel mi hermana, gracias por aportar con grandes momentos de ayuda en la casa junto con mamá, has estado pendiente de que todo esté bien.

Gracias a mis tías Romelia, Luz y Yolanda, recuerdo que desde niño me apoyaban y ayudaban en cualquier circunstancia que yo pasaba, gracias también por cuidarme en varias ocasiones.

A mi prima Patricia, gracias por regalarme el ejemplo de una vida correcta, gracias siempre por todo tu apoyo, y por todo ese cariño y amistad que me tienes.

Gracias a los Docentes de la Universidad, por todos los espacios de aprendizajes acompañados de alegrías que tuvimos, gracias Ing. Leonidas Quiroz, por aceptar ser parte de este trabajo aportando significativamente con sus ideas y correcciones teóricas y prácticas para llegar a concluir de manera acertada con el trabajo. Gracias también al Dr. Trino Romero, quien ha compartido de su experiencia científica para desarrollar la investigación.

Gracias a todos

CARLOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA	
CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
AGRADECIMIENTOS	vii
ÍNDICE DE CONTENIDOS	viii
ÍNDICE DE TABLAS	xii
ÍNDICE DE FIGURAS	xiv
ÍNDICE DE ECUACIONES	xvi
ÍNDICE DE ANEXOS	xvii
RESUMEN	xviii
ABSTRACT	xix

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1	Antecedentes	1
1.2	Planteamiento del Problema	5
1.3	Descripción resumida del proyecto	7
1.4	Justificación e Importancia	9
1.5	Objetivos	11
1.5.1	Objetivo General	11
1.5.2	Objetivos Específicos	11
1.6	Metas	12
1.7	Hipótesis	13
1.8	Variables de investigación	13
1.8.1	Variable Dependiente	13

1.8.2	Variable Independiente	14
1.9	Metodología de la investigación	15

CAPÍTULO II

CONVERTIDOR CATALÍTICO DE TRES VÍAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1	Convertidor Catalítico	20
2.1.1	Monolito.....	21
2.1.2	Soporte	25
2.1.3	Catalizador.....	26
2.1.4	Propiedades Técnicas de los Metales Preciosos:.....	27
2.1.5	Procesos en los catalizadores	29
2.1.6	Convertidor catalítico de tres vías	31
2.2	Caracterización de Catalizadores	33
2.2.1	Composición y estructura química	33
2.2.2	Textura y propiedades mecánicas.....	34
2.2.3	Actividad catalítica	34
2.2.4	Técnicas utilizadas en la caracterización de catalizadores.....	35

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA DE PRUEBAS

3.1	Introducción	41
3.2	Convertidores catalíticos de tres vías	42
3.2.1	Muestras de monolito.....	43
3.3	Caracterización Fisicoquímica De Las Muestras De Monolito	47
3.3.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	47
3.3.2	Oxidación a temperatura programada (TPO).....	49
3.3.3	Reducción a temperatura programada (TPR).....	52
3.3.4	Quimisorción de hidrógeno.....	56
3.4	Análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras de monolito.....	58

CAPÍTULO IV

CARACTERIZACIÓN DEL MONOLITO

4.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	60
4.2	Microscopia Electrónica De Barrido (SEM)	62
4.2.1	Monolito ACC	62
4.2.2	Monolito UCC	63
4.3	Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	64
4.3.1	Cantidad de metales nobles (Pt, Pd, Rh).....	64
4.3.2	Elementos que constituyen el monolito	67
4.3.3	Impurezas del monolito ACC y UCC	70
4.4	Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	72
4.4.1	Monolito ACC	72
4.4.2	Monolito UCC	75
4.5	Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	79
4.5.1	Monolito ACC	79
4.5.2	Desfases presentados en los perfiles TPR del monolito ACC.....	92
4.5.3	Comparativa de los perfiles TPR entre el monolito ACC Nuevo y Usado.....	94
4.5.4	Monolito UCC	96
4.5.5	Desfases presentados en los perfiles TPR de la muestra de monolito UCC	103
4.6	Procesos redox de las muestras ACC y UCC	104
4.7	Quimisorción de hidrógeno	106
4.7.1	Monolito ACC	106
4.7.2	Monolito UCC	108
4.8	Síntesis de la investigación	108
4.8.1	Monolito ACC	108
4.8.2	Monolito UCC	110

CAPÍTULO V

MARCO ADMINISTRATIVO

5.1	Factibilidad de la investigación.....	113
-----	---------------------------------------	-----

5.1.1	Recursos materiales	113
5.1.2	Recurso humano	114
5.1.3	Recurso financiero	115
5.1.4	Recursos tecnológicos.....	116
 CONCLUSIONES		117
RECOMENDACIONES		119
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		120
ANEXOS		124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	<i>Consumo total de H₂ (mmol H₂/g muestra) registrado para las muestras.....</i>	3
Tabla 2	<i>Contenido de carbón en los catalizadores</i>	4
Tabla 3	<i>Resultados de Quimisorción con hidrogeno para los diferentes catalizadores</i>	4
Tabla 4	<i>Características de las variables dependientes.....</i>	13
Tabla 5	<i>Características de las variables independientes.....</i>	14
Tabla 6	<i>Metodología utilizada en el desarrollo de la investigación</i>	18
Tabla 7	<i>Materiales utilizados en la fabricación de monolitos y soportes</i>	22
Tabla 8	<i>Soportes más comúnmente utilizados.....</i>	25
Tabla 9	<i>Características de los convertidores catalíticos</i>	32
Tabla 10	<i>Resultados del análisis Termogravimétrico (TGA).....</i>	60
Tabla 11	<i>Cantidad de metales nobles presentes en la muestra ACC (EDS).....</i>	65
Tabla 12	<i>Cantidad de metales nobles presentes en la muestra UCC (EDS)</i>	66
Tabla 13	<i>Elementos que constituyen el monolito ACC (EDS)</i>	68
Tabla 14	<i>Elementos que constituyen el monolito UCC</i>	69
Tabla 15	<i>Impurezas de las muestras ACC y UCC de convertidores catalíticos de tres vías usados</i>	71
Tabla 16	<i>Contribución de O₂ para las especies metálicas del monolito ACC.....</i>	74
Tabla 17	<i>Contribución de O₂ para las especies metálicas del monolito UCC</i>	78
Tabla 18	<i>Consumo de H₂ de especies metálicas del monolito ACC nuevo, reducido a 500 °. 81</i>	
Tabla 19	<i>Consumo de H₂ de especies metálicas del monolito ACC usado, reducido 300 °C. 84</i>	
Tabla 20	<i>Consumo de H₂ de las especies del monolito ACC usado, reducido a 500 °C.....</i>	86
Tabla 21	<i>Consumo de H₂ d especies metálicas del monolito ACC usado, reducido a 850°C. 90</i>	
Tabla 22	<i>Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito UCC reducido a 500°C.....</i>	97
Tabla 23	<i>Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito UCC</i>	101
Tabla 24	<i>Reacciones de oxidación-reducción del Pd-Pt y Rh</i>	106
Tabla 25	<i>Dispersión metálica alcanzada en el monolito ACC</i>	106
Tabla 26	<i>Dispersión metálica alcanzada en el monolito UCC</i>	108
Tabla 27	<i>Recursos materiales</i>	114

Tabla 28	<i>Recurso humano</i>	114
Tabla 29	<i>Costos recurso material</i>	115
Tabla 30	<i>Costos de pruebas de laboratorio</i>	115
Tabla 31	<i>Gastos varios</i>	116
Tabla 32	<i>Recursos tecnológicos</i>	116

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Árbol del problema.....	6
Figura 2.	Estructura del convertidor catalítico.....	21
Figura 3.	Estructura interna del monolito.....	23
Figura 4.	Monolito metálico enrollado.....	24
Figura 5.	Procesos redox del convertidor catalítico de tres vías.....	32
Figura 6.	Perfil TPR de muestras de catalizadores con Rh soportado.....	35
Figura 7.	TPO de una muestra de catalizador con Au.....	37
Figura 8.	Convertidores catalíticos de tres vías: a. ACC - b. UCC.....	43
Figura 9.	Monolito del convertidor catalítico ACC.....	44
Figura 10.	Monolito del convertidor catalítico UCC.....	44
Figura 11.	Bloques de monolito a. ACC – b- UCC.....	45
Figura 12.	Muestras de monolito a. ACC - b. UCC.....	46
Figura 13.	Muestras de los monolitos ACC y UCC.....	47
Figura 14.	Equipo TGA 1.....	48
Figura 15.	Muestra de monolito en el crisol.....	49
Figura 16.	Equipo Autochem II 2920.....	50
Figura 17.	Muestra de monolito colocada en el reactor en forma de U.....	51
Figura 18.	Equipo Tescan mira3.....	59
Figura 19.	Vista superficial de las muestras. a. Antes de la prueba; b. Finalizada la prueba ..	61
Figura 20.	Micrografía de la muestra de monolito ACC.....	62
Figura 21.	Micrografía de la muestra de monolito UCC.....	63
Figura 22.	Perfil TPO del monolito ACC.....	72
Figura 23.	Deconvolución en el perfil TPO del monolito ACC.....	73
Figura 24.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPO en la muestra ACC.....	75
Figura 25.	Perfil TPO de la muestra de monolito UCC.....	76
Figura 26.	Deconvolución en el perfil TPO de la muestra de monolito UCC.....	77
Figura 27.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPO en la muestra UCC.....	79
Figura 28.	Deconvolución en el perfil TPR a 500°C, de la muestra de monolito ACC.....	80

Figura 29.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 500°C en la muestra ACC.....	82
Figura 30.	Deconvolución en el perfil TPR a 300°C, de la muestra de monolito ACC.....	83
Figura 31.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 300°C en la muestra ACC.....	84
Figura 32.	Deconvolución en el perfil TPR a 500°C, de la muestra de monolito ACC.....	85
Figura 33.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 500°C en la muestra ACC.....	87
Figura 34.	Perfil TPR a 850°C de la muestra de monolito ACC.....	88
Figura 35.	Deconvolución en el perfil TPR a 850°C, de la muestra de monolito ACC.....	89
Figura 36.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 850°C en la muestra ACC.....	91
Figura 37.	Desfases de los perfiles TPR para la muestra de monolito ACC.....	92
Figura 38.	Perfiles TPR del monolito ACC nuevo y usado.....	94
Figura 39.	Deconvolución en el perfil TPR a 500°C, de la muestra de monolito UCC.....	97
Figura 40.	Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 850°C en la muestra UCC.....	98
Figura 41.	Perfil TPR de la muestra de monolito UCC.....	99
Figura 42.	Deconvolución en el perfil TPR de la muestra de monolito UCC.....	100
Figura 43.	Tiempo vs Temperatura de la prueba TPR en la muestra UCC.....	102
Figura 44.	Desfases de los perfiles TPR para la muestra de monolito UCC.....	103
Figura 45.	Procesos redox 1: ACC, 2: UCC.....	105

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1.	Porcentaje de dispersión metálica	38
--------------------	---	----

ÍNDICE DE ANEXOS

- Anexo 1.** Glosario de términos
- Anexo 2.** Sector automotor en cifras
- Anexo 3.** Convertidores catalíticos en el mercado automotriz
- Anexo 4.** Muestras de monolitos ACC y UCC
- Anexo 5.** Análisis TGA
- Anexo 6.** Análisis TPO
- Anexo 7.** Análisis TPR
- Anexo 8.** Análisis de Quimisorción
- Anexo 9.** Resultados EDS del monolito ACC y UCC
- Anexo 10.** Informe de resultados TGA, TPO y TPR
- Anexo 11.** Informes de Resultados de TPR y Quimisorción de Hidrógeno
- Anexo 12.** Cálculos

RESUMEN

La presente investigación estudió la redistribución de metales nobles en convertidores catalíticos de automóviles mediante técnicas experimentales. A partir de ensayos termogravimétrico (TGA) y oxidación a temperatura programada (TPO) se determinó los porcentajes de formación de coque de las muestras del monolito a temperaturas de 105°C y 140°C; mediante temperaturas de reducción (TPR) de 500°C y 850°C se generaron procesos redox en las especies metálicas, analizados a través de los termogramas, que demuestran la reacción del platino, paladio y rodio. El tratamiento y recuperación óptima de la fase activa del catalizador se define a temperaturas de calcinación de 300°C y reducción de 500°C; la identificación cualitativa y cuantitativa de especies metálicas presentes en el material activo de catálisis se realiza a partir de ensayos de microscopia electrónica de barrido (SEM) y Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). La estructura monolítica está conformada de alúmina y cordierita, además de promotores de reacción como carbón activo, óxidos de magnesio, zirconio, bario y cerio; en convertidores utilizados se evidencia impurezas tales como flúor, fósforo, calcio, cromo y hierro resultantes del desgaste y lubricación del motor de combustión interna. Se determinó que las especies metálicas se pueden limpiar y recuperar mediante procesos de reducción y oxidación.

PALABRAS CLAVE:

- **CONVERTIDORES CATALÍTICOS**
- **MONOLITO CERÁMICO**
- **PROCESOS REDOX**
- **CATÁLISIS**

ABSTRACT

This research shows the study of the redistribution of noble metals in automobile catalytic converters through experimental techniques. Such as the thermogravimetric (TGA) and programmed temperature oxidation (TPO) tests, the coke formation percentages of the monolith samples were determined at temperatures of 105 °C and 140 °C; by means of reduction temperatures (TPR) of 500 °C and 850 °C, redox processes were generated in the metallic species analyzed through the thermograms, which demonstrated the reaction of platinum, palladium and rhodium. The optimal treatment and recovery of the active phase of the catalyst was defined at calcination temperatures of 300 °C and reduction of 500 °C; the qualitative and quantitative identification of metallic species present in the active catalysis material was performed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersion spectroscopy (EDS). The monolithic structure was made up of alumina and cordierite, in addition to reaction promoters such as activated carbon, magnesium oxides, zirconium, barium and cerium; Impurities such as fluorine, phosphorus, calcium, chromium and iron resulting from wear and lubrication of the internal combustion engine were evidenced in converters used. It was determined that metallic species can be cleaned and recovered by reduction and oxidation processes.

KEY WORDS:

- **CATALYTIC CONVERTERS**
- **CERAMIC MONOLITH**
- **REDOX PROCESSES**
- **CATALYSIS**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

El constante crecimiento del parque automotor en el país y el mundo ha generado la mayor contaminación al ambiente, el vehículo como consecuencia de la combustión producida en el motor genera gases contaminantes, nocivos para el ambiente y para la salud, por tal motivo a través de los años se han venido buscando soluciones para evitar tal contaminación, y a partir del año 1975 se empezó a utilizar el convertidor catalítico, cuya función es convertir los gases contaminantes (monóxido de carbono, hidrocarburos y óxido de nitrógeno) en menos nocivos (dióxidos de carbono, vapor de agua y nitrógeno).

Dependiendo del número de vías se tiene tres tipos de convertidores catalíticos; una vía, el cual posee un catalizador de oxidación que actúa sobre el monóxido de carbono, de dos vías también llamado de bucle abierto que posee un catalizador de oxidación, que actúa sobre el monóxido de carbono e hidrocarburos, este es el primer catalizador implementado en el automóvil, es muy utilizado en vehículos a carburador debido a que para su funcionamiento se necesita exceso de oxígeno en la combustión. De tres vías llamado también de bucle cerrado que realiza la función de oxidación y reducción, refiriéndose a este en la actualidad como catalizador ideal debido a que elimina los tres contaminantes principales: HC (hidrocarburos), CO (monóxido de carbono), NO_x

(óxidos de nitrógeno), para el funcionamiento de este se necesita de vehículos con gestión electrónica ya que se requiere de una mezcla estequiométrica (aire/combustible) muy precisa.

Según la (AEADE, 2019) (Asociación de Empresas Automotrices del Ecuador) en su estudio No. 27 correspondiente a diciembre del 2018 señala que en el país existen un total de 1,965.538 vehículos livianos de los cuales alrededor de 432.938 se encuentran en la ciudad de Quito, del total de emisiones de CO₂ de la ciudad se tiene que el 52% corresponde a la producida por los vehículos el 35% es industrial y el 13% corresponde a la basura.

ANETA en su estudio señala que en Ecuador en el año 2015 se produjo 5,7 millones de toneladas de CO₂ de los cuales el 52 % corresponde a la combustión de diésel y gasolina en vehículos, el resto se distribuye en contaminación industrial y desperdicios, por lo que el uso generalizado de los convertidores catalíticos se ve obligado a todos los vehículos para tratar de disminuir estos índices de contaminación en la ciudad.

En la actualidad todos los catalizadores contienen los metales nobles Pt, Pd, Rh, debido a su alto costo y su limitada disponibilidad es importante utilizar menos concentraciones de estos en la eliminación de gases contaminantes producidos en la combustión, esto sin perder el control en las emisiones dadas por las regulaciones existentes; también es importante poder recuperar dichos metales. Para ello mediante el estudio de superficie con la utilización de las técnicas como: termo-desorción a temperatura programada de hidrogeno (TPD-H₂), Reducción a temperatura

programada (TPR), Oxidación a temperatura programada (TPO), ayudan a determinar la eficiencia relativa de un catalizador y el control de la degradación de la actividad catalítica con el tiempo de uso.

(Costa, 2009), en su investigación de preparación y caracterización de un óxido mixto a base de cerio para ser utilizada en catalizadores de tres vías, realiza un estudio en el cual oxida el catalizador a diferentes temperaturas durante 1 hora y luego analiza el sólido por la técnica denominada Reducción a Temperatura Programada (TPR), utilizó 100 mg de muestra del catalizador a un flujo de H_2 (5.225%) /Ar (30 ml/min). Se realizó el perfil de TPR calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta $1000^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$.

La Tabla 1 se refiere al consumo total de H_2 (mmol H_2/g muestra) de las muestras de catalizador utilizadas para su estudio.

Tabla 1

Consumo total de H_2 (mmol H_2/g muestra) registrado para las muestras

Tratamiento	$CeO_2/La_2O_3-Al_2O_3$	$CeTbO_x/La_2O_3-Al_2O_3$	CeO_2/SiO_2	$CeTbO_x/SiO_2$
Oxidado $550^\circ C$ durante 1 h	1.31	0.74	1.09	1.22
Reoxidado $700^\circ C$ durante 1 h	0.43	0.29	0.79	0.78
Reoxidado $550^\circ C$ durante 1 h	0.38	0.21	0.42	0.31
Oxidado $700^\circ C$ durante 1 h	1.04	0.65	0.76	0.88

Fuente:(Costa, 2009)

(Ocsachoque, 2012), en su trabajo de investigación de desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtención de gas síntesis utiliza la técnica TPO, en donde determinó la calidad y el contenido de carbón depositado sobre las muestras durante 20 horas de reacción a una temperatura de 500°C -650°C en donde obtuvo los siguientes resultados que se indican la tabla 2:

Tabla 2

Contenido de carbón en los catalizadores

Catalizador	% de Carbón
Ni-Rh/Ce (500)- α -Al ₂ O ₃	25
Ni-Rh/ Ce (650)- α -Al ₂ O ₃	14

Fuente:(Ocsachoque, 2012)

(Ocsachoque, 2012) menciona que en el análisis por Quimisorción de hidrógeno de muestras de los catalizadores, fueron sometidos inicialmente a una temperatura de reducción de 350°C y 500°C en presencia de hidrogeno para medir la dispersión de Rh a temperatura ambiente, los datos expuestos se indican en la Tabla 3.

Tabla 3

Resultados de Quimisorción con hidrogeno para los diferentes catalizadores

Catalizador	Temperatura de reducción	Dispersión	Área metálica	Dp (nm)=101/Dispersión	
	°C			%	(m ² /gr cat)
Ni/ α -Al ₂ O ₃	500	1,52	0,52	66	--
Rh/ α -Al ₂ O ₃	350	19,15	0,41	--	5,3
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃ ^(a)	350	23,42	0,51	--	4,3
Ni-Rh/ α -Al ₂ O ₃ ^(b)	500	2,41	0,75	42,0	--

Fuente:(Ocsachoque, 2012)

Los resultados obtenidos muestran cambios en la dispersión de los metales y tamaño de partícula en los catalizadores monometálicos de rodio y níquel respecto a los catalizadores bimetalicos de Níquel-Rodio dependiendo de la temperatura de reducción. (Ocsachoque, 2012)

1.2 Planteamiento del Problema

A través del tiempo el desarrollo tecnológico ha tenido grandes intervenciones en la reducción de la contaminación por consecuencia de los motores de combustión interna. El catalizador automotriz es una de las partes importantes en evolución tecnológica pero que se ve afectada por la combustión incompleta lo que genera un residuo sólido llamado coque en el elemento catalizador que toma el nombre de monolito, afectando a su función que es la de purificar los gases tóxicos producto de la actividad termodinámica de la mezcla aire – combustible. Por ello es necesario realizar la recuperación de actividad catalítica del monolito mediante la eliminación de coque y recuperación de la actividad de los metales nobles que garantizan la mitigación de las emisiones de los gases de combustión interna provenientes del motor.

Necesariamente se debe tener en cuenta los subproductos de la combustión interna de los automóviles principalmente HC, CO, NO_x, que perjudican el ambiente como consecuencia de la desactivación de los metales activos del convertidor catalítico y desgaste del material que constituye el catalizador.

Es una problemática, no contar con información suficiente referente a pruebas de laboratorio, para tratamiento de monolitos de automóviles, de manera que estos catalizadores puedan ser reutilizados, mediante el estudio de la superficie del catalizador cuando se aplican procesos como oxidación y reducción en la muestra.

La actividad del catalizador, hace que éste con el tiempo de uso, se transforme en una parte desechable del vehículo, por su desactivación lo que conduce a su remplazo por uno nuevo. El objetivo de este estudio es el re - uso del mismo a través de procesos de oxidación-reducción.

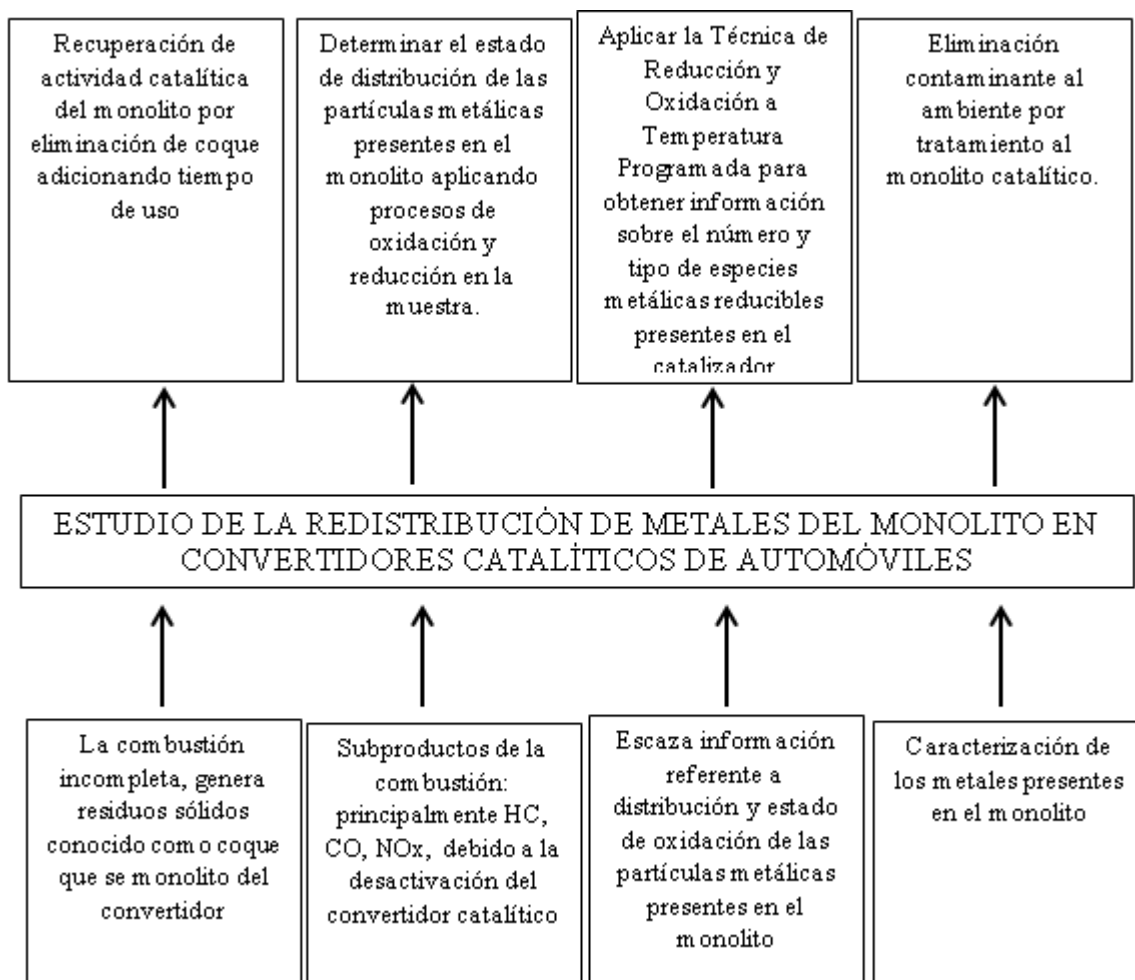


Figura 1. Árbol del problema

1.3 Descripción resumida del proyecto

Se obtuvieron muestras de monolito de forma rectangular de tal manera que fueron ser introducidas en el tubo en forma de U del equipo Autochem II 2920 y otra muestra para colocar en el crisol del equipo TGA1.

Se recopiló información técnica – científica sobre los métodos de Oxidación y Reducción a Temperatura Programada, con lo cual se logrará generar una metodología que sea aplicable en el análisis de laboratorio para muestras de convertidores catalíticos automotrices.

Se realizó las siguientes pruebas programadas en las muestras obtenidas del monolito.

- Análisis Termogravimétrico (TGA), mediante este análisis se determinó el porcentaje de coque presente en las muestras de monolito. Para esta prueba se utilizó el equipo TGA 1 de la facultad de Química de la Universidad Central del Ecuador.
- Reducción a Temperatura Programada (TPR), mediante esta prueba se obtuvo los termogramas de procesos de reducción de las especies metálicas de las muestras, que serán observables a través de picos en los termogramas TCD (señal) vs Temperatura.

- Oxidación a Temperatura Programada (TPO), con esta prueba se obtuvo los procesos a las que las especies metálicas consumen oxígeno (O_2) generando procesos de oxidación observables a través de picos en los termogramas TCD señal vs Temperatura.
- Quimisorción de Hidrógeno, con esta prueba se determinó el porcentaje de metal noble que aun cumple la función de catalizador.
- Las pruebas de Quimisorción de Hidrógeno, TPO y TPR se realizó en los laboratorios de caracterización de catalizadores de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador mediante la utilización del equipo Autochem II 2920.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM), mediante esta prueba se obtuvo información morfológica de forma y tamaño de partículas de las muestras de monolito.
- Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS), mediante esta prueba se identificó cualitativa y cuantitativamente la presencia de algún elemento presente en las muestras del monolito.
- Las pruebas SEM Y EDS se realizó con el equipo TESCAN MIRA3 del laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Se realizó la caracterización del proceso mediante el uso de tablas, deducibles que surgieron del análisis de laboratorio, con el que de manera experimental se conoce las cantidades de eliminación de coque, redistribución y conservación de los metales que son parte de la superficie del monolito.

Se analizó los resultados de porcentajes de materiales de constitución del monolito, y temperaturas en las que se generó los procesos de oxidación y reducción, determinando de esta manera la recuperación de la fase activa de los metales nobles del monolito del catalizador automotriz de tres vías.

1.4 Justificación e Importancia

Según el tercer objetivo del Plan nacional de desarrollo Toda una Vida: “Garantizar los derechos de la naturaleza para las actuales y futuras generaciones” (SENPLADES, 2017 - 2021), con el cual se busca en lo posible reducir la contaminación ambiental ya que en su mayoría es producida por la combustión de MCI en automóviles, el uso de convertidores catalíticos es necesario para la reducción de gases nocivos que son expulsados al ambiente.

En la actualidad los vehículos van mejorando sus sistemas para lograr la reducción de gases nocivos principalmente mediante el uso de convertidores catalíticos de tres vías, pero debido a la altitud la combustión incompleta especialmente en zonas de la Sierra Ecuatoriana (Sectores que se

ubican a más de 2000 msnm), y a la comercialización de combustible de 87 octanos menos costoso, hacen que se produzca un exceso de hollín por lo que con el paso del tiempo impide que el convertidor catalítico cumpla su función, acelerando su deterioro y consecuentemente su reemplazo.

Existe aditivos a base de hidrocarburos aromáticos que ayudan a la limpieza del convertidor catalítico pero su uso está restringido en varios países debido a que este también produce contaminación al ambiente y es responsable de producir leucemia, por lo que otra opción sería la sustitución por uno nuevo.

Debido al costo del convertidor catalítico, no sería factible económicamente el reemplazo del mismo a causa del deterioro producto del exceso de hollín, tomando en cuenta que es necesario para la transformación de los gases nocivos producto de la combustión logrando la conservación del ambiente y el cumplimiento de las normativas vigentes en el país, por lo que se hace necesaria la búsqueda de métodos de limpieza y reutilización de los mismos.

Por ello se hace necesario el “ESTUDIO DE LA REDISTRIBUCIÓN DE METALES DEL MONOLITO EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVILES MEDIANTE TÉCNICAS DE OXIDACIÓN Y REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA PARA LA ELIMINACIÓN DEL COQUE”

Obteniendo la recuperación de la función catalítica de los metales nobles presentes en la superficie del monolito y la reutilización del catalizador automotriz al aplicarse procesos químicos de oxidación y reducción. Además para el mercado automotriz se crea una nueva área respecto a una post utilización de los catalizadores usados, tratando de esta manera lograr disminuir niveles de contaminación producido por vehículos con convertidores catalíticos desactivados.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Estudiar la redistribución de metales en convertidores catalíticos de automóviles mediante técnicas de oxidación y reducción a temperatura programada por el tratamiento en laboratorio de las especies metálicas del monolito.

1.5.2 Objetivos Específicos

- Adquirir convertidores catalíticos de tres vías usados, los mismos que sean el objeto de estudio de la presente investigación.
- Recopilar información técnica-científica sobre los métodos de caracterización de catalizadores: Oxidación a Temperatura Programada (TPO) y Reducción a Temperatura Programada (TPR).

- Determinar el porcentaje de coque en las muestras del monolito, con la aplicación del análisis Termogravimétrico (TGA).
- Aplicar las técnicas TPR y TPO para identificar los procesos de oxidación y reducción de las muestras del monolito del catalizador.
- Determinar las temperaturas de los procesos de oxidación y reducción de las especies metálicas del monolito.
- Analizar la superficie de las muestras del monolito mediante la aplicación de la técnica microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Identificar las especies metálicas presentes en las muestras del monolito del catalizador, mediante al análisis EDS.
- Determinar el porcentaje de dispersión metálica alcanzado en las muestras del monolito.

1.6 Metas

- Determinar las temperaturas de limpieza del coque en las muestras del monolito de convertidores catalíticos usados.
- Reactivar la fase activa del monolito a través de procesos de oxidación y reducción a temperatura programada.
- Validar la metodología de pruebas de laboratorio, aplicable al monolito de convertidores catalíticos automotrices de tres vías.

1.7 Hipótesis

¿El tratamiento del monolito con técnicas de Oxidación y Reducción a Temperatura Programada hasta 850°C, permitirá la limpieza y recuperación de la fase activa del catalizador?

1.8 Variables de investigación

1.8.1 Variable Dependiente

Convertidor catalítico de tres vías.

Tabla 4

Características de las variables dependientes

Concepto	Categoría	Indicadores	Ítem	Técnicas	Instrumentos
Convertidor catalítico	Tres vías	Marca de vehículo	-	Ventas en el mercado automotriz	Estudio AEADE

1.8.2 Variable Independiente

Redistribución de metales en convertidores catalíticos de tres vías usados.

Tabla 5

Características de las variables independientes

Concepto	Categoría	Indicadores	Ítem	Técnicas	Instrumentos
Redistribución de metales del monolito en convertidores catalíticos de automóviles	Grado de oxidación, redistribución de los metales	Especies oxidadas Consumo total de O ₂	mmol O ₂ /g muestra	Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	Autochem II 2920 del laboratorio de la facultad de Química de la Universidad Central del Ecuador
	Redistribución de especies metálicas en el monolito	Especies reducidas Consumo total de H ₂	mmol H ₂ /g muestra	Reducción a temperatura programada (TPR)	Autochem II 2920 del laboratorio de la facultad de Química de la Universidad Central del Ecuador
	Determinación variación de la masa de la muestra del monolito	Porcentaje de coque	%	Análisis Termogravimétrico (TGA)	TGA1 del laboratorio de la facultad de Química de la Universidad Central del Ecuador
	Dispersión metálica en el monolito	Temperatura de reducción Dispersión	°C %	Quimisorción de hidrogeno	Autochem II 2920 del laboratorio de la facultad de Química de la Universidad Central del Ecuador
	Estudio de la superficie metálica	Elementos	% en masa	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	TESCAN MIRA3 del laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE (Sangolquí)

1.9 Metodología de la investigación

En el estudio de la redistribución de metales del monolito en convertidores catalíticos de automóviles mediante técnicas de oxidación y reducción a temperatura programada para la eliminación del coque, se pretende establecer información, adaptable a estudios y tratamientos posteriores, mismos que contribuirán a viabilizar la reutilización, de los materiales del catalizador. Para ello se utilizó métodos de investigación científica que se cita a continuación.

- **Método analítico**

Para la investigación se analizó los diferentes parámetros que interviene en la funcionalidad del catalizador, así como los principios de desgaste que hacen que el monolito se convierta en un elemento del vehículo descartable.

- **Método Comparativo**

Este método se utilizó en la comparación de los perfiles de oxidación y reducción de las muestras de monolitos de los convertidores catalíticos, además se estableció valores de desfase provocados por las temperaturas de calcinación.

- **Método de síntesis**

El proceso de síntesis, abarca los valores y datos precisos, que representan la composición en materiales del monolito, y la muestra recortada, donde se incluye parámetros varios entre porcentajes, temperaturas, gráficas.

- **Método deductivo**

Con la ayuda de este método se identificó los procesos de oxidación y reducción de los metales nobles de las muestras de monolito como son: platino, paladio y rodio, mediante el análisis de las gráficas y las referencias de artículos científicos.

- **Método inductivo**

A través de este método se estableció las temperaturas de los procesos de oxidación y reducción de los metales nobles platino, paladio y rodio de las muestras de monolito de convertidores catalíticos automotrices.

- **Método experimental**

Con este método se determinó las temperaturas ideales para el tratamiento mediante ensayos TGA, TPR y TPO aplicable a monolitos, también permitió establecer un proceso ideal para lograr una la mayor recuperación de la fase activa de los metales nobles.

- **Método de Medición**

Se indican las dimensiones de la muestra, además en este método se conoció las características del catalizador adquirido mediante el análisis cuantitativo proporcionado por los análisis SEM y EDS.

- **Método científico**

Con este método se tabuló y analizó los resultados de las pruebas TGA, TPO, TPR y se determinó las temperaturas ideales para que los metales nobles recuperen la actividad catalítica. También se analizó los resultados SEM y EDS para estableciendo la composición química de las muestras y la Quimisorción de Hidrógeno que indicó el porcentaje de metal noble que sigue cumpliendo la función de catalizador.

Tabla 6*Metodología utilizada en el desarrollo de la investigación*

Metodología	Descripción	Equipo	Laboratorio
Método analítico	Para la investigación se analizó los diferentes parámetros que interviene en la funcionalidad del catalizador, así como los principios de desactivación que hacen que el monolito se convierta en un elemento del vehículo desechable.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora 	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.
Método comparativo	Con este método se comparó los perfiles de oxidación y reducción de las muestras de monolitos de los convertidores catalíticos, y se estableció valores de desfase provocados por las temperaturas de calcinación.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora • AUTOCHEM II 2920 	Laboratorio de Caracterización de catalizadores de la Universidad Central del Ecuador
Método de síntesis	El proceso de síntesis, abarcó los valores y datos precisos, que representan la composición en materiales del monolito, y la muestra recortada, donde se incluye parámetros varios entre porcentajes, temperaturas, gráficas.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora • AUTOCHEM II 2920 	Laboratorio de Caracterización de catalizadores de la Universidad Central del Ecuador
Método deductivo	Con la ayuda de este método se identificó los procesos de oxidación y reducción de los metales nobles, mediante el análisis de las gráficas y las referencias de artículos científicos.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora • AUTOCHEM II 2920 	Laboratorio de Caracterización de catalizadores de la Universidad Central del Ecuador
Método inductivo	A través de este método se pretendió establecer las temperaturas de los procesos de oxidación y reducción de los metales nobles platino, paladio y rodio de las muestras de monolito de convertidores catalíticos automotrices.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora • AUTOCHEM II 2920 	Laboratorio de Caracterización de catalizadores de la Universidad Central del Ecuador
Método experimental	Con este método se determinó las temperaturas ideales para la metodología de las pruebas TGA, TPR y TPO aplicable a monolitos, también se estableció un proceso ideal para lograr una la mayor recuperación de la fase activa de los metales nobles.	<ul style="list-style-type: none"> • Computadora • TGA 1 • AUTOCHEM II 2920 	Laboratorio de Caracterización de catalizadores de la Universidad Central del Ecuador
Método de medición	Mediante este método se indicó las dimensiones de la muestra, además con este método se conoció las características del catalizador adquirido mediante el análisis cuantitativo proporcionado por los análisis SEM y EDS.	<ul style="list-style-type: none"> • TESCAN MIRA 3 	Laboratorio de Nanomateriales de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

CONTINÚA 

Método de tabulación	<p>Este método ayudó en la tabulación de los resultados de las pruebas TGA, TPO y TPR, además mediante el análisis gráfico se estableció las temperaturas óptimas de recuperación de la fase activa. También se analizó los resultados SEM y EDS logrando establecer la composición química de las muestras y con la Quimisorción de Hidrógeno se determinó el porcentaje de metal noble que sigue cumpliendo la función de catalizador.</p>	• Computadora	Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.
----------------------	--	---------------	--

CAPITULO II

CONVERTIDOR CATALÍTICO DE TRES VÍAS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta la recopilación teórica referente a la estructura, composición del convertidor catalítico de tres vías y conceptos de las técnicas experimentales necesarias para el desarrollo de la presente investigación.

2.1 Convertidor Catalítico

Es un dispositivo en forma de silenciador, que se encuentra localizado en el recorrido del tubo de escape, su objetivo es reducir los elementos contaminantes contenidos en los gases de escape de un vehículo mediante la aplicación de la técnica denominada catálisis heterogénea (as-si, 2010).

Permite transformar los agentes tóxicos de escape como el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), y óxidos de nitrógeno (NO_x). Promoviendo reacciones químicas en presencia de metales nobles como el platino, paladio y rodio a temperaturas adecuadas, para transformarlas en sustancias inocuas de moléculas altamente estables como el dióxido de carbono (CO₂), Nitrógeno (N₂) y vapor de agua (H₂O), efectuando dicho tratamiento mediante procesos químicos de oxidación y reducción.(Pérez Bello, 2011).

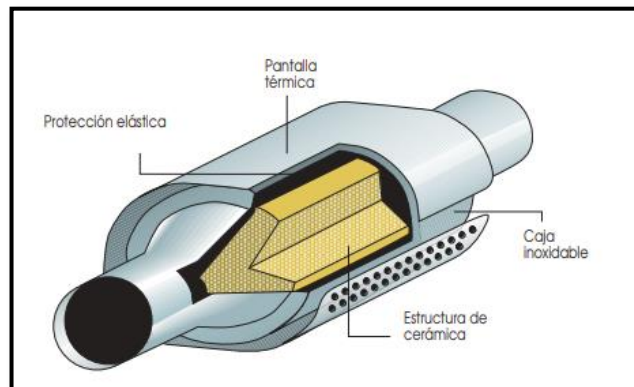


Figura 2. Estructura del convertidor catalítico

Fuente : (as-sl, 2010)

2.1.1 Monolito.

Como parte del convertidor catalítico el monolito se encuentra en el interior de la carcasa y recubiertos por la malla protectora, son de forma ovalada o cilíndrica. En su fabricación se utiliza una gran variedad de materiales, dependiendo del tipo de requerimientos de los mismos, por ejemplo, los que son utilizados en la empresa automotriz son monolitos cerámicos, de una alta resistencia al choque térmico, la cordierita ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) tiene un bajo coeficiente de dilatación térmica, mientras que los monolitos metálicos son utilizados cuando la resistencia al impacto es alta.(Guevara Hidalgo, 2010)

Tiene una composición química de aproximadamente 14% MgO, 36% Al_2O_3 y 50% SiO_2 , con cantidades muy pequeñas de sustancias tales como Na_2O , Fe_2O_3 y CaO. La porosidad de las paredes del monolito es del 20-40%, principalmente formada por micro poros con diámetros de 5 micrómetros.(Ortiz, Echeverría, Velasco, & Marcos, 2002)

Tabla 7

Materiales utilizados en la fabricación de monolitos y soportes

Material	Composición
Alúmina	Al_2O_3
Silice	SiO_2
Dióxido de titanio	TiO_2
Zirconia	ZrO_2
Carburo de silicio	SiC
Nitruro de Silicio	Si_3N_4
Carbón activo	C
Aluminato de magnesio	$\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$
Zeolita	$\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$
Sepiolita	$3\text{SiO}_2.2\text{MgO}$
Cordierita	$2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.3\text{SiO}$
Metálicos	Fe-Cr-Al
Titanio de Aluminio	$\text{TiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$

Fuente: (Guevara Hidalgo, 2010)

A. Características

Su estructura es similar a un panal de abejas (celdillas), juntos forman millares de canales paralelos sumamente delgados y atravesados longitudinalmente. El número de canales o celdas por unidad de superficie de sección transversal generalmente está comprendido entre 1 – 100 celdas/cm (por lo general 70 celdas/cm²), con espesores de pared que varían entre los 0,2 y 1,4mm. En cuanto a dimensiones externas se suelen preparar con longitudes de 10 – 150 cm y diámetros comprendidos entre los 3 – 30 cm.(Guevara Hidalgo, 2010)

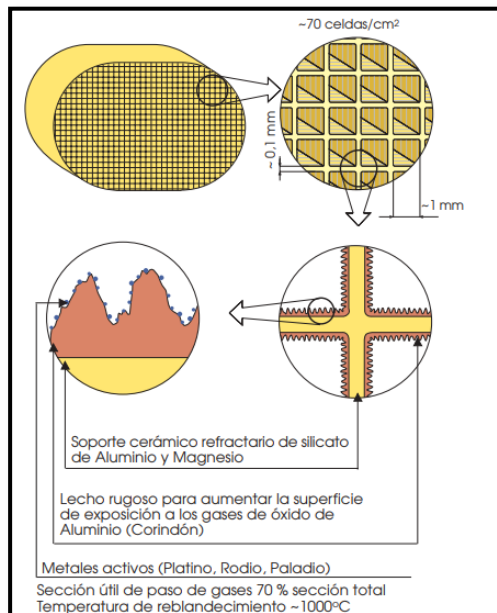


Figura 3. Estructura interna del monolito

Fuente : (as-sl, 2010)

Cada una de las celdas del monolito está formada por una superficie rugosa que permite aumentar la superficie de contacto de los gases de escape hasta unas 7000 veces, en la misma se encuentran depositados los metales nobles cuya composición química tiene gran importancia en la duración del convertidor catalítico.(Alvarez, 2003)

B. Clasificación

- **Monolito cerámico**

Ese tipo de monolito está compuesto por silicato de magnesio-aluminio, es de forma cilíndrica, para el desarrollo de los monolitos de cerámica se han considerado varias formas de

canales: circulares, hexagonales, cuadrados y triangulares. Comercialmente, se utiliza la forma cuadrada, con densidad de celdas uniforme en todo el monolito de 62 canales por cm^2 , que corresponde a un canal de 1 mm de anchura y un espesor de pared de 0,15 mm y una densidad aparente de 420 kg m^{-3} . (Ortiz et al., 2002)

- **Monolito metálico**

Está compuesto por hojas metálicas de 0,01 mm de espesor arrollado en espiral, tiene mayores ventajas respecto al cerámico como una mayor resistencia a las altas temperaturas y su menor contrapresión al motor. Este tipo de catalizador es muy poco empleado debido a su elevado costo.(Guevara Hidalgo, 2010)



Figura 4. Monolito metálico enrollado.

Fuente: (Guevara Hidalgo, 2010)

2.1.2 Soporte

Es una sustancia no activa que facilitar la dispersión y estabilidad de la fase activa catalítica (Fogler, 2001). Debe tener una alta área superficial, una apropiada distribución de tamaño de poros y una buena permanencia térmica.(Chungata Cabrera, 2017). En la Tabla 8 se muestran los soportes más comúnmente utilizados.

Tabla 8

Soportes más comúnmente utilizados

Soporte	Superficie Específica (m²/g)	Volumen de Poros (cm³/g)	Tamaño medio de Poros (Å)
Alúmina	100-300	0.4-0.5	6-40
Sílice	200-600	0.4	3-20
Zeolitas	400-1000	0.5-0.8	0.4-1.8
Carbón Activado	500-1500	0.6-0.8	0.6-2

Fuente: (Izquierdo & Torres, 2004)

A. Alúmina

Es el soporte más utilizado en catálisis gracias a su excelente estabilidad térmica y mecánica. Tiene la particularidad de existir en distintas estructuras meta-estables, llamadas alúminas de transición, pero solamente tres fases son de interés: Al₂O₃ de tipo no poroso, α-Al₂O₃ de cristalografía ordenada, y el η- y γ-Al₂O₃ amorfo poroso.(Sabaj Abumohor, 2010)

B. Promotor

Es una sustancia química que al agregar al catalizador modifica las propiedades del soporte o de la fase activa.(Fogler, 2001).

2.1.3 Catalizador

Son sustancias que aceleran la velocidad de las reacciones químicas. Una de las principales características de éstos es que una vez finalizado el proceso de reacción se recupera y vuelve a su estado original. A pesar de que es una pieza fundamental en las reacciones químicas generadas no forma parte de ellas, no se consume quedando inalterada, por lo que no requiere reemplazos continuos, los componentes de un catalizador son detallados a continuación. (Guevara Hidalgo, 2010).

A. Componentes de un catalizador

a. Agente activo

Este produce la aceleración en la reacción química. Con frecuencia el material activo es un metal puro o una aleación metálica.(Fogler, 2001). Por lo general los metales y semiconductores son las fases activas depositadas sobre la superficie de un soporte. Por lo tanto, los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son posibles de reducir.(Chungata Cabrera, 2017).

b. Metales nobles

Platino, paladio y rodio son los metales nobles utilizados en la actualidad. Hasta 1995, los principales catalizadores de automóviles de tres vías contenían Pt y Rh, en una proporción atómica de 5-20 de Pt a 1 de Rh, con una carga total típica de 0,9 a 2,2 g por litro de catalizador. (Ortiz et al., 2002)

Las cantidades aproximadas de estos metales en los catalizadores de tres vías (tomando 0,9 kg como peso medio del monolito cerámico) son aproximadamente: Rodio: 195 ppm, Platino: 800 ppm, Paladio: 260 ppm y en otra muestra se tiene Rodio: 70 ppm, Platino: 500 ppm, Paladio: 1800 ppm. (Han, 2007)

2.1.4 Propiedades Técnicas de los Metales Preciosos:

A. Propiedades Técnicas del Platino:

A continuación, se describen algunas de las propiedades técnicas del Platino:

- Símbolo químico: Pt
- Numero atómico: 78
- Valencia: +2,+ 4
- Peso atómico: 195,09g/mol

- Densidad: 21,45 g/cm³
- Punto de Fusión: 1769 °C
- Conductividad térmica: 73W/m/°C (CHILTON)

B. Propiedades Técnicas del Paladio

A continuación, se describen algunas de las propiedades técnicas del Paladio:

- Símbolo químico: Pd
- Numero atómico: 46
- Valencia: +2, +4
- Peso atómico: 106,4g/mol
- Densidad: 12,02 g/cm³
- Punto de Fusión: 1554 °C
- Conductividad térmica: 76W/m/°C(CHILTON).

C. Propiedades Técnicas del Rodio

A continuación, se describen algunas de las propiedades técnicas del Rodio:

- Símbolo químico: Rh
- Numero atómico: 45
- Valencia: +2, +3, +4, +6
- Estado de oxidación: +2
- Peso atómico: 102,905
- Densidad: 12,4 g/cm³

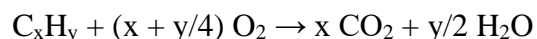
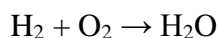
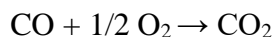
- Punto de Fusión: 1966 °C(Othmer, 1970)

2.1.5 Procesos en los catalizadores

A. Proceso de Oxidación

Este catalizador permite reducir eficientemente el monóxido de carbono mediante la reacción de oxidación selectiva y a los hidrocarburos mediante la reacción combustión. Los elementos que actúan en el proceso químico son el platino (Pt) y el paladio (Pd).(Guevara Hidalgo, 2010).

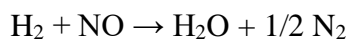
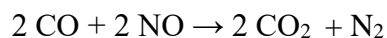
Reacciones de oxidación:



B. Proceso de Reducción

Para la mitigación de las emisiones de óxido de nitrógeno se emplea el platino (Pt) y el rodio (Rh). El contacto de los gases de NO_x con la superficie catalítica conduce a la formación de las moléculas de nitrógeno y moléculas de oxígeno.(Guevara Hidalgo, 2010)

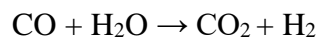
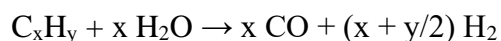
Reacciones de reducción:



C. Proceso de reformación con vapor

Además de las reacciones de oxidación y reducción antes expuestas en el convertidor catalítico ocurren las reacciones de reformado con vapor de agua de los hidrocarburos y la reacción de desplazamiento de agua para mitigar el HC y el CO de los gases de emisión.

Reacciones:



D. Desactivación de los catalizadores

A través del tiempo los catalizadores van perdiendo su actividad catalítica lo que se conoce como desactivación, las cuales pueden ser causadas por envejecimiento, envenenamiento y/o depósito de carbón en el catalizador.

- **Envejecimiento**

El cambio gradual de la estructura cristalina por un proceso de sinterización debido a altas temperaturas conduce al envejecimiento del mismo, lo que origina la disminución de la superficie específica del catalizador.(Fogler, 2001)

- **Envenenamiento**

Se produce por la formación irreversible de depósitos sobre el sitio activo en el catalizador causado por la adsorción intensa de sustancias extrañas a la reacción, es decir por la Quimisorción fuerte de impurezas como por ejemplo compuestos de azufre (SH_2), de nitrógeno (aminas) y otros como agua o dióxido de carbono, para lo cual el catalizador debe ser renovado.(Alonso, 1996)

- **Contaminación o coquización**

Se produce por la formación de depósitos de carbono u otra sustancia sobre toda la superficie del catalizador, este puede recuperarse mediante una limpieza conocida como reactivación.(Segovia, 1996)

2.1.6 Convertidor catalítico de tres vías

Es de los más complejos y sofisticados siendo los más usados en la actualidad en motores a gasolina, debido a su evolución tecnológica ha desbancado a los catalizadores de oxidación en los que la reacción química era incompleta. Se utiliza como catalizador a los metales nobles como el platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) para reducir los gases contaminantes más importantes como el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no combustionados (HC) y óxidos de nitrógeno (NO_x). (Arias-Paz)

Generalmente se utiliza el rodio para tratar los óxidos de nitrógeno (NO_x) cuyo proceso es separar el oxígeno del nitrógeno transformándolos en nitrógeno (N_2) y el oxígeno (O_2) se combina con el carbono para convertirse en dióxido de carbono CO_2 . (Crouse, 2007)

CO	OXIDACIÓN →	CO ₂
HC		CO ₂ + H ₂ O
NO _x	REDUCCIÓN →	N ₂

Figura 5. Procesos redox del convertidor catalítico de tres vías

Fuente: (Guevara Hidalgo, 2010)

A. Convertidores catalíticos tratados en la investigación

Tabla 9

Características de los convertidores catalíticos

Convertidor catalítico	Estado	Descripción	Código	Grupo	Tipo de material	Marca
ACC	Nuevo	Catalizador ACC con brida	EMICAT028	Tres vías	Cerámico	GM ACC T200 2003-2008 1.2 sohc/1.5
ACC	Usado	ACC T200 CATALYST ACC SOHC	96424020	Tres vías	Cerámico	sohc/1.4 dohc; ACC T250/T255 2007-2016
UCC	Usado	UCC DE 1.6 A 2.0 EURO3	EMICAT021	Tres vías	Cerámico	Varios

2.2 Caracterización de Catalizadores

Para conocer la constitución del catalizador tanto en su parte interna y superficial; además de las transformaciones químicas que ocurren mediante su uso. Existen tres tipos de información básica que proporciona la caracterización de un catalizador.(Canacuán Benalcázar & Villamarin Barriga, 2017)

2.2.1 Composición y estructura química

Es el estudio de las fases individuales presentes; la naturaleza y proporciones de los grupos funcionales que pueden estar presentes en la superficie. Los átomos de los sólidos se organizan para formar un número limitado de fases, amorfas o cristalinas. La estructura cristalina de las fases es determinable por difracción de rayos X (XRD) o microscopía electrónica de transmisión (TEM). Tras investigar la naturaleza de las fases se describe el tamaño mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).(Canacuán Benalcázar & Villamarin Barriga, 2017)

A. Calcinación

Es el proceso de calentamiento de la muestra para evaporar el agua y sustancias volátiles que puedan encontrarse en la misma, en tanto que todas las sustancias orgánicas son incineradas; Durante este proceso se produce la formación de nuevos compuestos, obtención de estructuras cristalinas, modificación de la textura y propiedades mecánicas del catalizador. El procedimiento para muestras con contenido de metal es calentar en una mufla en un rango de temperatura de

250°C a 1000°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min a 10°C/min por un período de 0,5 a 20 horas.(A. d. S. Y. Sánchez, 2014)

2.2.2 Textura y propiedades mecánicas

En la textura se realiza el estudio de la morfología y la estructura geométrica del catalizador. Para el análisis de la textura del catalizador, es decir la medida del área específica y el estudio de su estructura porosa se utilizan el método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Las propiedades mecánicas estudiadas son: resistencia a la abrasión, dureza y resistencia al choque térmico.(Canacuán Benalcázar & Villamarin Barriga, 2017)

2.2.3 Actividad catalítica

Es una medida cuantitativa de la propiedad de un catalizador para acelerar una reacción química bajo condiciones específicas. El conocimiento de las composiciones en el seno del sólido y la caracterización química de la superficie permite la medida de la dispersión de las diversas fases que constituyen el catalizador en particular de la fase activa. Los procedimientos usuales para su medida son: Quimisorción selectiva, tratamiento a temperatura programada, resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopias como: infrarroja, UV-visible, Raman, foto electrónica de rayos X (XPS) y Auger (AES).(Hernández, 2014)

2.2.4 Técnicas utilizadas en la caracterización de catalizadores

A. Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada es una técnica ampliamente utilizada en la catálisis heterogénea para la caracterización química de sólidos. Mediante la aplicación de esta técnica se logra identificar las especies reducibles presentes en el catalizador, la temperatura a la que ocurre la reducción y la interacción de los metales con el material empleado como soporte.

Los resultados obtenidos por esta técnica, generalmente se encuentran presentados como perfiles de consumo H_2 de las especies reducidas en función de la temperatura de calentamiento. La señal TCD (Detector de conductividad térmica) representa el consumo de H_2 expresada en unidades arbitrarias. (Morlanes Sanchez, 2008)

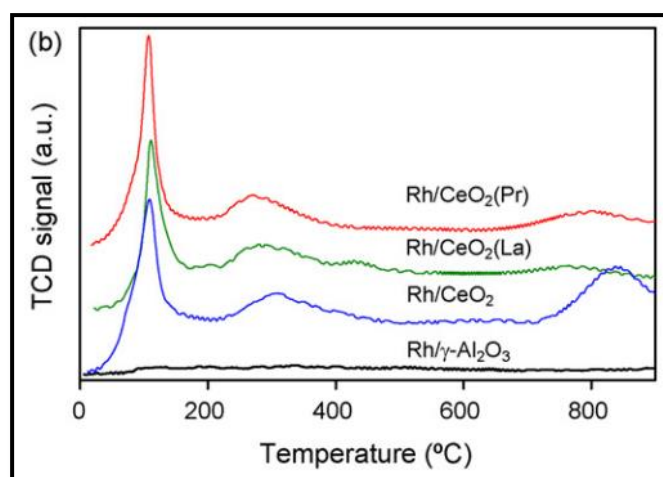


Figura 6. Perfil TPR de muestras de catalizadores con Rh soportado

Fuente: (Parres-Esclapez, Illán-Gómez, De Lecea, & Bueno-López, 2010)

La posición de los distintos picos de reducción en el perfil obtenido ayuda a identificar la especie reducida, así como su mayor o menor interacción con otras especies presentes, ya sea metálicas o del soporte.(M. C. S. Sánchez, 2008)

Un perfil de reducción típico consiste en una serie de picos, cada pico representa un proceso distinto de reducción que lleva implicado un componente determinado del sólido (Izquierdo, 2014).

Por ejemplo, si el catalizador contiene dos compuestos diferentes en forma de óxidos y suponiendo que tienen reactividades diferentes con el hidrógeno entonces, el perfil de reducción a temperatura programada produce dos picos distintos. La posición de los picos refleja las temperaturas de formación de las especies reducidas y la cuantificación de sus áreas proporciona el consumo total de hidrógeno durante la reducción.(Picasso Escobar, 1999). El gas reductor comúnmente más utilizado es H_2 diluido en un gas inerte (Ar, He).

B. Oxidación a temperatura programada (TPO)

Permite determinar el grado de oxidación de las especies reducidas. (Izquierdo Oraa, 2015). Esta técnica es útil tanto en la optimización del pretratamiento del catalizador como en la caracterización después de reacción, determinando las especies carbonáceas (coque) que se pueden formar en el sólido en un proceso de descomposición térmica de hidrocarburos. El consumo de

oxígeno genera una serie de picos, cada pico representa un proceso distinto de oxidación que lleva implicado un componente determinado del catalizador. (Muñoz Murillo, 2014)

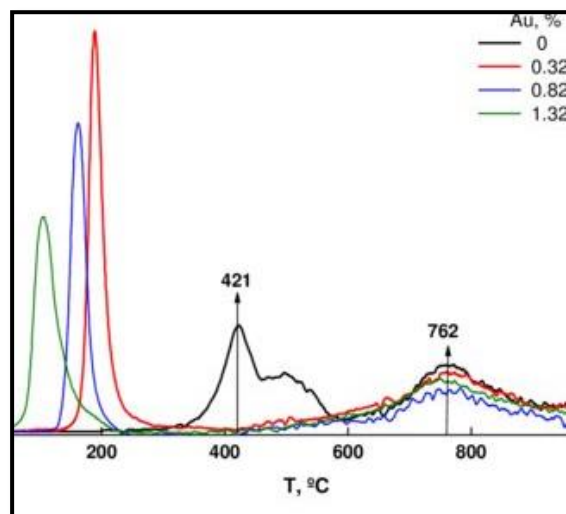


Figura 7. TPO de una muestra de catalizador con Au

Fuente: (Finol, Choren, Arteaga, Sánchez, & Arteaga, 1992)

C. Quimisorción de hidrógeno por pulsos

La Quimisorción de hidrógeno permite determinar la superficie de área activa, porcentaje de dispersión metálica, y el tamaño promedio de la partícula activa aplicando dosis medidas de gas reactante a la muestra (Rueda, 2010).

Este consiste en la formación selectiva de un enlace químico entre las moléculas del adsorbato y los átomos de las partículas metálicas existentes en la superficie del sólido. Uno de los gases más usados para las medidas de dispersión metálica es el hidrógeno, debido a que se

quimisorbe únicamente sobre las fases metálicas, en una relación estequiometría de un átomo de hidrogeno por átomo de metal.(M. C. S. Sánchez, 2008)

En esta técnica se utiliza un volumen definido de pulso, haciendo pasar hidrógeno a través de un bucle estandarizado. La cantidad de gas en el pulso es medida antes y después del contacto con el catalizador y la cantidad adsorbida se calcula por diferencia. La cantidad de gas en el pulso es obtenida integrando el área del pico del cromatograma. Luego, se realizan pulsos sucesivos hasta el momento en que no se quimisorba más hidrógeno, es decir la saturación de la superficie metálica por el hidrógeno.(Picasso Escobar, 1999)

- **Dispersión metálica**

La dispersión metálica es el porcentaje de átomos metálicos superficiales expuestos con respecto a número de átomos metálicos totales(Maccarrone, 2013), es decir representa la cantidad de metal que puede actuar como catalizador. Varios factores afectan a los valores de dispersión obtenidos como pueden ser: el precursor metálico, la interacción con el soporte, el método de fabricación, proceso de reacción y la temperatura de reducción(López, 2007), más sin embargo esto no significa que no se haya alcanzado una correcta dispersión metálica.

$$PD = 100 \left(\frac{V_s \times SF_{calc}}{GMW_{calc} \times 22414} \right)$$

Ecuación 1. Porcentaje de dispersión metálica

Fuente : (Maccarrone, 2013)

Donde:

PD: Porcentaje de dispersión.

Vs: Volumen adsorbido de H₂ (cm³/g STP)

SFcalc: Factor estequiométrico.

GMWcalc: Peso molecular del metal (g/mol)

D. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante la aplicación de esa técnica se logra obtener la medición de la cantidad y velocidad de cambio de peso de una muestra dada en una atmósfera controlada, los resultados reportados vienen dados en función del tiempo o la temperatura, por lo tanto, se llega a caracterizar los materiales que presentan la pérdida del peso por la descomposición, oxidación o deshidratación.

E. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con el Microscopio Electrónico de Barrido son adquiridas imágenes de la exterioridad de una muestra, logrando de esa manera estudiar su parte superficial conocer el tamaño de las diferentes fases presentes en la misma, a partir de la interacción con un haz de electrones encaminado en la muestra a estudiar. Esta interacción puede proporcionar diferentes respuestas del material ensayado en función de la energía del haz de electrones incidente y las características de la propia muestra. (Morales, Casado, Jimenez, & Navarro, 2011)

F. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Mediante la técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X se realiza el estudio de la composición de superficie del sólido, en la cual se reciben los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, se puede obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que se desea de la superficie. Es decir, mediante la aplicación de esta técnica se conoce las diferentes especies metálicas presentes en las muestras a analizar.

CAPITULO III

METODOLOGÍA DE PRUEBAS

3.1 Introducción

En este capítulo se presenta la metodología a utilizar en la caracterización físico-química aplicable a las muestras de monolito de convertidores catalíticos de automóviles. Estos son utilizados para disminuir la acción contaminante hacia el medio ambiente como consecuencia de las emisiones de escape, producidas por los motores de combustión interna, en este caso los Motores de Encendido Provocado (MEP), éstos motores utilizan los tipos de catalizadores denominados de TRES VÍAS, de modo que el material de estudio para esta investigación incluye dos convertidores catalíticos usados, que son citados de la siguiente manera:

- 1.- ACC: Convertidor Catalítico de tres vías.
- 2.- UCC: Convertidor Catalítico Universal.

La metodología para caracterizar el monolito de los catalizadores seleccionados, se divide en tres etapas:

- a) Muestras de los convertidores catalíticos.
- b) Caracterización química de las muestras de monolito.
- c) Análisis cualitativo y cuantitativo de las especies metálicas.

Los ensayos de Reducción, Oxidación a Temperatura Programada, y Quimisorción de hidrógeno se realizaron en el laboratorio de caracterización de catalizadores de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Central del Ecuador. Los análisis de la superficie respecto a la morfología y composición química del monolito SEM y EDS que se desarrolla en el laboratorio de Nanomateriales del Departamento de Investigación de la Universidad De Las Fuerzas Armadas ESPE Sangolquí.

3.2 Convertidores catalíticos de tres vías

(AEADE, 2019) en su estudio del mes de agosto del 2019 señala que la marca de vehículos Chevrolet representa el 33% de ventas en el país, teniendo una gran aceptación en el parque automotor nacional, por lo que se elige utilizar un convertidor catalítico para esta marca de automóvil denominado para materia de estudio con las siglas ACC.

Se dispone de un convertidor catalítico genérico que en el sector automotriz también es utilizado para el proceso de reducción y control de las emisiones de escape producto de la combustión en los motores MEP, su valor de adquisición es menor a un catalizador de fabricación original. Durante la investigación es denominado como UCC.

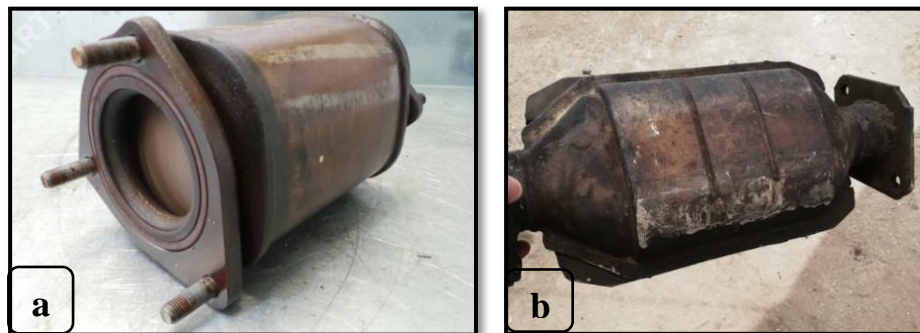


Figura 8. Convertidores catalíticos de tres vías: a. ACC - b. UCC

3.2.1 Muestras de monolito

Para la obtención de las muestras es importante utilizar ciertas herramientas y técnica de corte para la carcasa y bloque del monolito (Anexo 4).

El corte manual de las muestras permite mantener las características físico-químicas de la superficie del bloque.

En la Figura 9 se observa el monolito ACC con una forma cilíndrica de diámetro y altura de dimensiones de 10 cm x 12 cm respectivamente. Este tipo de convertidor está constituido por la carcasa (D), soportes de fijación (A), material aislante (C), y el bloque de monolito (B).

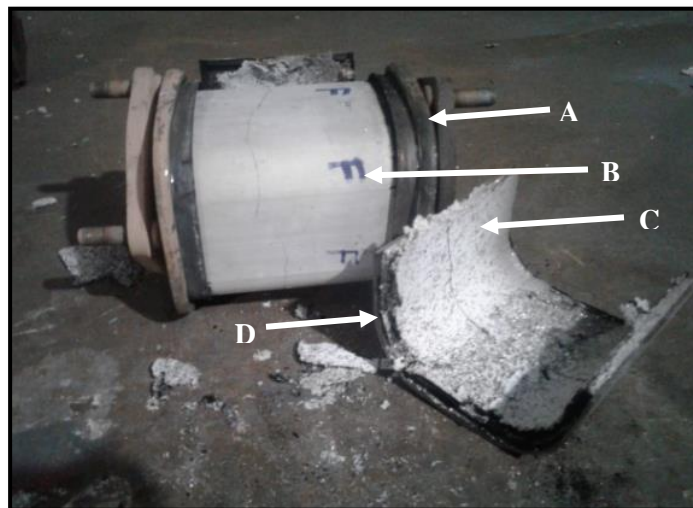


Figura 9. Monolito del convertidor catalítico ACC

El convertidor UCC está constituido por dos bloques de monolito (C) de similares características separados por un espacio vacío, carcasa (B), soporte de fijación (A) y material aislante (D), cada bloque de monolito con dimensiones de 5 cm (ancho) x 9 cm (largo).

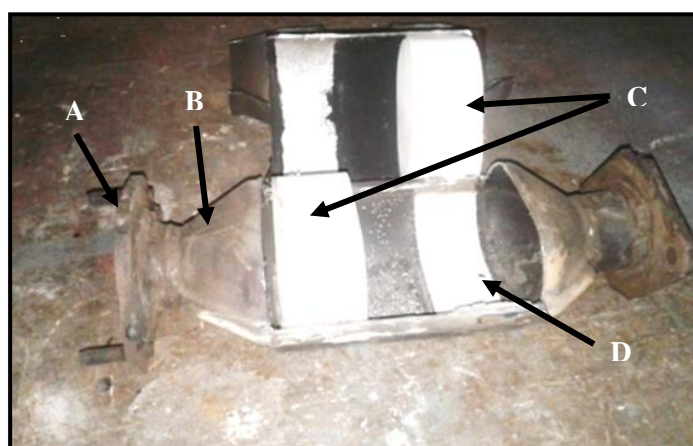


Figura 10. Monolito del convertidor catalítico UCC

Se realiza el corte del monolito y se obtiene bloques rectangulares con dimensiones de ancho, largo, espesor de 4cm x 5cm x 2cm respectivamente, como se observa en la Figura 11.

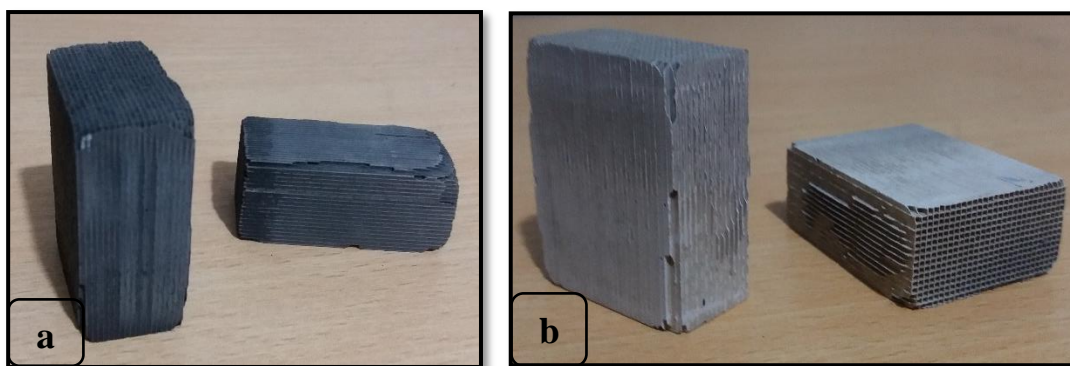


Figura 11. Bloques de monolito a. ACC – b- UCC

Las muestras de tamaño específico para cada prueba de laboratorio son de la siguiente manera: Para la prueba TPO, TPR, Microscopia y Quimisorción, se obtienen muestras iguales con dimensiones de largo, ancho, espesor de 2 mm x 7 mm x 2 mm respectivamente, tal como se observa en la Figura 12.

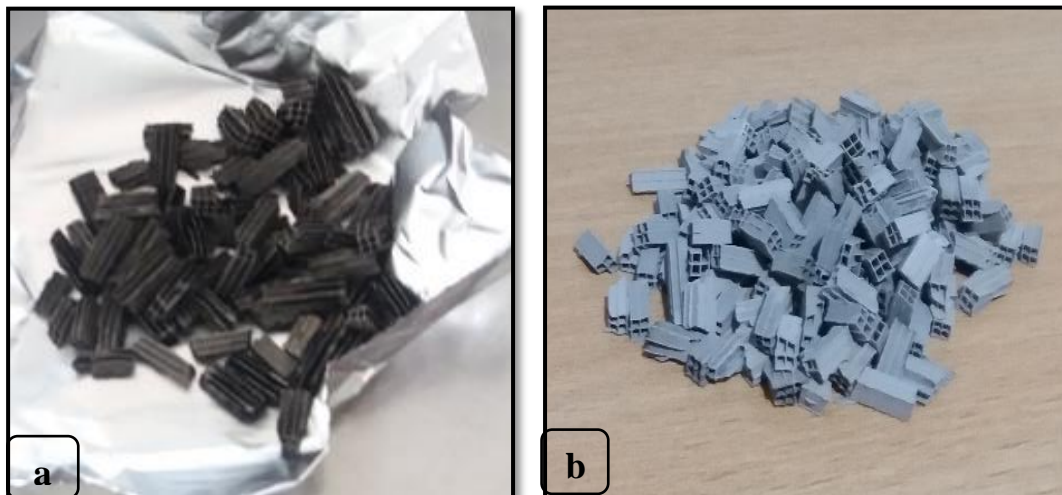


Figura 12. Muestras de monolito a. ACC - b. UCC

Para la prueba TGA las dimensiones de ancho, largo y espesor de la muestra, son de aproximadamente 2 mm x 3 mm x 2 mm respectivamente. En el corte de las muestras se conserva los canales del monolito para que el análisis de laboratorio arroje correctamente los resultados.

Las muestras de los monolitos de los catalizadores ACC y UCC son almacenadas en tubos al vacío (Figura 13) para mantener la superficie exenta de impurezas que provienen del medio ambiente.



Figura 13. Muestras de los monolitos ACC y UCC

3.3 Caracterización Físicoquímica De Las Muestras De Monolito

3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante este ensayo se determina el porcentaje de coque presente en las muestras de monolito, a partir de la diferencia de masa al inicio y al final del ensayo culminado el proceso de limpieza de coque por oxígeno.

A. Descripción del equipo

Este ensayo se lo realiza mediante la utilización del equipo TGA 1 (Figura 14), que emplea una báscula de medición precisa denominada termobalanza, la cual detecta los mínimos cambios de peso de la muestra en función de la temperatura o el tiempo. Este experimento se realiza en una atmósfera específica programada que se condiciona de acuerdo a lo que se requiere investigar.

La disminución de peso de la muestra es monitorizada y la temperatura del horno es controlada de acuerdo al procedimiento requerido en cada ensayo. Para cada ciclo del análisis hay que definir una temperatura inicial y final, el tipo de atmósfera, la rapidez de calentamiento y tiempo de duración.



Figura 14. Equipo TGA 1

B. Metodología

La muestra sin pulverizar (aproximadamente 21mg), se coloca en un crisol y luego en la termobalanza (Figura 15). Se inicia el ensayo TGA con una rampa de calentamiento 10°C/min, en atmosfera de oxígeno (O₂) con una velocidad de flujo 30 ml/min, un barrido desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 900 °C. Obtener el porcentaje de coque presente en las muestras.

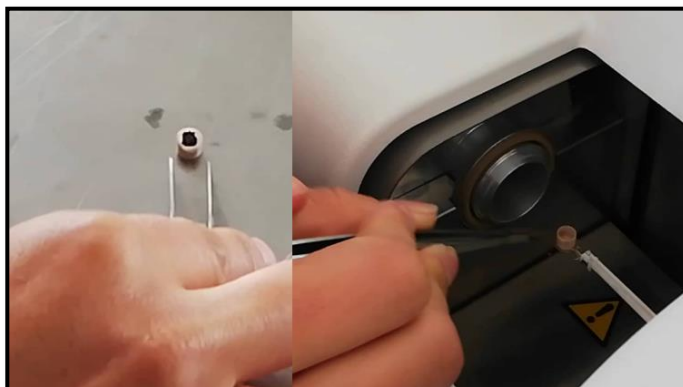


Figura 15. Muestra de monolito en el crisol

C. Procedimiento

En el Anexo 5 se presenta el diagrama el flujo en donde se indica el procedimiento a seguir en el equipo para la ejecución del análisis TGA.

3.3.2 Oxidación a temperatura programada (TPO)

Mediante este ensayo se determina el consumo del oxígeno O_2 /gramo de las especies metálicas presentes en la muestra de monolito, y las temperaturas a las que se forman esas mediante el proceso de oxidación representados por picos o señales representadas en la gráfica TCD vs Temperatura.

A. Descripción del equipo

Para la aplicación de este ensayo en las muestras de monolito se utilizó el equipo Autochem II 2920 (Figura 16) el cual permite realizar análisis de materiales sólidos a temperatura programada. Trabaja en rangos de (-100 – 1100 °C; Ap. ± 1 °C) y (0 – 100 ml/min; Ap. ± 1 ml/min). Este equipo permite llevar a cabo ensayos de Quimisorción, TPD, TPR, TPO, etc.

Posee un detector de conductividad térmica (TCD) y puede trabajar con 5 gases diferentes: He, Ar, NH₃/He, H₂/Ar y O₂/He.

La señal del detector se graba continuamente en un rango de temperaturas cuando se representan estas lecturas, los datos forman uno o más picos. (Micromeritics., 2009)



Figura 16. Equipo Autochem II 2920

B. Metodología

Para este ensayo se toma 500 mg de muestra del monolito del catalizador (sin pulverizar), y se coloca en el reactor en forma de U (Figura 17).

Se elimina la humedad mediante la preparación de la muestra con gas argón (Ar) a una velocidad de flujo de $15 \text{ cm}^3/\text{min}$ por un tiempo de 15 minutos, hasta temperatura ambiente (25-30 °C).

Oxidar a temperatura programada de la muestra del monolito desde la temperatura ambiente (25-30 °C) hasta llegar a 850 °C, con una mezcla con concentración de 5% O_2/Ar , una rampa de calentamiento de $10 \text{ °C}/\text{min}$ y una velocidad de flujo de $30 \text{ ml}/\text{min}$. Reportar el informe entregado por el equipo.

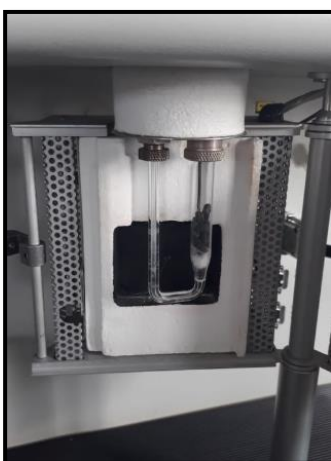


Figura 17. Muestra de monolito colocada en el reactor en forma de U

C. Procedimiento

En el Anexo 6 se presenta el diagrama el flujo en donde se indica el procedimiento a seguir en el equipo para la ejecución del análisis TPO.

3.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Mediante este ensayo se pretende obtener el consumo total de hidrógeno (H_2) y las temperaturas de los procesos de reducción de las especies metálicas presentes en la muestra de monolito, dichos procesos que se encuentran representados por picos observables en gráficamente.

A. Descripción del equipo

Para la realización de este ensayo se utiliza el equipo Autochem II 2920 (Figura 16) que fue descrito en la sección anterior.

B. Metodología

500 mg de muestra de monolito del catalizador (sin pulverizar) se introduce en el tubo reactor en forma de u (Figura 17).

a) Reducción a temperatura hasta 300°C

- **Convertidor catalítico Usado**

Se trata la muestra con una concentración de 10% O₂/ He, a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; desde la temperatura ambiente hasta una temperatura 300 °C, durante una hora. Luego bajar a temperatura ambiente (25 °C -30 °C) en atmósfera de helio.

Reducir la muestra de monolito en atmósfera de hidrógeno con una concentración de 10% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de 300 °C y se deja a esa temperatura durante una hora.

Regresar la muestra a temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) en atmosfera de argón (Ar) y reportar el informe entregado por el equipo.

b) Reducción a temperatura programada hasta 500°C

- **Convertidor catalítico Nuevo**

Tratar la muestra con una concentración de 10% O₂/ He, con una velocidad de flujo de 30ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; desde la temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) hasta una temperatura 300 °C, durante una hora. Luego bajar a la temperatura ambiente en atmósfera de helio.

Reducir la muestra de monolito en atmósfera de hidrógeno con una concentración de 10% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de 500 °C.

- **Convertidor catalítico Usado**

Se trata la muestra con una concentración de 10% O₂/ He, con una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; desde la temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) hasta una temperatura 300 °C, durante una hora. Luego bajar a la temperatura ambiente en atmósfera de helio.

Reducir la muestra de monolito en atmósfera de hidrógeno con una concentración de 10% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de 500 °C y se deja a esa temperatura durante una hora.

Regresar la muestra a temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) en atmosfera de argón y reportar el informe entregado por el equipo.

c) Reducción a temperatura programada hasta 850°C

- **Convertidor catalítico Usado**

Se trata la muestra a una temperatura de 500 °C durante una hora con una mezcla de concentración 5% O₂/Ar, una velocidad de flujo de 30 ml/min, de ahí regresar a temperatura ambiente (25 °C – 30 °C).

Reducir la muestra de monolito desde la temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) hasta llegar a 850 °C, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con una mezcla con concentración de 5% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min. Reportar el informe entregado por el equipo.

C. Procedimiento

En el Anexo 7 se presenta el diagrama el flujo en donde se indica el procedimiento a seguir en el equipo para la ejecución del análisis TPR.

3.3.4 Quimisorción de hidrógeno

Con esta técnica se obtiene valores de volumen de hidrogeno (H_2) absorbido por los metales nobles platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) de la muestra, de tal forma que con la Ecuación 1 se determina el porcentaje de dispersión metálica de dichos metales en la superficie.

A. Descripción del equipo

Para este ensayo se utiliza el equipo Autochem II 2920, el cual realiza la caracterización de catalizadores a través de ensayos de Quimisorción. El equipo posee un detector de conductividad térmica (TCD) y puede trabajar con 6 gases diferentes: He, Ar, CO/He, NH_3 /Ar y O_2 /He. Cuenta con un generador de vapor y un puerto de inyección de líquidos para la realización de ensayos de Quimisorción mediante inyección por pulsos con distintos adsorbatos líquidos. (Micromeritics., 2009)

B. Metodología

En este ensayo se utilizarán dos muestras del mismo tipo de catalizador, las mismas que fueron sometidas a procesos de reducción de $300^\circ C$ y $500^\circ C$.

- **Primera muestra del mismo tipo de convertidor catalítico**

Se trata la muestra con una concentración de 10% O₂/ He, con una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; desde la temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) hasta una temperatura 300 °C, durante una hora. Luego bajar a la temperatura ambiente en atmósfera de helio.

Reducir la muestra de monolito en atmósfera de hidrógeno con una concentración de 10% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de 300 °C y se deja a esa temperatura durante una hora.

Aplicar la técnica de Quimisorción de Hidrógeno a temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) y con pulsos de 0,1ml de forma manual. Reportar el informe del equipo y el porcentaje de dispersión metálica de la muestra de monolito.

- **Segunda muestra del mismo tipo de convertidor catalítico**

Se trata la muestra con una concentración de 10% O₂/ He, con una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min; desde la temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) hasta una temperatura 300 °C, durante una hora. Luego bajar a la temperatura ambiente en atmósfera de helio.

Reducir la muestra de monolito de catalizador en atmósfera de hidrógeno con una concentración de 10% H₂/Ar a una velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta llegar a la temperatura de 500 °C y se deja a esa temperatura durante una hora.

Aplicar la técnica de Quimisorción de Hidrógeno a temperatura ambiente (25 °C – 30 °C) y con pulsos de 0,1ml de forma manual. Reportar el informe del equipo y el porcentaje de dispersión metálica de la muestra de monolito.

C. Procedimiento

En el Anexo 8 se presenta el diagrama el flujo en donde se indica el procedimiento a seguir en el equipo para la ejecución del análisis de Quimisorción de Hidrógeno por el método de pulsos de forma manual.

3.4 Análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras de monolito

Se realiza el estudio de la superficie de las muestras de monolito de los catalizadores de tres vías, mediante el uso del Microscopio Electrónico de Barrido (análisis SEM) y el Espectrómetro de Energía Dispersa (análisis EDS), con el fin de determinar la cantidad de porcentaje en masa de los diferentes elementos presentes, además de las dimensiones y morfología de la estructura. Para realizar el análisis se utiliza el equipo Tescan mira3 que se observa en la Figura 18.



Figura 18. Equipo Tescan mira3

Mediante la utilización del equipo visualizado en la Figura 18 se realiza el estudio cualitativo y cuantitativo mediante análisis SEM y EDS, en las muestras de convertidores catalíticos que fueron previamente sometidos a ensayos de reducción a temperatura programada a 850°C.

CAPITULO IV

CARACTERIZACIÓN DEL MONOLITO

En este capítulo se presenta el análisis de resultados de las técnicas experimentales (TGA, TPR, TPO, Quimisorción de hidrógeno, SEM, EDS) utilizadas en la caracterización del monolito de los convertidores catalíticos: ACC y UCC.

4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante esta técnica se trata la muestra en atmósfera oxidante, según la metodología tratada en el Capítulo III sección 3.3.1, de modo que se produce la reacción y eliminación del Carbono (coque), provocando una disminución de masa del ejemplar. De esta manera se realiza la diferencia entre la masa inicial y final que resulta en el valor de porcentaje de coque.

Tabla 10

Resultados del análisis Termogravimétrico (TGA)

Tipo de muestra	Masa inicial (mg)	Masa final (mg)	Coque (%)
ACC	21,44	21,26	0,85
UCC	20,71	20,56	0,74

Según los resultados indicados en la Tabla 10 se determina una disminución de masa de 0,1819mg en la muestra ACC que representa el 0,85% de coque; En la muestra UCC se define una disminución de masa de 0,1540 mg que indica el 0,74% de coque, es decir el coque para estas muestras se presenta como una fina capa que se encuentra en la superficie y que debido a la adición de oxígeno esta se elimina resultando en una cantidad de masa difícilmente detectable por la termobalanza, así mismo el aspecto superficial de las muestras tienden a cambiar como se observa en la Figura 19.

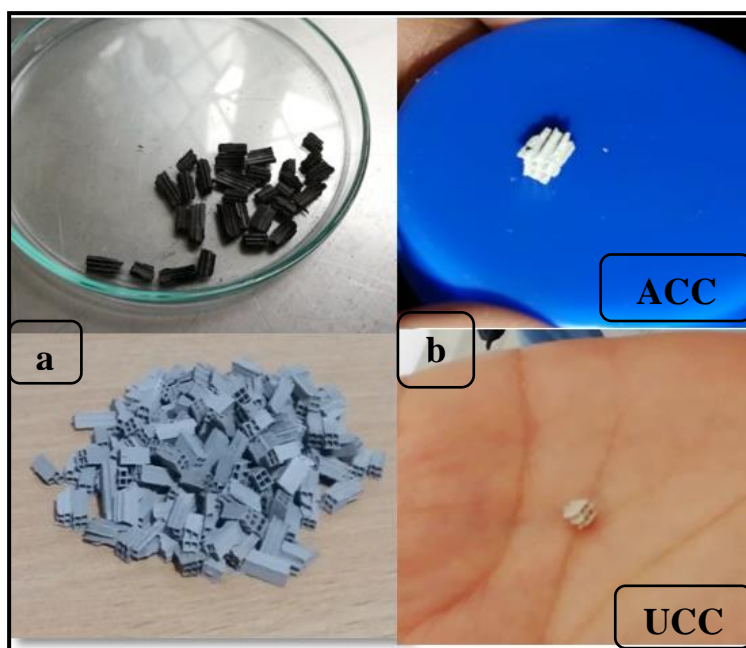


Figura 19. Vista superficial de las muestras. a. Antes de la prueba; b. Finalizada la prueba

4.2 Microscopia Electrónica De Barrido (SEM)

Mediante esta técnica se obtiene micrografías de la superficie de la muestra de monolito, para visualizar las formas y comportamiento de las especies metálicas luego de haber aplicado la técnica de Reducción a Temperatura Programada (TPR).

4.2.1 Monolito ACC

En la Figura 20 se observa la micrografía resultante de la muestra de monolito ACC calcinada a 500°C y luego reducida en atmósfera de hidrógeno hasta llegar a 850°C.

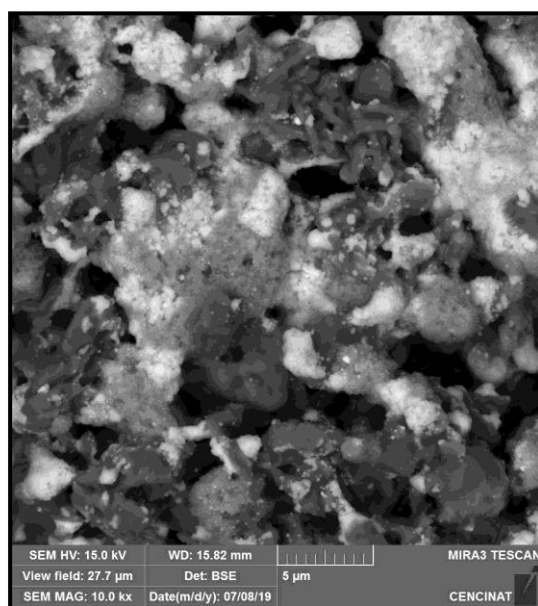


Figura 20. Micrografía de la muestra de monolito ACC

La micrografía del monolito ACC con una resolución de 5μm, muestra partículas esféricas menores a 0,5μm, además de otras con dimensiones de 1μm.

Existen también aglomeraciones de partículas que forman cúmulos de $2,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$. Además, según la Tabla 15 de impurezas, las muestras de monolito de automóvil presentan además de la cordierita y la alúmina otras especies metálicas que constituyen los promotores e incluso aquellos ajenos a la estructura del monolito llamados impurezas que provienen de la combustión incompleta de los MCI, de los lubricantes y del mismo desgaste de las piezas del motor como el hierro (Fe).

4.2.2 Monolito UCC

En la Figura 21 se observa las micrografías resultantes de la muestra de monolito UCC calcinada a 500°C y luego reducida en atmósfera de hidrógeno hasta llegar a 850°C .

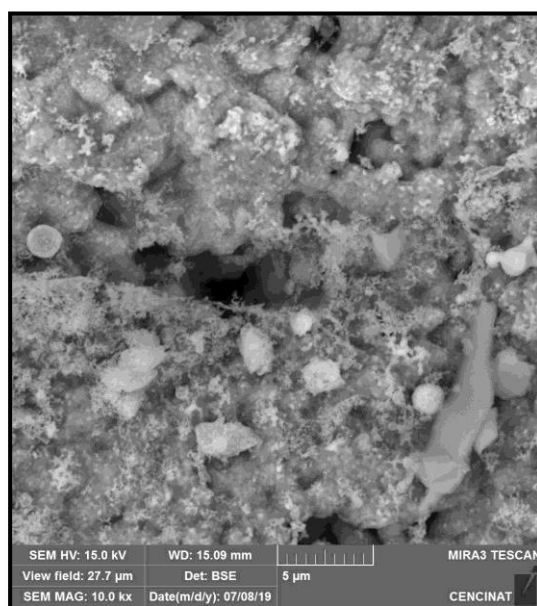


Figura 21. Micrografía de la muestra de monolito UCC

En la micrografía monolito UCC con una resolución de $5\mu\text{m}$ aplicada la técnica TPR, en donde se distingue partículas esféricas de $2\mu\text{m}$ y otras irregulares de entre $2,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$, a diferencia de la muestra ACC estas partículas no se aglomeran, además la estructura está ordenada de forma reticular, es decir tiene la forma de una especie de red o membrana.

Al igual que en la muestra ACC, en este ejemplar también se presenta especies metálicas ajenas a la constitución del monolito denominadas impurezas como el hierro (Fe), calcio (Ca), fósforo (P), etc., que podrían ser atribuidos a los aditivos de lubricantes o al desgaste de piezas del motor que de alguna manera fueron parte del proceso de combustión.

4.3 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

La aplicación de esta técnica permite conocer cuantitativamente las especies metálicas presentes en las muestras del monolito, permitiendo de esta manera conocer la cantidad de metales nobles, especies que conforman la estructura del monolito y los promotores, además de elementos ajenos a la estructura que se encuentran en el ejemplar.

4.3.1 Cantidad de metales nobles (Pt, Pd, Rh)

A. Muestra ACC

Mediante el análisis EDS de las muestras de monolito ACC, que fueron previamente tratadas por ensayos de reducción hasta la temperatura de 850°C se obtiene las siguientes cantidades de metales nobles.

Tabla 11

Cantidad de metales nobles presentes en la muestra ACC (EDS)

	Convertidor catalítico nuevo	Convertidor catalítico usado
Elemento	ppm	ppm
Platino (Pt)	1497	194
Paladio (Pd)	183	2559
Rodio (Rh)	102	1483
Total	1782	4236

En la Tabla 11 se presenta las cantidades en ppm de los metales nobles platino, paladio y rodio que se encuentran en la superficie de la muestra de monolito ACC, para el convertidor nuevo se presenta valores de platino muy superiores a los demás metales nobles, la mayor presencia de este beneficia al proceso de la catálisis necesaria para la transformación de los subproductos de la combustión de los MCI, debido a que el platino se junta con el paladio para el proceso de oxidación y con el rodio para la reducción, en tanto que para el monolito usado se tiene aproximadamente el 50% más presencia del paladio en relación al rodio y en mucha menor cantidad se encuentra presente el platino.

La diferencia de cantidades de metales nobles entre los convertidores catalíticos se debe a que pertenecen a diferentes fabricantes (Tabla 9) y al tipo de preparación a la que fueron sometidos para que cumplan su función en la transformación de gases contaminantes en inocuos.

B. Muestra UCC

Mediante el análisis EDS de las muestras de monolito UCC, que fueron previamente tratadas por ensayos de reducción hasta la temperatura de 850°C se obtiene las siguientes cantidades de metales nobles.

Tabla 12

Cantidad de metales nobles presentes en la muestra UCC (EDS)

Elemento	Convertidor catalítico usado ppm
Platino (Pt)	498
Paladio (Pd)	192
Rodio (Rh)	73
Total	763

La Tabla 12 muestra la cantidad en ppm de metales nobles presentes en la superficie de la muestra UCC; el platino se presenta en mayor cantidad en relación al paladio y rodio, en tanto que la presencia del rodio es bastante menor.

Según lo indicado en los análisis EDS de metales nobles en las Tablas 11 y 12, para el monolito ACC usado se tiene 3473 ppm más metales nobles en comparación con la muestra UCC, sin embargo, esto no quiere decir que la eficiencia catalítica del convertidor UCC sea menor que en el convertidor ACC, ya que esta característica obedece a la dispersión que el platino, paladio rodio posean en la superficie del monolito.

Por ejemplo, se podría tener una mayor cantidad de metales nobles y sin embargo estos no pueden estar distribuidos en una mayor área superficial lo que disminuiría la eficiencia catalítica y en cambio teniendo una menor cantidad de estos metales se tendría una mejor dispersión en el área superficial del monolito y consecuentemente una buena eficiencia catalítica; la dispersión metálica se analizó en la Quimisorción de Hidrógeno realizada para las muestras ACC y UCC.

4.3.2 Elementos que constituyen el monolito

A. Muestra ACC

A través del análisis EDS de las muestras ACC, se obtiene las siguientes cantidades de especies metálicas que forman parte de la estructura del monolito.

Tabla 13*Elementos que constituyen el monolito ACC (EDS)*

	Convertidor catalítico nuevo	Convertidor catalítico usado
Elemento	% en masa	% en masa
Carbón activo (C)	0,67	2,77
Cerio (Ce)	0,14	10,19
Bario (Ba)	5,39	2,58
Zirconio (Zr)	16,41	9,49
Manganeso (Mn)	4,57	2,45
Magnesio (Mg)	0,31	0,27
Aluminio (Al)	29,74	28,13
Silicio (Si)	0,37	0,39
Oxígeno (O)	40,51	38,15

En la Tabla 13 se presenta el porcentaje en masa de los elementos que constituyen los monolitos nuevos y usados del catalizador ACC. Se tiene valores semejantes con mayor presencia de aluminio y oxígeno en relación a los demás elementos, de modo que se tiene una estructura formada de alúmina (Al_2O_3).

A esta estructura también se adiciona carbón activo (C) que ayuda en la mejora de reacciones y la absorción de micro impurezas, óxido de magnesio (MgO) que mejora la propiedad catalítica de los metales nobles, óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de bario (BaO), estos últimos dependiendo la naturaleza de fabricación del catalizador mejoran la actividad catalítica a bajas temperaturas y previenen el envejecimiento que se produce a altas temperaturas (Guo, Gong, Yuan, & Chen, 2006), (MnO_2), y óxido de cerio (CeO_2) que mejora la estabilidad térmica de la alúmina,

dada la alta presencia de este último compuesto en el monolito usado se estima que la dispersión metálica se vea afectada debido a que el aumento de concentración de cerio (Ce) tiende a disminuir el área superficial del soporte , por lo que los metales nobles se aglomeren y no se alcance una correcta dispersión del platino, paladio y rodio. (López, 2007)

B. Muestra UCC

Mediante el análisis EDS de las muestras UCC, se obtiene las siguientes cantidades de especies metálicas que forman parte de la estructura del monolito.

Tabla 14

Elementos que constituyen el monolito UCC

Elemento	% en masa
Carbón activo (C)	0,52
Cerio (Ce)	0,04
Bario (Ba)	0,74
Zirconio (Zr)	0,01
Manganeso (Mn)	0,15
Magnesio (Mg)	8,04
Aluminio (Al)	17,38
Silicio (Si)	16,22
Oxígeno (O)	38,66

En la Tabla 14 se presenta los valores de porcentaje en masa de los elementos que constituyen el monolito del convertidor catalítico UCC, en el cual se observa que los porcentajes de magnesio, aluminio, silicio y oxígeno son mayores a los demás elementos, de modo que la estructura se conforma de cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) como lo menciona (Guevara Hidalgo, 2010), en donde manifiesta también que una característica de esta estructura es la alta resistencia al choque térmico producido por el calor proveniente de los gases de escape de los motores MEP.

Además, se adiciona a la estructura en pequeños porcentajes, el carbón activo (C) que ayuda en la mejora de reacciones y la absorción de micro impurezas, la zirconia (Zr), ceria (Ce), óxido de manganeso (MgO) y de bario (BaO) que ayuda en la eficiencia de la catálisis a bajas temperaturas y previene el envejecimiento del catalizador UCC, producido por las altas temperaturas a la que es sometido.

4.3.3 Impurezas del monolito ACC y UCC

Mediante el análisis EDS de las muestras ACC-UCC, se obtiene las siguientes cantidades de especies metálicas que son consideradas impurezas y que se encuentran depositadas en la superficie del monolito.

Tabla 15

Impurezas de las muestras ACC y UCC de convertidores catalíticos de tres vías usados

Elemento	ACC-usado % en masa	UCC-usado % en masa
Flúor (F)	0,31	0,11
Fósforo (P)	3,93	2,08
Calcio (Ca)	0,36	1,76
Cromo (Cr)	0,01	1,64
Hierro (Fe)	0,53	12,53

La Tabla 15 muestra el porcentaje en masa de los diferentes elementos que constituyen las impurezas que adicional a los metales nobles se encuentran presentes en la superficie de las muestras de monolito ACC y UCC; estas impurezas provienen del combustión incompleta en motores MEP, es decir el carbono (coque) y de los lubricantes que arrastran partículas producto del desgaste de los componentes del MCI, tales como el hierro (Fe), cromo (Cr), cobre (Cu), etc., y que de alguna manera también hacen parte del proceso de combustión siendo expulsados conjuntamente con los gases de escape y depositados sobre la superficie del monolito.

La presencia del fósforo (P) se debe muy posiblemente a aditivos antidesgaste propios del lubricante y que su concentración y calidad depende del fabricante, para ambas muestras se presenta porcentajes casi similares de este elemento. El calcio (Ca) con mayor presencia en la muestra UCC se debe al aditivo del lubricante que cumple la función de detergente. El cromo (Cr) con un porcentaje elevado en la muestra UCC proviene de partículas de camisas, válvulas de escape o de cojinetes que se desgastan por la misma contaminación del lubricante. El hierro (Fe) en cambio se debe al desgaste de cilindros y a la corrosión de piezas del motor, teniendo un alto porcentaje en

la muestra UCC y un porcentaje casi nulo en la muestra ACC (Fong Silva, Quiñonez Bolaños, & Tejada Tovar, 2017).

4.4 Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

4.4.1 Monolito ACC

El termograma resultante del ensayo TPO aplicado al monolito ACC se muestra a continuación, en este se visualiza el consumo de O_2 por parte del coque y de los procesos de oxidación de las especies metálicas.

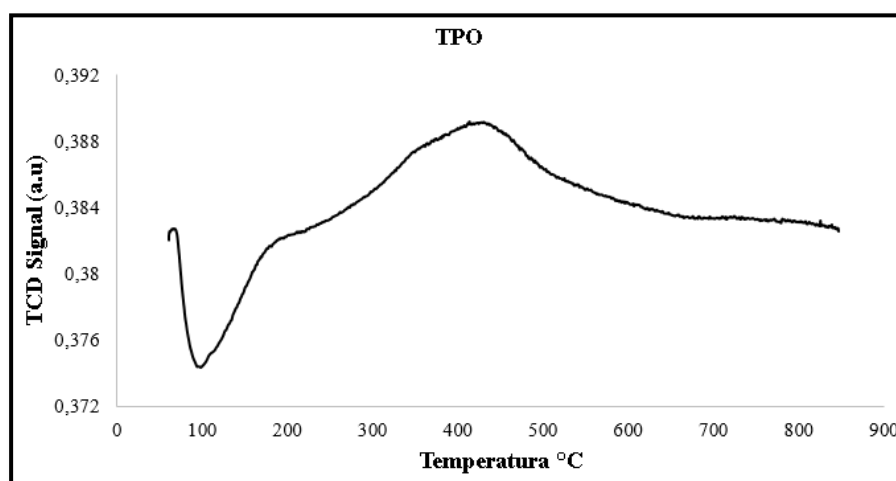


Figura 22. Perfil TPO del monolito ACC

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 22 se tiene un pico (señal) que se produce a la temperatura de 50°C hasta los 105°C, se le atribuye al consumo del oxígeno por parte del carbono (coque), de modo que en la muestra de monolito ACC se podría eliminar el coque a una temperatura

aproximadamente de 105°C en atmosfera de oxígeno. Cabe señalar que en cálculo realizado para la muestra ACC se encontró 0,14% de carbono (gr C/gr), un valor bajo que se debe a la poca cantidad de coque presente en la muestra posiblemente relacionado al tiempo de uso del convertidor catalítico.

La Figura 23 muestra la deconvolución del perfil TPO y que indica las temperaturas de aparición de los procesos de oxidación de las especies metálicas del monolito.

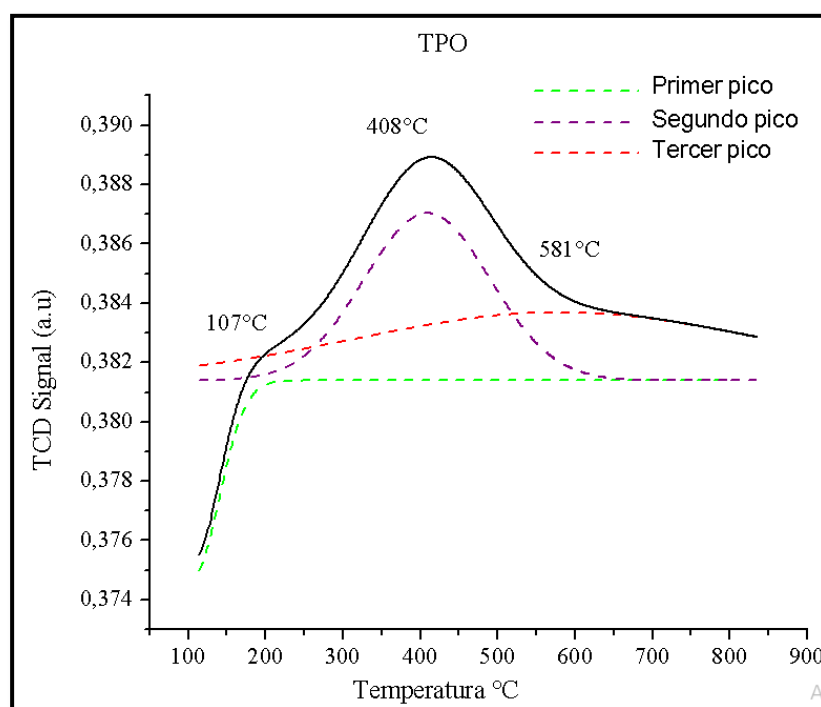


Figura 23. Deconvolución en el perfil TPO del monolito ACC

Tres señales anchas de especies metálicas oxidadas se indican en la Figura 23, a temperaturas de 107°C, 408°C y 581°C, y que según la Tabla 16 muestra un consumo de O₂ del 16,11%, 33,56% y 43,57% respectivamente del total de oxígeno (O₂) utilizado en la prueba.

La temperatura de 107°C y 408 °C corresponde posiblemente al paladio (Pd) y/o rodio (Rh) y a otras especies metálicas presentes en la muestra ACC que requieren mayor temperatura para su oxidación.

Tabla 16

Valores de contribución de O₂ para las especies metálicas del monolito ACC

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de O ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies oxidadas (%)	Cantidad de especies (μmol O ₂ /gr)	% de carbono (gr C/gr)
Carbono	-	2,55	6,76	113,95	0,14
1°	107	6,09	16,11	271,81	
2°	408	12,68	33,56	566,12	
3°	581	16,46	43,57	734,91	
TOTAL	-	37,78	100,00	1686,79	

La disminución de masa resultado de la reacción del carbono (coque) con el oxígeno, para esta muestra casi no fue detectada por el equipo, debido a que el subproducto de la combustión se encontraba en la superficie del monolito como una fina capa y no como una masa abundante, lo que se derivó en la determinación del 0,14% de carbono en el catalizador ACC.

Según los valores de contribuciones de O₂ mostrados en la Tabla 16, la primera señal a 107°C consume el 16,11% de oxígeno (O₂) de la prueba, en tanto que la mayor presencia de especies metálicas especialmente el cerio (Ce) que cumple la función de “reservorio de oxígeno”

(Holgado & Munuera, 1995) provoca que para la segunda y tercera señal se consuma valores de 33, 56% y 43,57% respectivamente.

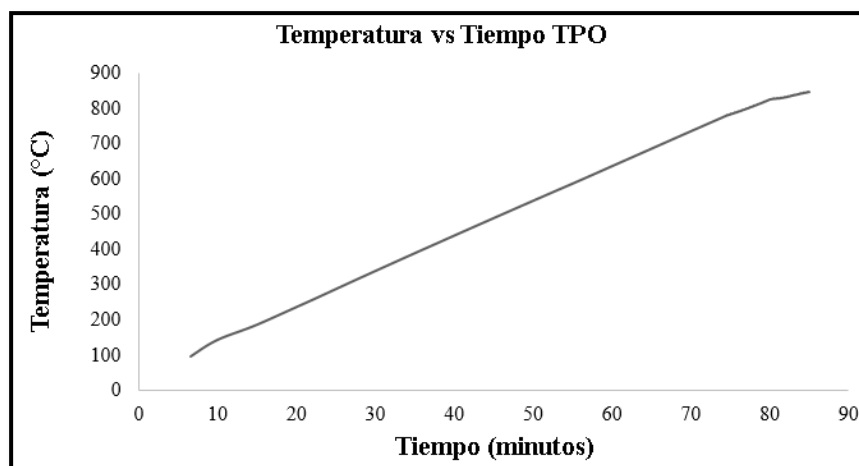


Figura 24. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPO en la muestra ACC

La Figura 24 muestra un tiempo de aproximadamente 7 minutos para alcanzar la temperatura de 105°C de limpieza del Carbono (coque) presente en el monolito. En tanto que, para llegar a las temperaturas de 107°C, 408°C y 581°C, se toma un tiempo de 7,1 minutos, 36,83 minutos y 54,41 minutos respectivamente.

4.4.2 Monolito UCC

El termograma resultante del ensayo TPO aplicado al monolito UCC se muestra a continuación, en este se visualiza el consumo de O₂ por parte del coque y de los procesos de oxidación de las especies metálicas.

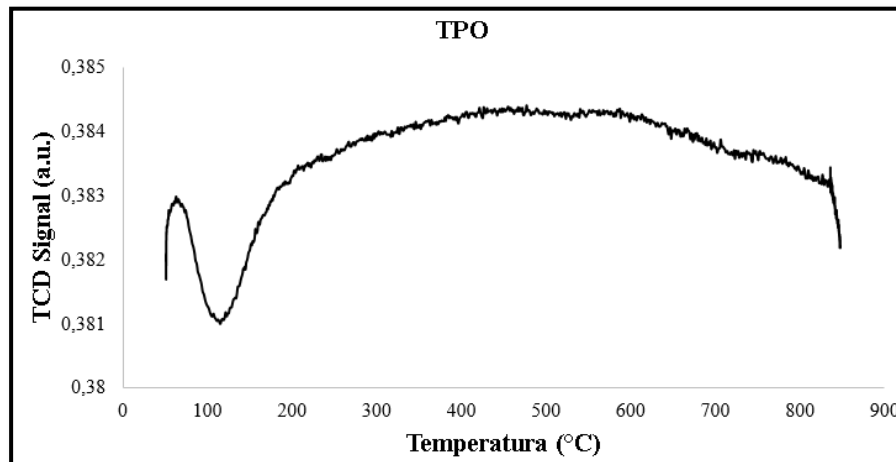


Figura 25. Perfil TPO de la muestra de monolito UCC

El pico o señal inicial que empieza desde los 50°C hasta llegar aproximadamente a los 140°C, este es atribuido al consumo de oxígeno por parte del 0,06% de carbono (coque) presente en el monolito, este consume el 8,51% del total de oxígeno utilizado en la prueba, un valor bajo debido a la poca presencia de este en la muestra, tal como se observa en la Figura 25.

En la Figura 26 se indican las temperaturas máximas de los procesos de oxidación de las especies metálicas presentes en la muestra.

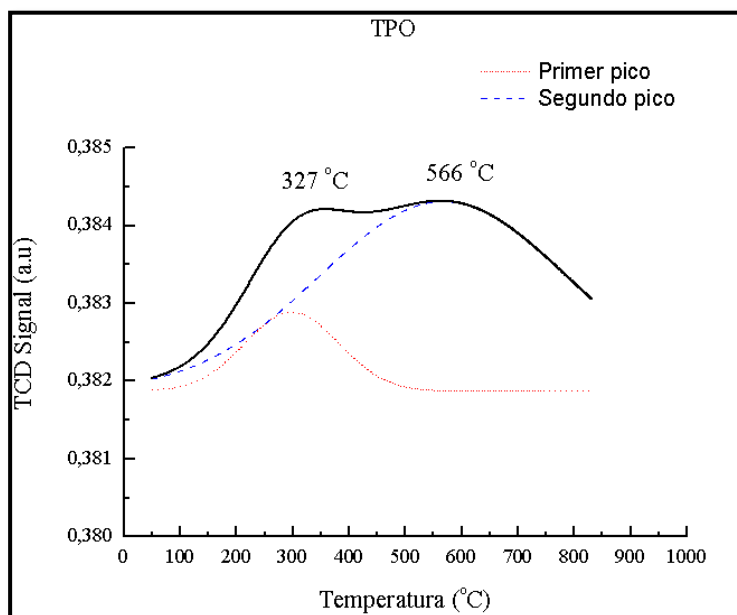


Figura 26. Deconvolución en el perfil TPO de la muestra de monolito UCC

Para este caso se presenta dos picos o señales anchas a temperaturas de 327°C y 566°C que corresponde a la oxidación de metales nobles platino (Pt), paladio (Pd), rodio (Rh) que se encuentran en interacción con el soporte y/o de las diferentes especies metálicas presentes, que podrían ser elementos propios de la constitución del monolito o impurezas provenientes del desgaste de elementos del motor de combustión interna, como pistones, cojinetes y camisas.

En la Tabla 17 se indica que las señales 1° y 2° consumen el 44,3% y el 47,18% de O₂ absorbido en la prueba, lo que afirmaría que en estas señales se oxidan más de una especie como se mencionó en el apartado anterior.

Tabla 17

Valores de contribución de O₂ para las especies metálicas del monolito UCC

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de O₂ (cm³/gr)	Contribución especies oxidadas (%)	Cantidad de especies (μmol O₂/gr)	% de carbono (gr C/gr)
Carbono		1,21	8,51	53,93	
1°	298	6,29	44,30	280,70	0,06
2°	567	6,70	47,18	298,93	
TOTAL		14,19	100,00	633,56	

Según las Tablas 16 y 17, correspondientes al consumo de oxígeno en el ensayo TPO, la muestra ACC consume 62, 45% más O₂ en relación a las especies metálicas UCC, es decir existe una diferencia del 23,59 (cm³/gr) de O₂, lo que se refleja en la cantidad de elementos presentes, ya que para las muestras ACC se tiene un total de 1686,79(μmol O₂/gr), y UCC de 633,56 (μmol O₂/gr), de modo que para el catalizador ACC tratado en atmosfera oxidante se presentan una mayor cantidad de especies metálicas.

Cabe mencionar que según los resultados EDS para la muestra ACC se presenta un alto porcentaje en masa de cerio (Ce), promotor cuya función es la de ser recipiente de oxígeno por la cual se presenta un mayor consumo de O₂ para este convertidor catalítico.

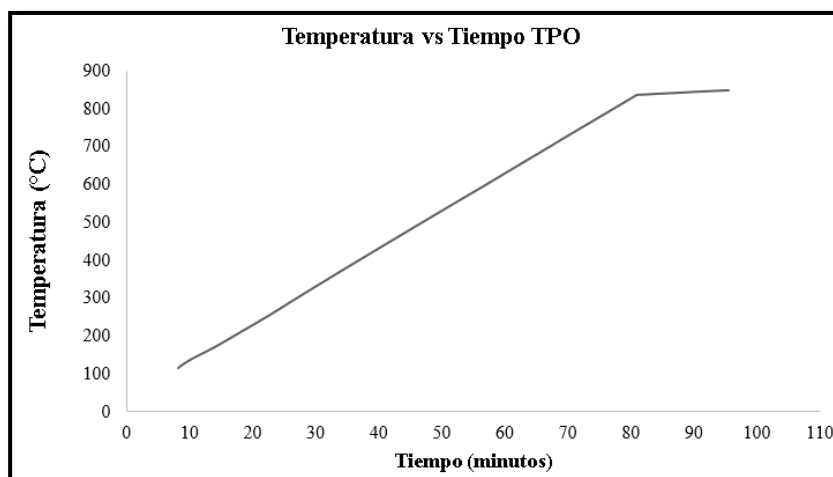


Figura 27. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPO en la muestra UCC

La Figura 27 muestra que, para alcanzar la temperatura de 140°C de limpieza del carbono, se tiene un tiempo de aproximadamente 10,46 minutos. En tanto que, para llegar a las temperaturas de 327°C y 566°C, se toma un tiempo de 29,66 minutos y 53,66 minutos respectivamente.

4.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

4.5.1 Monolito ACC

A. Convertidor catalítico nuevo

a) Reducción a temperatura programada hasta 500°C

En la Figura 28 se observa el perfil TPR de la muestra ACC nueva, tratada hasta 500°C. Este indica los procesos y temperaturas de reducción de las especies metálicas, producidos en este monolito.

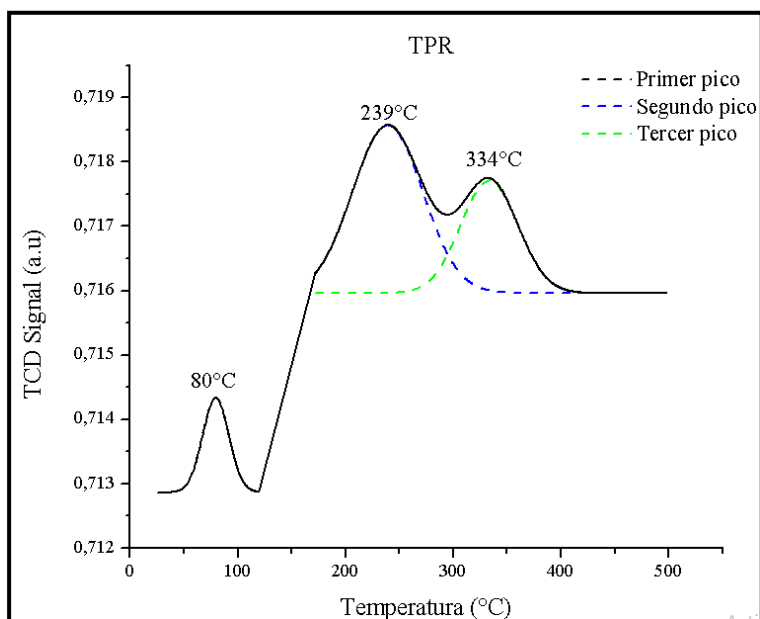


Figura 28. Deconvolución en el perfil TPR a 500°C, de la muestra de monolito ACC

En la muestra de monolito ACC nuevo se visualiza las señales o picos de reducción de las especies metálicas, esta fue tratada hasta llegar a 500°C en atmósfera de Hidrógeno. El primer pico se presenta a la temperatura de 80°C, se trataría de la reducción del platino (Pt) según (Finol et al., 1992) y/o paladio (Pd) en base a la investigación de (Guo et al., 2006).

El segundo pico producido a 239°C se atribuiría a la reducción del rodio (Rh) que se encuentra en interacción con el soporte, en base a lo estudiado por (López, 2007), en tal

investigación se indica que en el rango de 100°C a 300°C se produce la reducción del metal noble rodio en correlación con el soporte.

En tanto que el tercer pico se presenta a 334°C relacionado a la reducción del platino (Pt) (Finol et al., 1992) que se encuentra en interacción con el soporte del monolito del convertidor catalítico. Para esta señal se presenta la mayor cantidad de especies metálicas en comparación a las anteriores señales, que se trataría de especies metálicas reducidas que conforman promotores y la estructura del monolito, tal como se presenta en la siguiente Tabla

Tabla 18

Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito ACC nuevo, reducido a 500 °C

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	80	0,21	26,43	9,39
2	239	0,27	33,53	11,92
3	334	0,32	40,04	14,23
TOTAL		0,80	100,00	35,54

En la Tabla 18 se visualiza los valores de consumo de H₂ y de contribución de especies reducidas, se tiene una mayor presencia de especies metálicas para la tercera señal producida a una temperatura de 334°C representado por el 40,04%, estas se tratarían de aquellas que forman parte de los promotores y de la misma estructura del monolito, para la primera y segunda señal donde se

producen la reducción de los metales nobles platino, paladio y rodio se tiene el 26,43% y 33,53% de contribución de especies reducidas respectivamente.

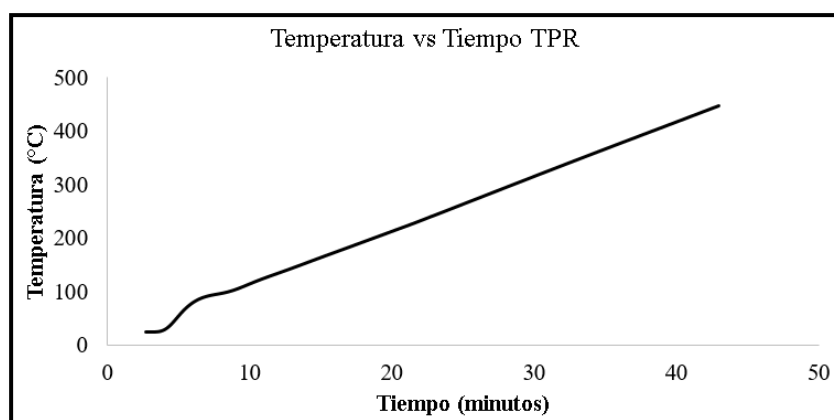


Figura 29. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 500°C en la muestra ACC

En la Figura 29 se visualiza la función del tiempo que indica que para llegar a la temperatura de 80°C de formación de la primera señal de reducción de las especies metálicas se tarda el tiempo de 6 minutos, en tanto que para alcanzar la temperatura de 239°C correspondiente a la segunda señal se tarda 22,63 minutos, y para llegar a la temperatura de la última señal se tiene un tiempo de 31,78 minutos.

B. Convertidor catalítico usado

a) Reducción a temperatura programada hasta 300°C

En la Figura 30 se muestra el perfil TPR de la muestra ACC tratada desde temperatura ambiente hasta 300°C. Este indica procesos y temperaturas de reducción de las especies metálicas, producidos en el monolito.

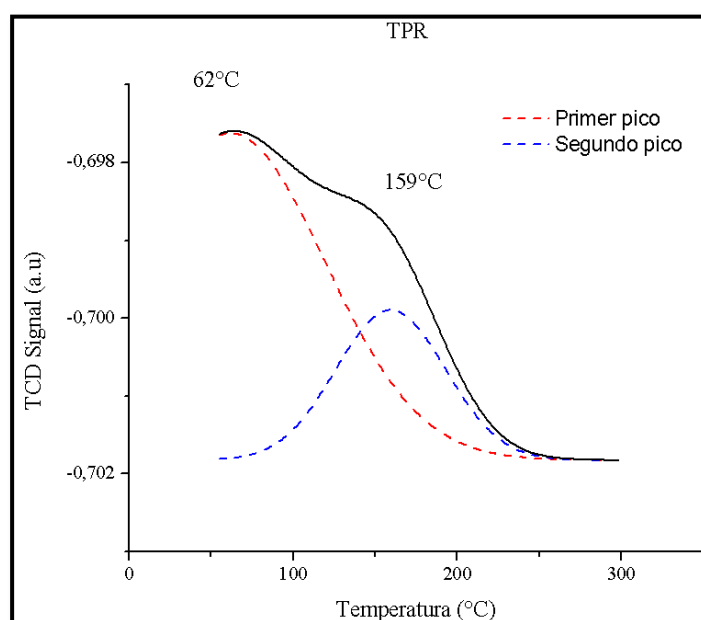


Figura 30. Deconvolución en el perfil TPR a 300°C, de la muestra de monolito ACC

Para este caso se observan dos picos que indican procesos de reducción; a la temperatura de 62°C aparece la reducción del rodio (Rh), tal como lo menciona (López, 2007), y/o platino (Pt) según (Finol et al., 1992) que en su investigación de caracterización del platino soportado en alúmina indica que en el rango de 30°C a 90°C aparece la reducción de este metal noble en estado puro. A la temperatura de 159°C en cambio se trataría de la reducción del paladio (Pd) en interacción con el soporte (Guo et al., 2006).

Tabla 19

Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito ACC usado, reducido a 300 °C

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	62	0,20	33,03	8,75
2	159	0,40	66,97	17,75
TOTAL		0,59	100,00	26,50

Según la Tabla 19 para la señal a la temperatura de 62°C se tiene en 33,03% de especies metálicas reducidas que representa un consumo de 0,20cm³/gr de H₂ y para la señal a 159°C se presenta un consumo de H₂ de 0,40cm³/gr que corresponde al 66,97% de contribución de especies reducidas, este mayor consumo significaría que más de una especie logra reducirse en el segundo pico.

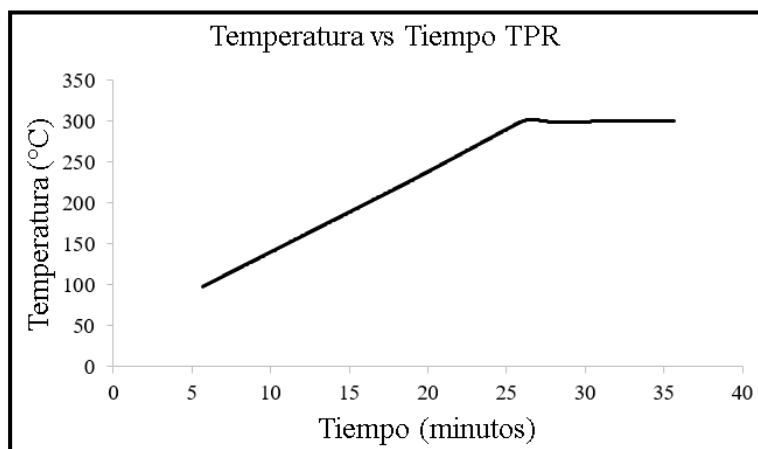


Figura 31. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 300°C en la muestra ACC

En la Figura 31 se indica que para alcanzar la temperatura de 62°C transcurre un tiempo por debajo de los 5 minutos, en tanto que en un tiempo de 11,95 minutos el equipo alcanza la temperatura de reducción producido en el segundo pico a 159°C .

b) Reducción a temperatura programada hasta 500°C

La Figura 32 se muestra el perfil TPR de la muestra ACC tratada desde temperatura ambiente hasta 500°C . Este indica procesos y temperaturas de reducción de las especies metálicas, producidos en el monolito.

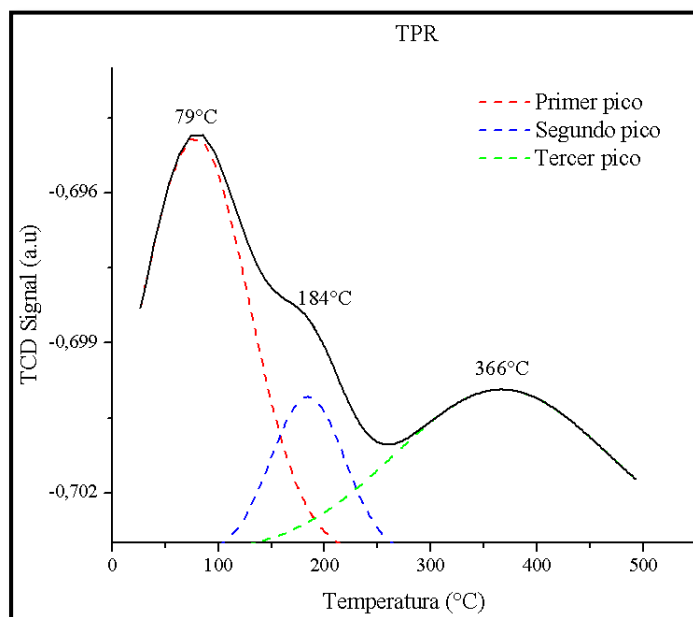


Figura 32. Deconvolución en el perfil TPR a 500°C , de la muestra de monolito ACC

En este termograma se observa tres picos que representan procesos de reducción de las especies metálicas presentes en la muestra de monolito. El primer pico localizado a una temperatura de 79°C se trataría de la reducción del platino (Pt) según (Finol et al., 1992) y/o paladio (Pd) en base a la investigación de (Guo et al., 2006).

A la temperatura de 184°C aparece el segundo pico relacionado a la reducción del rodio (Rh) en interacción con el soporte (López, 2007) , en tanto que el tercer pico localizado a la temperatura de 366°C se trataría de la reducción del platino (Pt) también en interacción con el soporte según la investigación de (Finol et al., 1992)

Tabla 20

Consumo de H₂ de las especies del monolito ACC usado, reducido a 500 °C

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	79	0,23	24,70	10,10
2	184	0,20	21,66	8,85
3	366	0,49	53,64	21,92
TOTAL		0,92	100,00	40,87

En la Tabla 20 se indica los valores de consumo de H₂ en los procesos de reducción de las especies metálicas presentes en la muestra de monolito ACC. La primera señal tiene una

contribución de especies metálicas del 24,70% que representa un consumo de 0,23 cm³/gr de H₂ y que está relacionado a la reducción del platino y/o paladio.

La segunda señal consume 0,20 cm³/gr y que contribuye con la reducción del 21,66% de elementos metálicos relacionado al rodio en interacción con el soporte, mientras que para la tercera señal se tiene el 53,64% de especies metálicas reducidas y un valor mayor de consumo en relación a los anteriores procesos de reducción relacionado al proceso de reducción del platino en interacción con el soporte además de otros elementos metálicos que también consumen H₂.

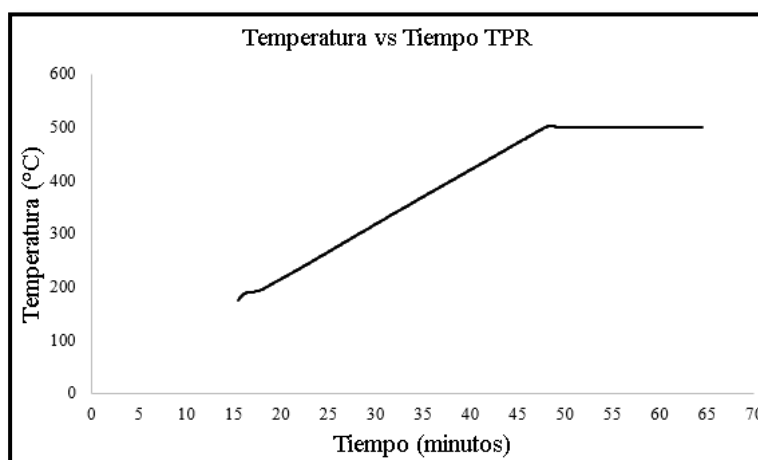


Figura 33. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 500°C en la muestra ACC

La Figura 33 indica que para alcanzar la temperatura para el primer proceso de reducción a 79°C tarda un tiempo por debajo de 15 minutos, en tanto que para llegar a la temperatura del segundo proceso de reducción a 184°C se tarda un tiempo total de 16 minutos, y para alcanzar la temperatura del último proceso de reducción a 366°C se tiene un tiempo de 35 minutos.

c) Reducción a temperatura programada hasta 850°C

La Figura 34 indica el perfil TPR de la muestra ACC tratada desde temperatura ambiente hasta 850°C. Este indica procesos y temperaturas de reducción de las especies metálicas, producidos en el monolito.

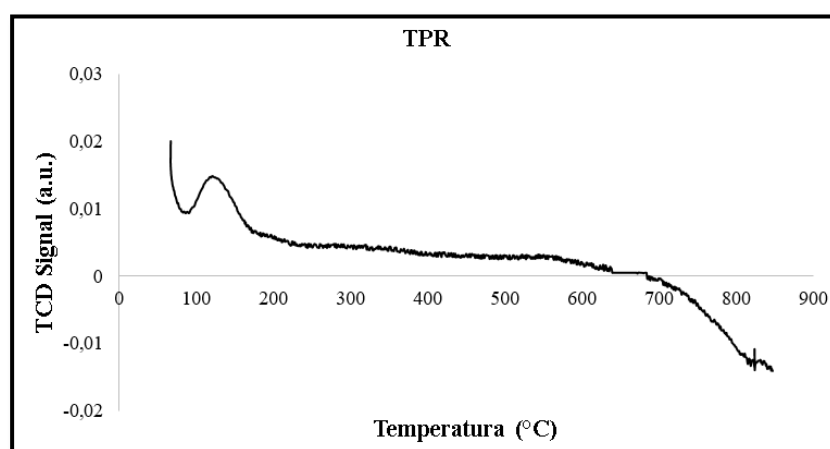


Figura 34. Perfil TPR a 850°C de la muestra de monolito ACC

En el intervalo desde los 100°C hasta los 200°C aparece una señal (pico) bien definida, además de otras menos intensas entre los intervalos de temperatura de 250°C - 400°C y 500°C - 650°C.

Estas señales o picos se observan más claramente tras la deconvolución, en donde se indica las temperaturas que las especies metálicas se reducen, dichos procesos de reducción están representados por los picos que se visualizan en la siguiente Figura.

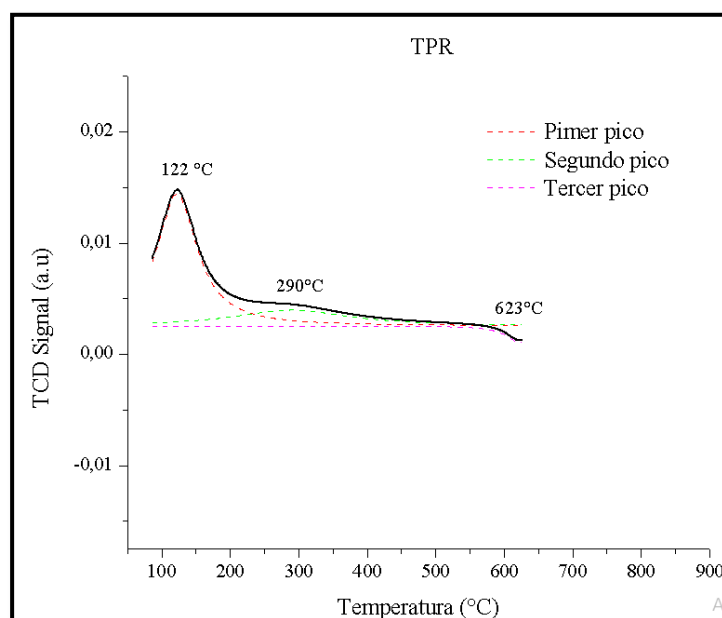


Figura 35. Deconvolución en el perfil TPR a 850°C, de la muestra de monolito ACC

De acuerdo a lo que se observa en la Figura 35 a la temperatura de 122°C aparece el primer pico relacionado a la reducción del rodio (Rh) y/o paladio (Pd) que según el estudio realizado por (López, 2007) en cuyo trabajo analiza la reducción del rodio soportado en alúmina y con adición de óxido de cerio, menciona que en el rango de temperaturas de 100°C a 300°C aparece la reducción del rodio en interacción con el soporte. En tanto que (Guo et al., 2006) - (Marecot et al., 1994) analiza el H₂-TPR del Pt-Rh/Al₂O₃-CeO₂ y menciona que la reducción del paladio (Pd) se da a 84°C, rodio por debajo de los 200°C (Rh) y el platino (Pt) por debajo de los 300°C. Adicionalmente cabe señalar que debido al alto contenido de rodio (Rh) y paladio (Pd) se presenta un mayor consumo de H₂ según lo señalado en la Tabla siguiente.

El segundo pico a 290°C se le atribuye a la reducción del platino (Pt) en interacción con el soporte, en base a lo estudiado por (Finol et al., 1992) en donde menciona que entre las temperaturas de 256°C a 386°C aparece la reducción del platino soportado en alúmina (estructura muy común en convertidores catalíticos automotrices) y a la investigación de (Marecot et al., 1994) en donde indica que a temperatura por debajo de los 300°C aparece la reducción de este metal noble en catalizadores soportados en alúmina (Al_2O_3) y óxido de ceria (CeO_2).

El tercer pico localizado a una temperatura de 623°C en cambio podría tratarse de especies metálicas oxidadas que no son fácilmente reducibles y que se encuentran en interacción con el soporte; En base a lo especificado en la Tabla 21, el consumo total de H_2 de la segunda y tercer señal corresponde al 30,38% en relación al mayor consumo de la primera señal.

Tabla 21

Consumo de H_2 de las especies metálicas del monolito ACC usado, reducido a 850°C

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H_2 (cm^3/gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies ($\mu\text{mol H}_2/\text{gr}$)
1°	122	2,04	69,61	91,97
2°	290	0,72	24,41	31,90
3°	623	0,17	5,97	7,81
TOTAL		2,93	100,00	130,68

De acuerdo a lo que se observa la Tabla 21 debido a la presencia de una mayor cantidad de especies de metales nobles (Pt-Rh) en la primera señal en relación a la segunda y tercera, se indica un consumo del 2,04 (cm³/gr) de H₂, que representa el 69,61% de especies metálicas reducidas en la muestra de monolito ACC. En tanto que la segunda y tercera señal consumen menos H₂ debido a la poca presencia de elementos metálicos, representado por el 24,41% y el 5,97%.

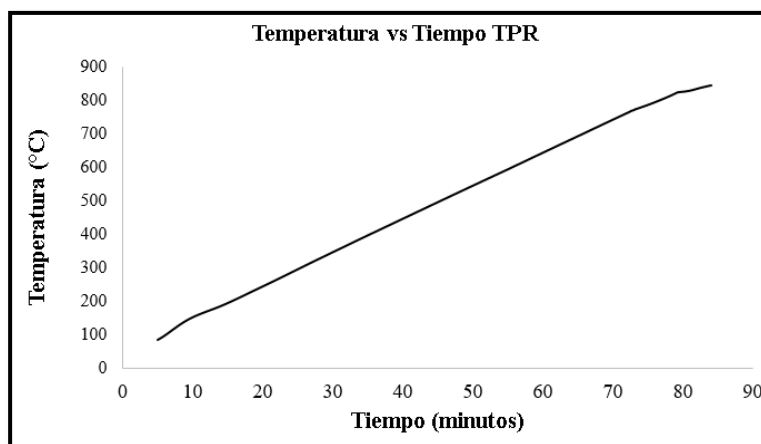


Figura 36. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 850°C en la muestra ACC

La Figura 36 indica que el tiempo asciende en forma lineal con respecto a la temperatura, obteniendo un tiempo de 7,61 minutos para que la primera señal localizada a una temperatura de 122 °C aparezca, mientras que para la segunda señal con una temperatura de 290 °C transcurre un tiempo de 24,53 minutos desde el inicio de la prueba y para que se alcance la temperatura de la tercera señal de 623°C se tiene un tiempo de 58 minutos.

Tal como se observa en la prueba de oxidación a temperatura programada (TPO) y reducción a temperatura programada (TPR) de la muestra ACC existe un comportamiento de oxidación-reducción a las temperaturas de 107°C (TPO) y 122°C (TPR), correspondientes a las primeras señales que aparecen en dichas pruebas, con lo que se puede decir que los metales nobles paladio (Pd) y/o rodio (Rh) regresaron al estado de metal cero.

4.5.2 Desfases presentados en los perfiles TPR del monolito ACC

En la Figura 37 se observa el desfase de los procesos de reducción, influenciado por las temperaturas de calcinación y reducción.

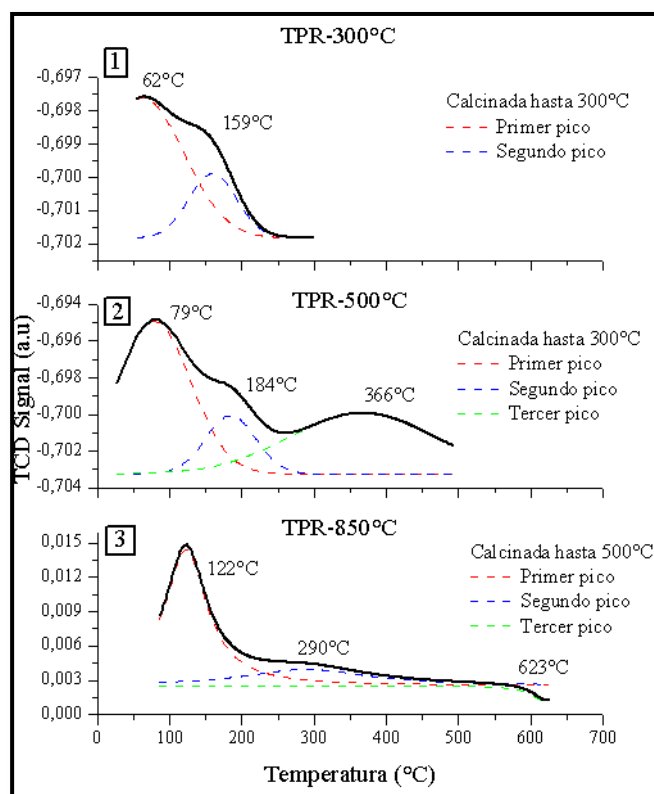


Figura 37. Desfases de los perfiles TPR para la muestra de monolito ACC

El primer pico del proceso de reducción del rodio y/o paladio se produce a una temperatura de 62°C en el perfil 1 y a 79°C en el perfil 2 apareciendo en este la reducción del platino, la conservación de la temperatura de calcinación en 300°C y el aumento de temperatura de reducción de 300°C a 500°C conduce a un desfase de 12°C entre ambos perfiles, en tanto que en el perfil 3 la temperatura de calcinación se incrementó a 500°C y la de reducción a 850°C produciendo un desajuste de 43°C entre el perfil 2 y el perfil 3, lo que provocó la aparición de procesos de reducción del paladio y/o rodio en interacción con el soporte.

Para el segundo pico se presenta procesos de reducción del paladio en interacción con el soporte en el perfil 1 y la reducción del rodio también en interacción con el soporte en el perfil 2, entre ambos se produce un desfase de 25°C, en tanto que en el perfil 3 aparece la reducción del platino en interacción con el soporte y con un desfase de 106°C en relación al perfil 2. Estos cambios son producidos por el cambio de temperaturas como se menciona en el apartado anterior.

El tercer pico no se presenta en el perfil 1 y en el perfil 2 se presenta a una temperatura de 366°C, el aumento de 200°C en la temperatura de calcinación y de 350°C en la temperatura de reducción provoca que se genere un desajuste de 257°C entre el perfil 2 y 3, este pico indica procesos de reducción de especies metálicas en interacción con el soporte.

4.5.3 Comparativa de los perfiles TPR entre el monolito ACC Nuevo y Usado

A continuación, de acuerdo a lo que se observa en la Figura 38 se visualiza los perfiles TPR producidos en el monolito. El perfil 1 corresponde al convertidor catalítico nuevo, tratado hasta una temperatura de 500°C en atmósfera de Hidrógeno, en tanto que los perfiles 2 y 3 pertenecen al catalizador usado, que fueron tratados hasta temperaturas de 300°C y 500°C respectivamente.

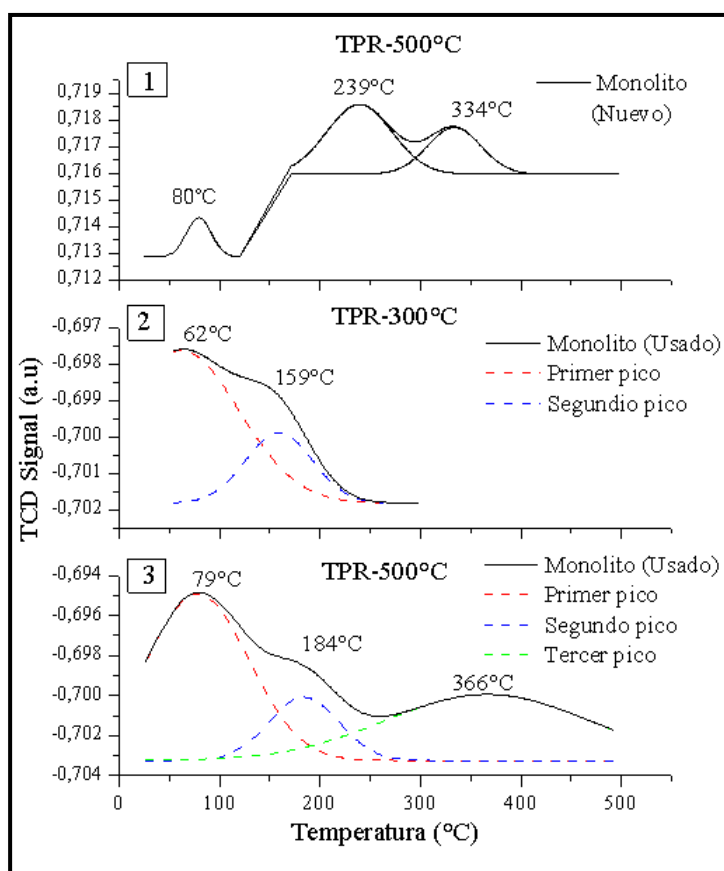


Figura 38. Perfiles TPR del monolito ACC nuevo y usado

Al relacionar el perfil 1 y 2 presentados en la Figura 38, se define un desfase de 18°C con respecto a la aparición del primer pico que en ambos casos se trata del proceso de reducción del

platino (Pt) pero difieren en la aparición del proceso de reducción del rodio (Rh) que ocurre en el perfil 2 y el paladio (Pd) en el perfil 1 debido a la variación de temperatura en el tratamiento. En tanto que para el segundo pico se precisa un desfase de 80°C a favor del perfil 1 y que para ambos perfiles se trata de procesos de reducción de metales nobles que se encuentran en interacción con el soporte.

Los perfiles 1 y 3 tratados en condiciones similares de temperatura muestran comportamientos semejantes en la primera señal con un desfase de 1°C, este indica el proceso de reducción del platino (Pt) y/o paladio (Pd), así mismo en el segundo pico se precisa un desajuste de 55°C entre los dos perfiles, sin embargo las temperaturas de los procesos de reducción se encuentran dentro del rango de 100°C a 300°C mencionado por (López, 2007) relacionado a la reducción del rodio (Rh) en interacción con el soporte. En tanto que para el tercer pico se determina un desfase de 32°C y que para ambos perfiles se trata de la reducción del platino (Pt) que se encuentra en correlación con el soporte del monolito.

La similitud de comportamiento en los perfiles 1 y 3 da a entender que existe la recuperación de la fase activa del monolito ACC a través de la redistribución de los metales nobles y la relación existente en las temperaturas de aparición de los procesos de reducción.

4.5.4 Monolito UCC

A. Convertidor catalítico usado

a) Reducción a temperatura programada hasta 300°C

En la muestra de monolito UCC calcinado a 300°C y reducido a 300°C no se detectó el consumo de hidrógeno (H_2) provocado posiblemente por el alto porcentaje de hierro (Fe) presente para esta muestra según indica la Tabla 15, y en base a (Lambrou & Efstathiou, 2006) en cuya investigación menciona que la presencia de altos porcentajes de hierro influyen en las propiedades redox de los metales nobles, es decir para este caso posiblemente provocó un consumo de H_2 muy reducido e indetectable por el equipo, lo que originó la no presencia de picos que indiquen procesos de reducción de las especies metálicas.

b) Reducción a temperatura programada hasta 500°C

En la siguiente Figura se muestra el perfil TPR de la muestra UCC tratada desde temperatura ambiente hasta 500°C.

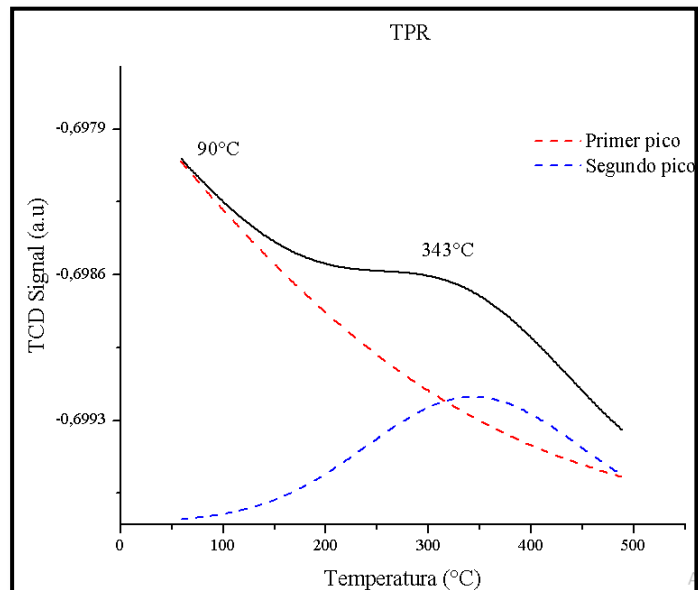


Figura 39. Deconvolución en el perfil TPR a 500°C, de la muestra de monolito UCC

En la Figura 39 se observa un proceso de reducción a la temperatura de 90°C relacionado a la reducción del rodio (Rh) y/o paladio (Pd) en base a las investigaciones de (Guo et al., 2006) y a una temperatura de 343°C aparece el segundo proceso de reducción que se le atribuye al platino (Pt) que se encuentra en interacción con el soporte (Finol et al., 1992)

Tabla 22

Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito UCC reducido a 500°C

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	90	0,08	36,43	3,75
2	343	0,15	63,57	6,54
TOTAL		0,23	100,00	3,75

La Tabla 22 indica el consumo de hidrógeno por parte del proceso de reducción generado a una temperatura de 90°C para la muestra UCC calcinada hasta una temperatura de 300 °C y reducido a 500°C, este consumo es de 0,08 cm³/gr de H₂ y que representa al 36,43% de especies metálicas reducidas, en tanto que el segundo proceso de reducción a 343°C corresponde el 63,57% de especies metálicas reducidas y con un consumo mayor de H₂ de 0,15 cm³/gr.

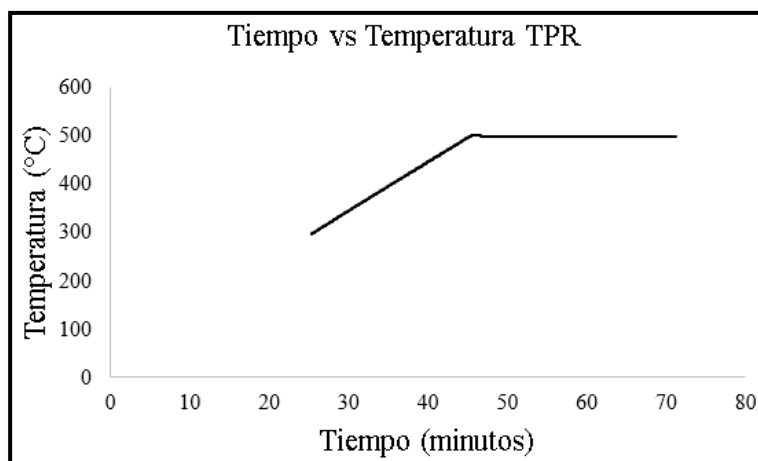


Figura 40. Temperatura vs Tiempo de la prueba TPR a 850°C en la muestra UCC

La Figura 40 indica que el tiempo transcurrido en el equipo para alcanzar la temperatura del primer pico a 90°C es menor a 20 minutos y para el segundo pico a 343°C que indica el proceso de reducción del platino soportado, es de 30 minutos adicionalmente se indica que para estabilizarse a la temperatura de reducción de 500°C transcurre un tiempo de 45 minutos.

c) Reducción a temperatura programada hasta 850°C

La Figura a continuación muestra el perfil TPR calcinado hasta una temperatura de 500°C y reducido hasta 850°C de la muestra de monolito UCC, en la misma se indica un pico bien definido y dos no tanto que se visualizaran mejor tras la deconvolución.

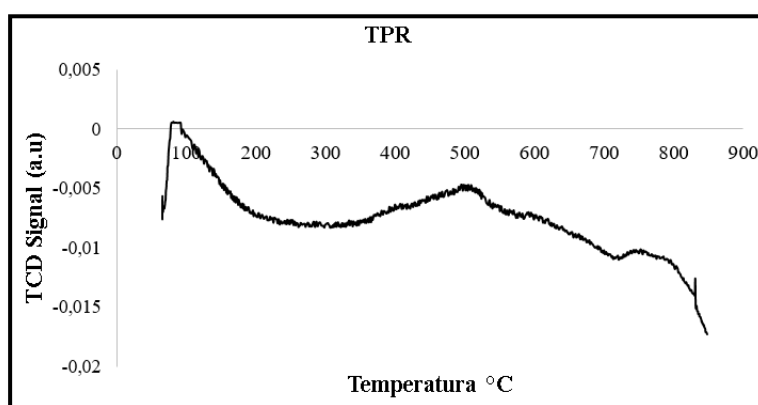


Figura 41. Perfil TPR de la muestra de monolito UCC

Como se visualiza en la Figura 41 en el intervalo de 100°C a 350°C se puede tener un primer pico, en tanto que de 300°C a 450°C se puede dar el segundo pico y aparece un tercero en el intervalo de 480°C a 700°C. En la Figura 42 se visualiza estos picos o señales y también las temperaturas máximas a la que aparecen.

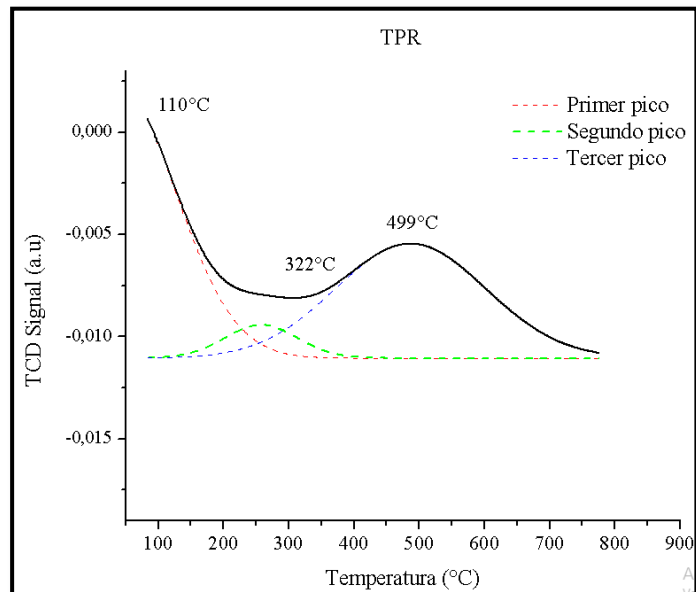


Figura 42. Deconvolución en el perfil TPR de la muestra de monolito UCC

A la temperatura de 110°C aparece el primer pico relacionado a la reducción del rodio (Rh) y/o paladio (Pd) en base a las investigaciones de (Guo et al., 2006) y (Marecot et al., 1994) que indican que las temperaturas de reducción de estos metales nobles se dan por debajo de los 110°C. Adicionalmente cabe señalar que según la Tabla 12 de la sección 4.3.1 correspondiente al análisis EDS, el rodio (Rh) y paladio (Pd) muestra menor cantidad en relación al platino (Pt).

El segundo pico aparece a 322°C y se le puede atribuir a la reducción del platino (Pt), en interacción con el soporte, en base a lo estudiado por (Finol et al., 1992), en donde menciona que entre las temperaturas de 256°C a 386°C aparece la reducción del platino soportado en alúmina.

El tercer pico localizado a una temperatura de 499°C en cambio podría tratarse de especies metálicas oxidadas que no son fácilmente reducibles y que se encuentran en interacción con el soporte.

Tabla 23

Consumo de H₂ de las especies metálicas del monolito UCC

SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1°	110	0,62	17,99	27,72
2°	322	1,18	34,05	52,47
3°	499	1,66	47,95	73,89
TOTAL		3,45	100,00	154,09

La Tabla 23 indica que la primera señal consume 0,62 (cm³/gr), que representa al 17,99% de la contribución de elementos metálicos reducidos, tomando en cuenta que en dicha señal se presenta la reducción del paladio (Pd) y/o rodio (Rh) y que según la Tabla 13 estos se presentan en menor cantidad que el platino (Pt).

En cambio, la segunda señal consume aproximadamente el 50% más cantidad de H₂ en relación a la primera y como se mencionó en el apartado anterior el platino (Pt) se presenta en mayor cantidad que los demás metales nobles paladio y rodio.

Para la tercera señal se tiene el mayor consumo de H_2 , por lo que se presenta una mayor cantidad de especies metálicas oxidadas que no son fácilmente reducibles y que se encuentran en interacción con el soporte.

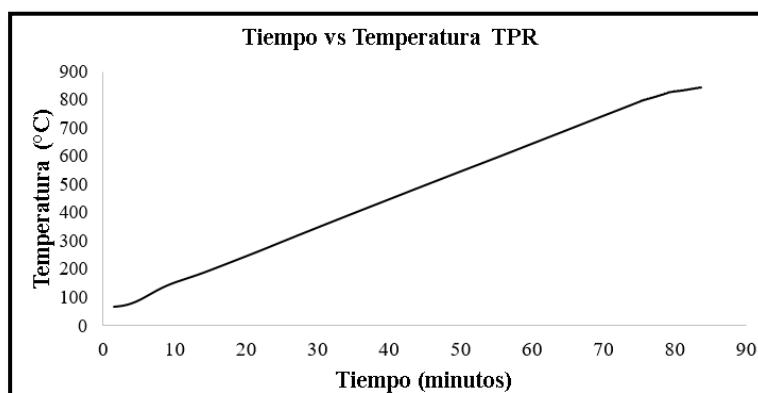


Figura 43. Tiempo vs Temperatura de la prueba TPR en la muestra UCC

La Figura 43 indica que el tiempo asciende en forma lineal con respecto a la temperatura, obteniendo un tiempo de 6,65 minutos para que la primera señal localizada a una temperatura de 110 °C aparezca, mientras que para la segunda señal aparezca a una temperatura de 290 °C transcurre un tiempo de 24,48 minutos desde el inicio de la prueba y para que se alcance la temperatura de la tercera señal de 499°C se tiene un tiempo de 45,31 minutos.

4.5.5 Desfases presentados en los perfiles TPR de la muestra de monolito UCC

En la Figura 44 se visualiza el desfase de temperaturas de los picos que indican procesos de reducción de la muestra de monolito UCC, debido al cambio de las temperaturas de calcinación y reducción en la fase de experimentación.

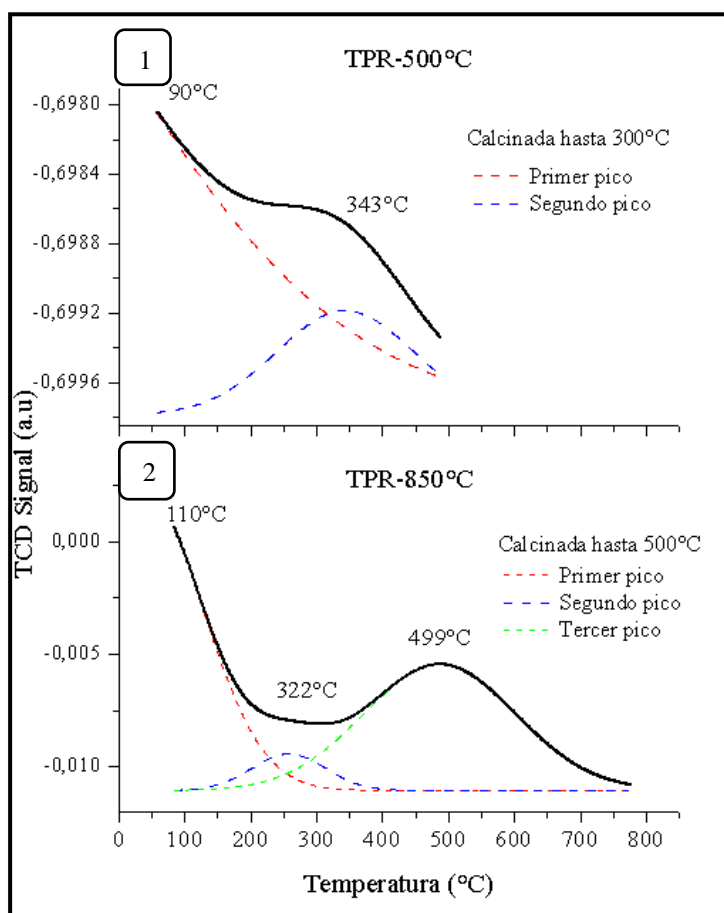


Figura 44. Desfases de los perfiles TPR para la muestra de monolito UCC

Para el perfil 1 se aplicó una temperatura de calcinación de 300°C y reducción de 500°C, presentándose el primer pico o proceso de reducción a una temperatura de 90°C, en tanto que para

el perfil 2 se aplicó temperaturas de calcinación y reducción de 500°C y 850°C respectivamente obteniendo el primer pico a una temperatura de 110°C con un desfase de 20°C en relación al perfil 1. El primer proceso de reducción presente en ambos perfiles se le atribuye al paladio y/o rodio.

El segundo pico en el perfil 1 se presenta a la temperatura de 343°C y en el perfil 2 a 322°C lo que representa una disminución de 21°C en relación al perfil 1, es decir que el proceso de reducción del platino soportado aparece a menor temperatura con el aumento de la temperatura de calcinación y reducción.

Mientras que existe un tercer pico que se observa en el perfil 2 a 499°C que corresponde a especies metálicas que se encuentran en interacción con el soporte, lo que significa que a medida que las temperaturas programables de los procesos de reducción tiendan a aumentar producen que las especies metálicas incrementen la interacción con el soporte.

4.6 Procesos redox de las muestras ACC y UCC

La Figura 45 indica los perfiles de las muestras ACC-UCC, oxidadas y reducidas hasta 850°C, y que muestran la reversibilidad del proceso mediante los picos que indican reacciones redox de las especies metálicas que se encuentran en los monolitos.

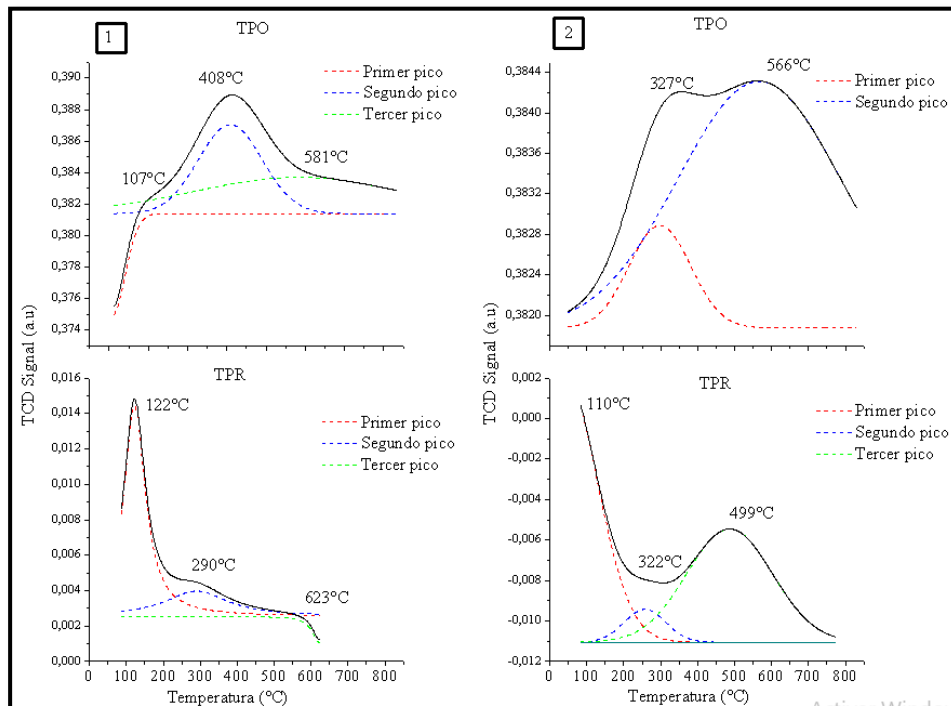


Figura 45. Procesos redox 1: ACC, 2: UCC

En la muestra ACC se presenta un comportamiento de oxidación-reducción a las temperaturas de 107°C y 122°C respectivamente, estableciéndose una diferencia de 15°C, lo que indica la recuperación del paladio (Pd) y/o rodio (Rh). Así mismo en la muestra UCC se alcanza la reducción de dichos metales nobles a los 110 °C, y se presenta el comportamiento de oxidación-reducción a 322°C y 327°C del platino (Pt), de modo que para las dos muestras de convertidores catalíticos de tres vías se presentan las siguientes reacciones.

Tabla 24*Reacciones de oxidación-reducción del Pd-Pt y Rh*

Oxidación		Reducción	
Temperatura (°C)	Reacción	Temperatura (°C)	Reacción
107	$2Pd^2 + O_2 \rightarrow 2PdO$	122	$PdO + H_2 \rightarrow Pd^0 + H_2O$
	$4Rh^0 + 3O_2 \rightarrow 2Rh_2O_3$		$Rh_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Rh^0 + 3H_2O$
327	$Pt^0 + O_2 \rightarrow PtO_2$	322	$PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt^0 + 2H_2O$

4.7 Quimisorción de hidrógeno

Mediante esta prueba se obtiene la cantidad de hidrógeno (H₂) consumido por parte de los metales nobles platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh), con estos valores se determina el porcentaje de dispersión metálica de la muestra de monolito, es decir se tiene el porcentaje de metal noble que se encuentra en la superficie del monolito y que actúa como catalizador.

4.7.1 Monolito ACC

Tabla 25*Dispersión metálica alcanzada en el monolito ACC*

	ACC-Nuevo	ACC-Usado	
Temperatura de reducción (°C)	500	300	500
Consumo de hidrógeno cm ³ /g STP	0,001904	0,003832	0,004439
Dispersión metálica (%)	8,18	0,86	1

La Tabla 25 muestra los resultados obtenidos mediante la utilización de la Ecuación 1. Se observa que en la muestra ACC aplicada una temperatura de reducción de 300°C se obtiene un porcentaje de dispersión metálica de 0,86%, y al incrementar la temperatura de reducción a 500°C se obtuvo un incremento de 0,14% en dicha dispersión, alcanzando el valor de 1%.

El consumo de hidrógeno presentado para esta muestra es bajo y debido a la presencia de un valor elevado de metales nobles según el análisis EDS presentado en la Tabla 11 de la sección 4.3.1, afectó al porcentaje de dispersión metálica, este fenómeno muy posiblemente se deba a la presencia elevada de óxido de cerio (CeO_2), el mismo que estaría formando especies metálicas oxidadas que van creciendo a medida que aumenta la concentración de cerio y tienden a ocupar el área superficial disminuyendo los sitios activos en donde deberían situarse los metales nobles platino, paladio y rodio (López, 2007), estos al no tener espacio donde distribuirse se van aglomerando y consecuentemente absorben bajos contenidos de hidrógeno en la Quimisorción.

Sin embargo, esto no quiere decir que la actividad catalítica no se haya recuperado ya que se lo podría verificar con la implementación del convertidor catalítico en el vehículo y la medición de los niveles de gases contaminantes. En tanto que para el monolito nuevo se alcanzó una dispersión de 8%. De tal manera se puede decir que para alcanzar la recuperación de la fase activa y una mayor dispersión metálica, el ejemplar usado debe ser tratado a temperaturas de reducción de 500°C.

4.7.2 Monolito UCC

Tabla 26

Dispersión metálica alcanzada en el monolito UCC

	UCC-Usado	
Temperatura de reducción (°C)	300	500
Consumo de hidrógeno cm³/g STP	0,003118	0,01599
Dispersión metálica (%)	5,48	28,18

En el monolito UCC aplicado una temperatura de reducción de 300°C se obtiene 5,48% de dispersión metálica y al incrementar la temperatura de reducción a 500°C la dispersión aumenta considerablemente a 28,18%, valores bastante altos que se deben a la baja cantidad de metales nobles según lo indicado en el análisis EDS mostrado en la Tabla 11 y al alto consumo de hidrógeno en la Quimisorción. A diferencia de la muestra ACC en esta se presenta un bajo contenido de cerio lo que ayuda a que la correcta distribución de metales nobles en una mayor área superficial.

4.8 Síntesis de la investigación

4.8.1 Monolito ACC

El convertidor catalítico ACC nuevo presenta 183 ppm de paladio (Pd), 1497 ppm de platino (Pt), 102 ppm de rodio (Rh), en tanto que en el usado se tiene 2559 ppm de paladio (Pd), 194 ppm de platino (Pt), 1483 ppm de rodio (Rh), así como una estructura conformada por alúmina (Al_2O_3), además de elementos llamados promotores tales como carbón activo que ayuda en las reacciones químicas aglutinando micro impurezas, óxido de magnesio (MgO) que mejora la propiedad catalítica de los metales nobles, óxido de zirconio (ZrO_2), óxido de bario (BaO), que mejoran la actividad catalítica a bajas temperaturas, (MnO_2), y óxido de cerio (CeO_2) que mejora la estabilidad térmica de la alúmina.

Por otra parte también existe la presencia de elementos que son considerados impurezas como el fósforo (P) producto de aditivos antidesgaste propios del lubricante, calcio (Ca) debido al aditivo del lubricante que cumple la función de detergente, cromo (Cr) que proviene de partículas de camisas, válvulas de escape o de cojinetes que se desgastan por la misma contaminación del lubricante y hierro (Fe) que se debe al desgaste de cilindros y a la corrosión de piezas del motor.

Su estructura comprende una morfología caracterizada por partículas esféricas menores a $0,5\mu\text{m}$, además de otras con dimensiones de $1\mu\text{m}$, existe también aglomeraciones de partículas que forman cúmulos de $2,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$.

Esta muestra contiene 0,85% de coque el mismo que se limpia a una temperatura de 105°C en atmósfera de oxígeno (O_2). Con el monolito oxidado y reducido a 850°C se presenta procesos

redox a las temperaturas de 107°C y 122°C que se les pueden atribuir al paladio (Pd) y/o rodio (Rh), demostrando la recuperación de la fase activa (metales nobles) del monolito.

La mayor presencia de cerio (Ce) en el monolito usado dificultó la absorción de hidrógeno, lo que se ve reflejado en el bajo porcentaje de dispersión metálica que es de 0,86% y 1% en el ejemplar reducido hasta 300°C y 500°C respectivamente, cabe señalar que esto no significaría una ineficiente actividad en el proceso de transformación de gases contaminantes en inocuos. En tanto que para el monolito nuevo se alcanzó una dispersión de 8%.

Tal como ya se habló anteriormente, en el ejemplar usado se obtuvo una mayor dispersión metálica a 500°C de tratamiento, determinando esta temperatura como óptima en la recuperación de la fase activa del catalizador ACC automotriz.

4.8.2 Monolito UCC

El convertidor UCC contiene 192 ppm de paladio (Pd), 498 ppm de platino (Pt), 73 ppm de rodio (Rh), así como una estructura conformada por cordierita ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), también se adiciona a la estructura en pequeños porcentajes el carbón activo que ayuda en las reacciones químicas absorbiendo micro impurezas, la zirconia (Zr), ceria (Ce), óxido de manganeso (MgO) y de bario (BaO) que ayuda en la eficiencia de la catálisis a bajas temperaturas y previene el envejecimiento del catalizador producido por las altas temperaturas a la que es sometido.

Por otra parte también existe la presencia de elementos que son considerados impurezas como como el fósforo (P) producto de aditivos antidesgaste propios del lubricante, calcio (Ca) debido al aditivo del lubricante que cumple la función de detergente, cromo (Cr) que proviene de partículas de camisas, válvulas de escape o de cojinetes que se degastan por la misma contaminación del lubricante y hierro (Fe) que se debe al desgaste de cilindros y a la corrosión de piezas del motor.

La morfología para este ejemplar de monolito se caracteriza por partículas esféricas de $2\mu\text{m}$ y otras irregulares de entre $2,5\mu\text{m}$ a $3\mu\text{m}$ que no se aglomeran, además la estructura está ordenada de forma reticular.

Esta muestra contiene 0,74% de coque el mismo que se limpia a una temperatura de 140°C en atmósfera de oxígeno (O_2). Con el monolito oxidado y reducido a 850°C se presenta procesos redox a las temperaturas de 322°C y 327°C respectivamente que se les pueden atribuir al platino (Pt), confirmando de esta manera que existe la recuperación de la fase activa (metales nobles) del monolito.

El porcentaje de dispersión metálica determinado para el convertidor UCC usado es de 5,48% y 28,18% con ejemplares de monolito que fueron reducidos hasta temperaturas de 300°C y 500°C respectivamente, tomando en cuenta que en este caso la presencia de cerio (Ce) es casi nula

a diferencia del convertidor ACC, lo que demuestra que se recuperó gran parte de la actividad catalítica para este catalizador.

CAPITULO V

MARCO ADMINISTRATIVO

En ese capítulo se presenta las conclusiones, recomendaciones, los aspectos económicos, logísticos y los recursos necesarios que garantizan la factibilidad y viabilidad en la ejecución del proyecto de investigación denominado: Estudio de la redistribución de metales del monolito en convertidores catalíticos de automóviles mediante técnicas de oxidación y reducción a temperatura programada para la eliminación del coque.

5.1 Factibilidad de la investigación

En el desarrollo del presente trabajo de investigación se consideró la disponibilidad y optimización de los recursos materiales, tecnológicos y económicos necesarios para el cumplimiento de los objetivos planteados para esta investigación.

5.1.1 Recursos materiales

En la Tabla 27 se detallan los recursos materiales utilizados como objeto de estudio para el desarrollo de la presente investigación.

Tabla 27*Recursos materiales*

Cantidad	Tipo
2	Convertidor catalítico de tres vías (usado)
1	Convertidor catalítico de tres vías (nuevo)

5.1.2 Recurso humano

El recurso humano se detalla en la Tabla 28 quienes aportaron con sus ideas y conocimiento para el desarrollo del presente proyecto de investigación.

Tabla 28*Recurso humano*

Orden	Nombre	Función
1	Sr. Oswaldo Velasco	Investigador
2	Sr. Carlos Yugcha	Investigador
3	Ing. Leonidas Quiroz	Director del proyecto de investigación Colaborador científico
4	Dr. Trino Romero	Colaborador científico
5	Dr. Alexis Debut	Técnico-Laboratorista
6	Ing. Estefanía Villamarín	Técnico-Laboratorista Universidad Central del Ecuador
7	Ing. Pablo Londoño	Técnico-Laboratorista Universidad Central del Ecuador

5.1.3 Recurso financiero

Los investigadores financiaron los recursos materiales y pruebas necesarias para el desarrollo del estudio, con un costo total es \$2073,28.

Tabla 29

Costos recurso material

Orden	Detalle	Costo unitario	Cantidad	Total
1	Convertidor catalítico de tres vías (usado)	\$ 120,00	2	\$ 240,00
2	Convertidor catalítico de tres vías (nuevo)	\$ 160,00	1	\$ 160,00
TOTAL				\$ 400,00

Tabla 30

Costos de pruebas de laboratorio

Orden	Tipo de prueba	Costo unitario	Cantidad	Total
1	Análisis Termogravimétrico (TGA)	\$ 78,40	2	\$ 156,80
2	Oxidación a Temperatura Programada (TPO)	\$ 73,92	2	\$ 147,84
3	Reducción a temperatura programada (TPR)	\$ 73,92	2	\$ 147,84
4	Quimisorción de Hidrógeno	\$ 78,40	12	\$ 940,80
TOTAL				\$ 1.393,28

Tabla 31*Gastos varios*

Orden	Detalle	Costo Unitario	Cantidad	Total
1	Soporte para tubos al vacío	\$ 10,00	1	\$ 10,00
2	Maquetas de convertidores catalíticos	\$ 20,00	2	\$ 40,00
3	Movilización	\$ 15,00	12	\$ 180,00
4	Impresiones	\$ 50,00	1	\$ 50,00
			TOTAL	\$ 280,00

5.1.4 Recursos tecnológicos

La Tabla 32 describe las herramientas tecnológicas que fueron necesarias para el análisis de los resultados y el desarrollo del presente proyecto de investigación.

Tabla 32*Recursos tecnológicos*

Software	Descripción
Origin Pro 8	Herramienta matemática que permite graficar y analizar funciones.
Paquete de Office	Herramienta que ayuda en del desarrollo de documentos de escritura y cálculo.
Equipo	Tipo de prueba
TGA 1	Análisis Termogravimétrico
Autochem II	TPO, TPR, Quimisorción de Hidrógeno
Tescan mira3	SEM, EDS

CONCLUSIONES

- Se alcanzó la redistribución de metales en convertidores catalíticos de tres vías usados, mediante el tratamiento del monolito a temperaturas de 500°C, con procesos de oxidación y reducción.
- Se recopiló información técnica-científica de bases digitales sobre tratamientos para la caracterización de catalizadores: Oxidación (TPO) y Reducción (TPR) a Temperatura Programada.
- Mediante la oxidación a temperatura programada se limpió el coque de los convertidores catalíticos ACC - UCC a temperaturas de 105°C y 140°C respectivamente.
- En el monolito ACC se definió una estructura formada por alúmina (Al_2O_3), con contenidos de 183 ppm de paladio, 1497 ppm de platino y 102 ppm de rodio, también se tiene elementos llamados promotores como el carbón activo, óxidos de magnesio, zirconio, bario y cerio.
- Las temperaturas de oxidación de la muestra ACC, para el rodio y/o paladio a 107°C, y de reducción, a 62°C para el rodio, platino a 79°C, y paladio por debajo de 122°C.
- La estructura del monolito UCC se conforma por cordierita ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$), con contenidos de 192 ppm de paladio, 498 ppm de platino y 73 ppm de rodio. Los promotores presentes son carbón activo, zirconio, cerio, óxidos de manganeso y de bario.
- Los procesos de oxidación del material activo en la muestra UCC se dan a temperaturas por debajo de 327°C, en tanto que la reducción se produce a 110 °C para el rodio y/o paladio y del platino en interacción con soporte ocurre por debajo de 322 °C.

- La presencia de altos contenidos de cerio en el monolito ACC usado dificultó la absorción de hidrógeno, que alcanzó una máxima dispersión metálica del 1%, a diferencia del monolito UCC que alcanzó el 28,18% y que presenta bajos contenidos de cerio.
- Los monolitos ACC y UCC presentan especies metálicas en interacción con el soporte después del tratamiento de oxidación y reducción a temperaturas mayores a 150°C aproximadamente.
- Para ambos convertidores catalíticos existe la presencia de elementos que son considerados impurezas debido al desgaste y lubricación del motor de combustión interna como el fósforo, calcio, cromo y hierro.
- La reactivación de la fase activa de ambos monolitos usados se puede comprobar a través de la reversibilidad de los procesos de oxidación y reducción a temperaturas que van desde 107°C a 122°C y 322°C a 327°C.

RECOMENDACIONES

- Diseñar un equipo automatizado que permita desmontar el monolito de a través de procesos de soldadura en las chapas metálicas de la carcasa de varios modelos de catalizador.
- Desarrollar un sistema para regenerar la actividad catalítica del monolito mediante procesos de oxidación y reducción, considerando concentraciones (%) y flujos (ml/min) variables de oxígeno e hidrógeno, velocidades de calentamiento de 10 °C/min en rangos de 25°C - 500°C a presión atmosférica.
- Realizar la regeneración de catalizadores usados, a temperaturas de 300°C o inferiores que incluye la calcinación y reducción, para evidenciar la recuperación de la actividad catalítica.
- Analizar emisiones de escape de vehículos con convertidores catalíticos regenerados, mediante pruebas de gases estáticas y dinámicas, en base a normativas vigentes nacionales e internacionales.
- Realizar el estudio químico de aceites lubricantes utilizados en automóviles a diésel y gasolina mediante pruebas de: cenizas sulfatadas, hollín, contenido de azufre y de metales, en base a las normas ASTM-D874, DIN54452, ASTM D4294-16, ASTM D6595-17.
- Realizar el estudio de la incidencia de las impurezas provenientes de aceites lubricantes automotrices en la actividad catalítica de catalizadores de dos y tres vías, mediante el análisis de niveles de emisiones de escape con pruebas de gases estáticas y dinámicas.
- Preparar catalizadores de metales nobles soportados con adición variada de cerio, y estudiar el efecto de este en la distribución metálica del material activo.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AEADE. (2019). Sector automotor en cifras. *AEADE*, 35, 14.
- Alonso, F. T. (1996). *Catálisis heterogénea*: EDITUM.
- Alvarez, J. B. (2003). *Catálisis para la protección ambiental*. Paper presented at the Anales de la Real Sociedad Española de Química.
- Arias-Paz, M. *Manual de automóviles*.
- as-sl. (2010). En que consiste el catalizador. Recuperado el 20/05/2019 from https://www.as-sl.com/pdf/info_catalizador.pdf
- Canacuán Benalcázar, J. F., & Villamarin Barriga, J. E. (2017). *Síntesis de un material catalítico a partir de lodos residuales de plantas de tratamiento de efluentes de la industria de galvanoplastia*. Quito: UCE,
- CHILTON, C. H. *CHEMICAL ENGINEERS HANDBOOK/ED. ROBERT H. PERRY AND CECIL H. CHILTON* (0070494789). Retrieved from
- Chungata Cabrera, L. A. (2017). *Estudio del área superficial específica en la caracterización de los catalizadores a utilizarse en la gasificación catalítica para la producción de hidrógeno*.
- Costa, M. D. (2009). *Preparación y caracterización de un óxido mixto de Ce/Tb soportado para su uso en catalizadores TWC* Retrieved from Maracaibo:
- Crouse. (2007). *Motores* (Alfaomega Colombiana S.A. ed.).
- Finol, D., Choren, E., Arteaga, A., Sánchez, J., & Arteaga, G. J. R. T. d. I. F. d. I. U. d. Z. (1992). Caracterización de catalizadores de platino soportado por reducción a temperatura programada (TPR). *15*(2).
- Fogler, H. S. (2001). *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*: Pearson educación.

- Fong Silva, W., Quiñonez Bolaños, E., & Tejada Tovar, C. J. P. (2017). Caracterización físico-química de aceites usados de motores para su reciclaje. *15*(2), 135-144.
- Guevara Hidalgo, M. G. (2010). *Metodología de pruebas para la evaluación de convertidores catalíticos en motores a gasolina*. QUITO/EPN/2010,
- Guo, J., Gong, M., Yuan, S., & Chen, Y. J. J. o. R. E. (2006). Effect of Bao on catalytic activity of Pt-Rh TWC. *24*(5), 554-559.
- Han, K. N. (2007). Recovery of precious metals. In: Google Patents.
- Hernández, M., & Cedeño, L. (2014). *Caracterización de Catalizadores*.
- Holgado, J., & Munuera, G. (1995). XPS/TPR study of the reducibility of M/CeO₂ catalysts (M= Pt, Rh): Does junction effect theory apply? In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 96, pp. 109-122): Elsevier.
- Izquierdo, J. F., & Torres, J. F. I. (2004). *Cinética de las reacciones químicas* (Vol. 16): Edicions Universitat Barcelona.
- Izquierdo Oraa, O. (2015). Producción de hidrógeno por reformado catalítico en fase acuosa de disoluciones de metanol. Catalizador de Platino.
- Lambrou, P. S., & Efstathiou, A. M. J. J. o. C. (2006). The effects of Fe on the oxygen storage and release properties of model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ three-way catalyst. *240*(2), 182-193.
- López, I. C. (2007). *Catalizadores de Rh-soportado y su aplicación en la Oxidación Catalítica en Fase Líquida de Aditivos Contaminantes presentes en la Gasolina*. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa,
- Maccarrone, M. J. (2013). Hidrogenación selectiva de alquinos insaturados para la obtención de productos de química fina de alto valor agregado.

- Marecot, P., Fakche, A., Pirault, L., Geron, C., Mabilon, G., Prigent, M., & Barbier, J. J. A. C. B. E. (1994). Effect of the preparation procedure on the properties of three-way automotive platinum—rhodium/alumina—ceria catalysts. *5*(1-2), 43-55.
- Micromeritics. (Ed.) (2009). *Automated Catalyst Characterization System*.
- Morales, T. G., Casado, E. A., Jimenez, J. L. G., & Navarro, J. M. (2011). *Mecanizado básico para Electromecánica*: Paraninfo.
- Morlanes Sanchez, N. (2008). *Obtención de hidrógeno mediante reformado catalítico de nafta con vapor de agua*.
- Muñoz Murillo, A. (2014). Catalizadores de RU/TIO₂ para la metanación selectiva de Co.
- Ocsachoque, M. A. (2012). *Desarrollo de catalizadores metálicos soportados para la obtencion de gas sintesis*. Retrieved from Argentina:
- Ortiz, M. A. G., Echeverría, J. Á. B., Velasco, J. R. G., & Marcos, M. P. G. (2002). *Catálisis, automóvil y medio ambiente*. Paper presented at the Anales de la Real Sociedad Española de Química.
- Othmer, K. J. T. (1970). *Encyclopedia of Chem.* *22*(2), 555-557.
- Parres-Esclapez, S., Illán-Gómez, M., De Lecea, C. S.-M., & Bueno-López, A. J. A. C. B. E. (2010). On the importance of the catalyst redox properties in the N₂O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt. *96*(3-4), 370-378.
- Pérez Bello, M. Á. (2011). *Sistemas auxiliares del motor*. España: Paraninfo, S.A.
- Picasso Escobar, G. I. (1999). Influencia de la temperatura de reducción de catalizadores de Ir y Ru soportados en oxido de titanio en la hidrogenación catalítica del crotonaldehido.
- Sabaj Abumohor, I. (2010). Efecto del Soporte Sobre la Actividad y Selectividad de Catalizadores Soportados de Cobalto en la Reacción de Reformado de Etanol con Vapor.

Sánchez, A. d. S. Y. (2014). *Operaciones auxiliares elementales en laboratorio y en procesos en la industria química y afines. QUIE0308*: IC Editorial.

Sánchez, M. C. S. (2008). *Desarrollo de catalizadores de Ni para la obtención de hidrógeno a partir del reformado de etanol con vapor de agua influencia del soporte y de la adición de Pt*. Universidad Autónoma de Madrid,

Segovia, A. D. (1996). *Desactivación de la zeolita ZSM-5 en la conversión de mezclas acetona/n-butanol en hidrocarburos [Microforma]*: Univ de Castilla La Mancha.

ANEXOS



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por los señores **VELASCO PILLIZA, OSWALDO MIGUEL** y **YUGCHA PILAMUNGA, CARLOS LENIN**.

En la ciudad de Latacunga, 03 de diciembre del 2019.


Ing. Quiroz Erazo, Leonidas Antonio MSc.
DIRECTOR DEL PROYECTO


Ing. Danilo Zambrano
DIRECTOR DE CARRERA


Dr. Darwin Albán Y.
SECRETARIO ACADÉMICO

