



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA
CARRERA DE INGENIERÍA AUTOMOTRÍZ

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

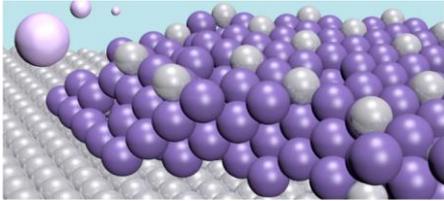
ING. LEONIDAS QUIROZ Msc.

DIRECTOR DE TESIS

CONTENIDO

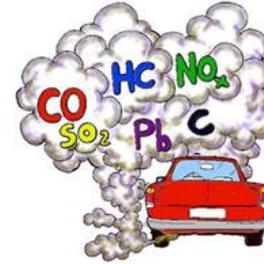
- Antecedentes
- Planteamiento del problema
- Objetivos
- Metas
- Hipótesis
- Introducción
- Metodología de Pruebas
- Análisis de Resultados
- Conclusiones
- Recomendaciones





Las temperaturas de reducción modifican la dispersión metálica.

El vehículo genera gases contaminantes.



El convertidor catalítico convierte los gases contaminantes en menos nocivos.

ANTECEDENTES



Existen estudios de reducción en catalizadores industriales.

Por el costo de los metales nobles y limitada disponibilidad es importante recuperarlos.



PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

CATALIZADOR AUTOMOTRÍZ

El tiempo de uso y la combustión incompleta del MCI provoca la desactivación de la fase activa del catalizador automotriz.

Presencia de coque en la superficie del monolito.

La ineficacia de la función catalítica resulta en la expulsión directa de gases nocivos al ambiente.

Escasa información de pruebas de laboratorio aplicables a monolitos de automóviles.

Se desconoce tratamientos para recuperar la fase activa.



OBJETIVOS

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.



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).
- Aplicar las técnicas TPR y TPO para identificar los procesos de oxidación y reducción de las muestras del monolito del catalizador.



Objetivos específicos

- 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 de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).
- Determinar el porcentaje de dispersión metálica alcanzado en las muestras del monolito.



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.



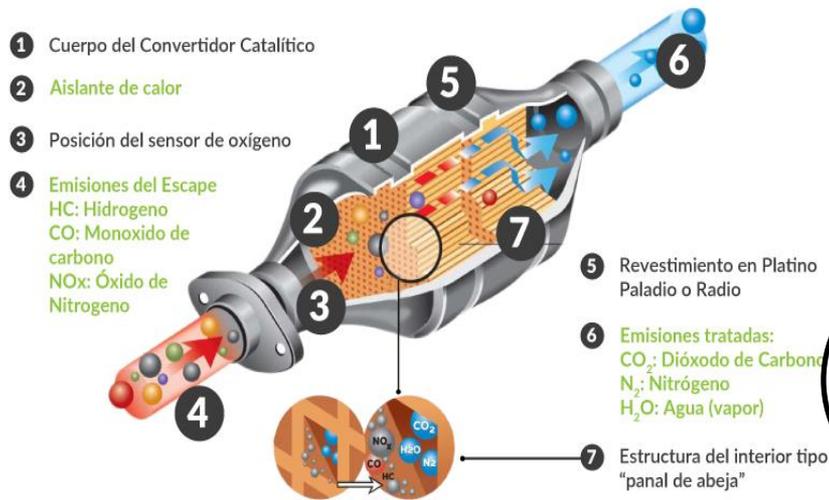
HIPÓTESIS

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.



INTRODUCCIÓN

¿Cómo es un convertidor catalítico?



CO	OXIDACIÓN →	CO ₂
HC		CO ₂ + H ₂ O
NOx	REDUCCIÓN →	N ₂

Dispone de tres metales nobles: platino, paladio y rodio.

Transforma gases tóxicos en inocuos.

Convertidor catalítico de tres vías

Temperaturas de 750°C-900°C

Localizado en el recorrido de los gases de escape.

Monolito

Forma ovalada o cilíndrica.

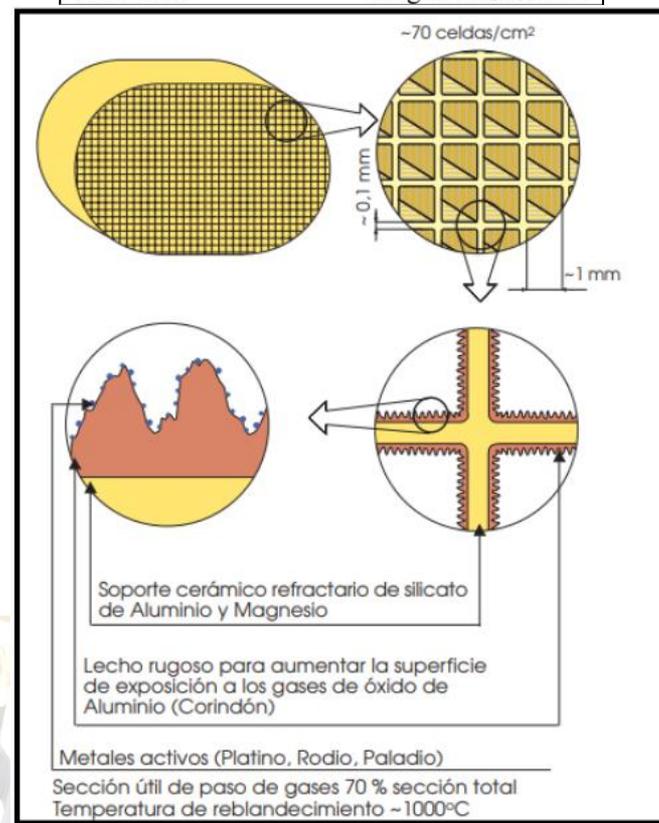
Generalmente son cerámicos.

Químicamente compuesto por alúmina, óxidos de bario, zirconio y cerio.

Estructura similar al panal de abejas.

En su superficie se depositan los metales nobles.

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	$MgO.Al_2O_3$
Zeolita	$Al_2O_3.2SiO_2$
Mullita	$3Al_2O_3.2SiO_2$
Sepiolita	$3SiO_2.2MgO$
Cordierita	$2MgO.2Al_2O_3.3SiO$



Fase activa

Compuesto
por metales
nobles.

Platino (Pt)

Peso atómico: 195,09 g/mol

Punto de fusión: 1769°C

Costo: 28,53\$/gramo

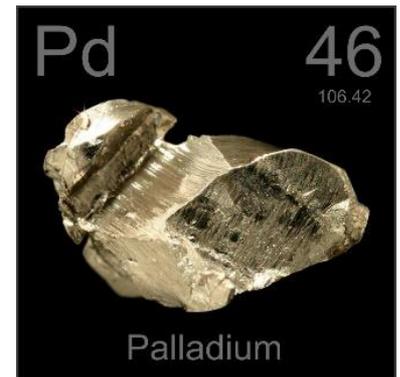


Paladio (Pd)

Peso atómico: 106,04 g/mol

Punto de fusión: 1554°C

Costo: 56,12\$/gramo



Rodio (Rh)

Peso atómico: 102,95 g/mol

Punto de fusión: 1966°C

Costo: 150\$/gramo



Desactivación de catalizadores

Envejecimiento

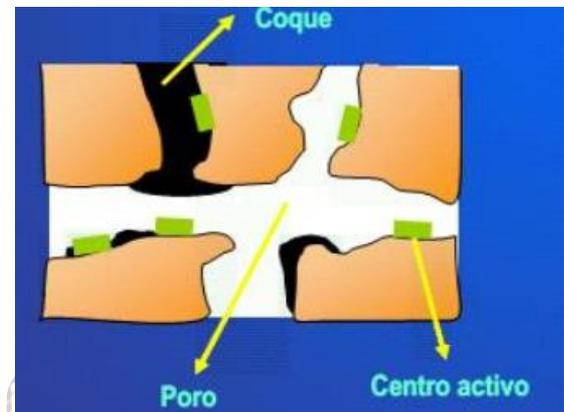
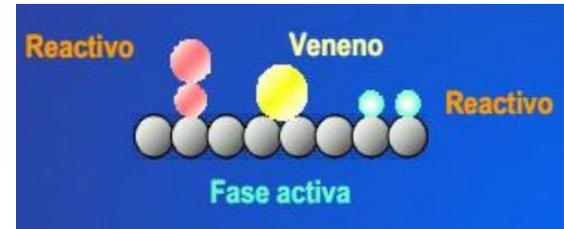
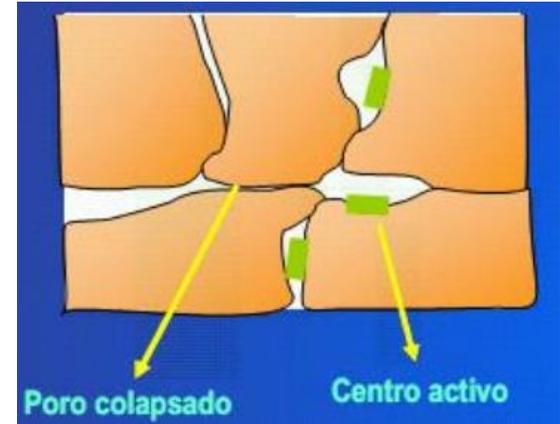
Exposición a altas temperaturas.

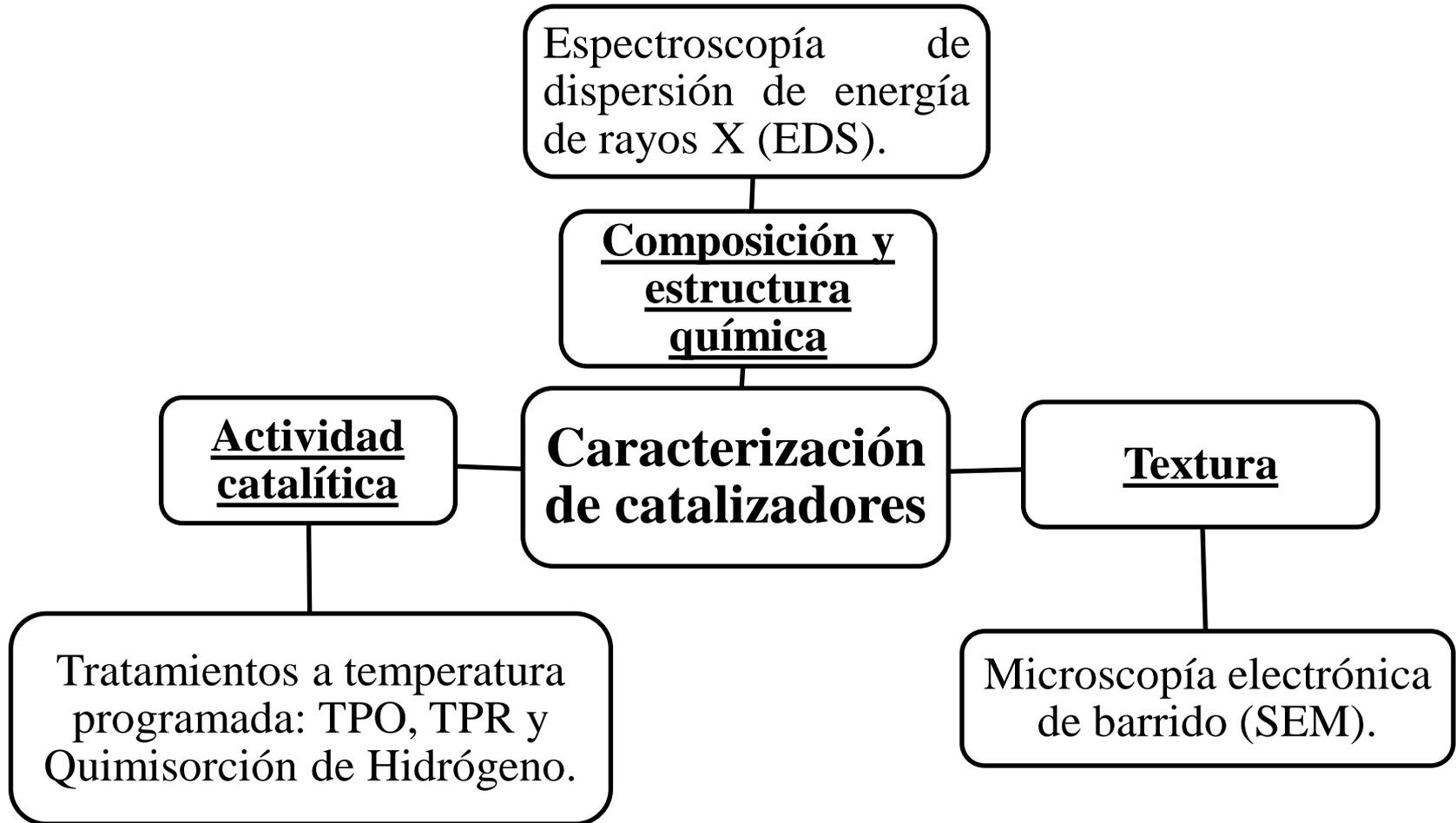
Envenenamiento

Presencia de sustancias ajenas a la reacción como compuestos de azufre y agua.

Depósito de carbón

Presencia de coque producto de la combustión incompleta del MCI.







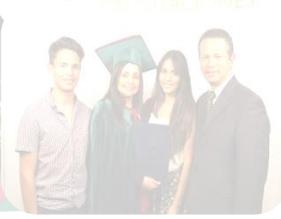
Permite identificar el coque.

El consumo de oxígeno forma picos que se visualizan en gráficas en función de la temperatura.

Oxidación a temperatura programada (TPO)

Se trata con flujos de oxígeno, desde temperatura ambiente, a presión atmosférica.

Cada pico representa un proceso diferente de oxidación





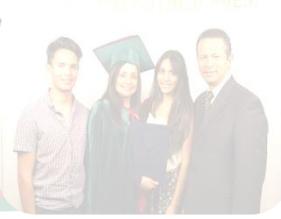
Los resultados se presentan como perfiles de consumo de hidrógeno en función de la temperatura.

Cada pico representa un proceso diferente de reducción.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Identifica las temperaturas de reducción de las especies metálicas.

El gas reductor utilizado es el hidrógeno, mezclado en un gas inerte (Ar, He).





El gas es absorbido por los metales nobles en una relación estequiométrica de un átomo de hidrógeno por uno de metal.

Permite determinar la dispersión metálica de la fase activa del catalizador.

Quimisorción de Hidrógeno

El gas reductor utilizado es el hidrógeno a temperatura ambiente (25°C).

La dispersión metálica representa la cantidad de metal que actúa como catalizador.



EQUIPOS



TESCAN MIRA3

- Permite llevar a cabo ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM) y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)



AUTOCHEM II 2920

- Permite llevar a cabo ensayos de Quimisorción, TPD, TPR, TPO.
- Trabaja en rangos de temperatura de -100 a 1100 °C; Ap. ± 1 °C y rapidez de calentamiento de 0 a 100 ml/min; Ap. ± 1 ml/min).



METODOLOGÍA DE PRUEBAS

Muestras de catalizadores

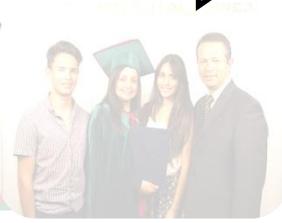
- Obtención de muestras.

Análisis cualitativo y cuantitativo

- SEM: Morfología
- EDS: Composición química

Caracterización físico-química

- TPO: % Coque Oxidación
- TPR: Reducción
- Quimisorción de Hidrógeno: Dispersión metálica



Convertidor catalítico de tres vías

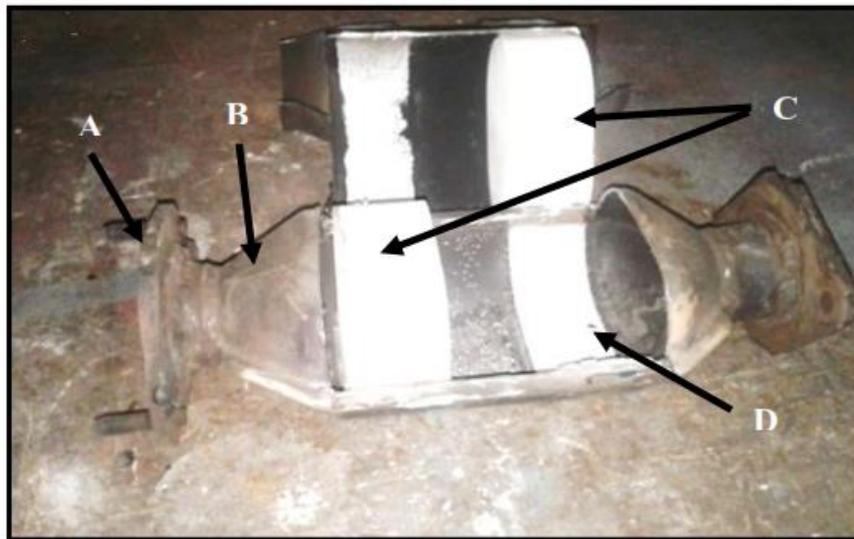
Convertidor catalítico	Estado	Descripción	Código	Grupo	Tipo de material	Marca
ACC	Nuevo	Catalizador ACC con brida	EMICAT028	Tres vías	Cerámico	GM ACC T200 2003-2008 1.2 sohc/1.5
ACC	Usado	ACC T200 CATALYST ACC SOHC	96424020	Tres vías	Cerámico	ACC T250/T255 2007-2016 dohc;
UCC	Usado	UCC DE 1.6 A 2.0 EURO3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





ACC

- A: Soportes de fijación
- B: Bloque de monolito
- C: Aislante
- D: Carcasa

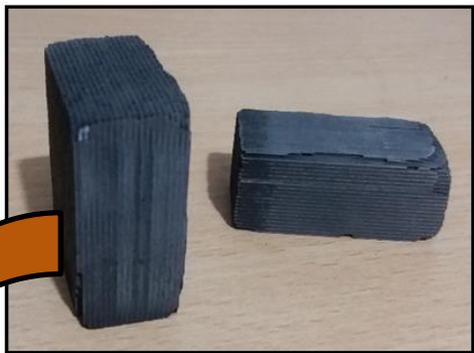


UCC

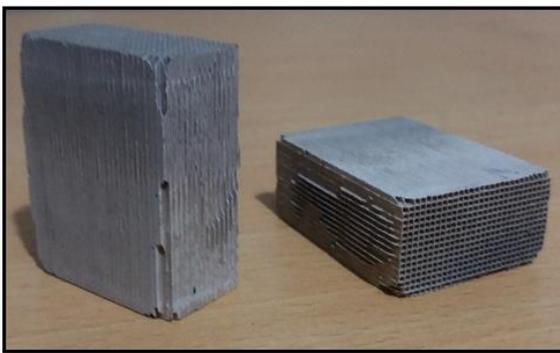
- A: Soportes de fijación
- B: Carcasa
- C: Bloques de monolito
- D: Aislante



ACC



UCC



Muestras de monolitos



OXIDACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

Limpieza

- Con gas argón (Ar).
- Velocidad de flujo de 15 ml/min.
- Hasta temperatura ambiente (25-30 °C).
- Tiempo de 15 minutos.

Análisis

- Mezcla con concentración de 5% Oxígeno/Argón
- Calentamiento de 10 °C/min.
- Velocidad de flujo de 30 ml/min.
- Desde temperatura ambiente (25°C) hasta 850°C.



REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Calcinación

- Concentración de 10% Oxígeno/ Helio
- Velocidad de flujo de 30ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min
- Desde la temperatura ambiente 25°C hasta una temperatura 300 °C, durante una hora.
- Bajar a temperatura ambiente (25 °C) en atmósfera de helio.

Análisis

- Concentración de 10% Hidrógeno/Argón
- Velocidad de flujo de 30 ml/min, y una rampa de calentamiento de 10 °C/min
- Desde temperatura ambiente hasta llegar a la temperatura de 300 °C y se deja a esa temperatura durante una hora.
- Regresar la muestra a temperatura ambiente (25 °) en atmosfera de argón (Ar)

Para las demás muestras se aplica la misma metodología y en la fase de análisis se reduce hasta temperaturas de **500°C** y **850°C**.

QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

Calcinación

- Concentración de 10% Oxígeno/Helio
- Velocidad de flujo de 30 ml/min
- Rampa de calentamiento de 10 °C/min
- Desde la temperatura ambiente (25 °C) hasta 300 °C, durante una hora.
- Bajar a la temperatura ambiente en atmósfera de helio.

Reducción

- Con una concentración de 10% Hidrógeno/Argón a una velocidad de flujo de 30 ml/min
- Rampa de calentamiento de 10 °C/min
- Hasta temperaturas de 300 °C y 500°C dejar a esa temperatura durante una hora.

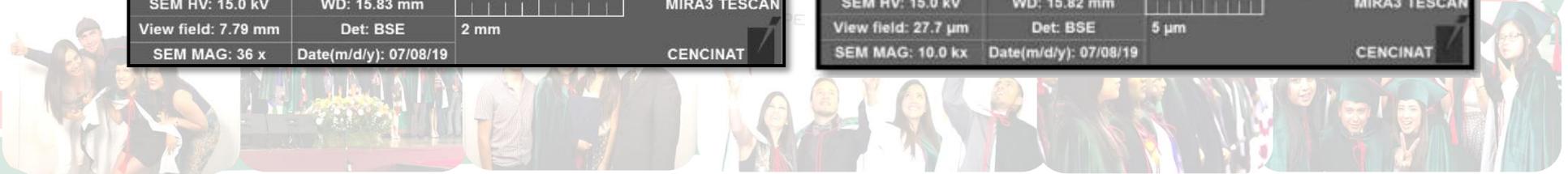
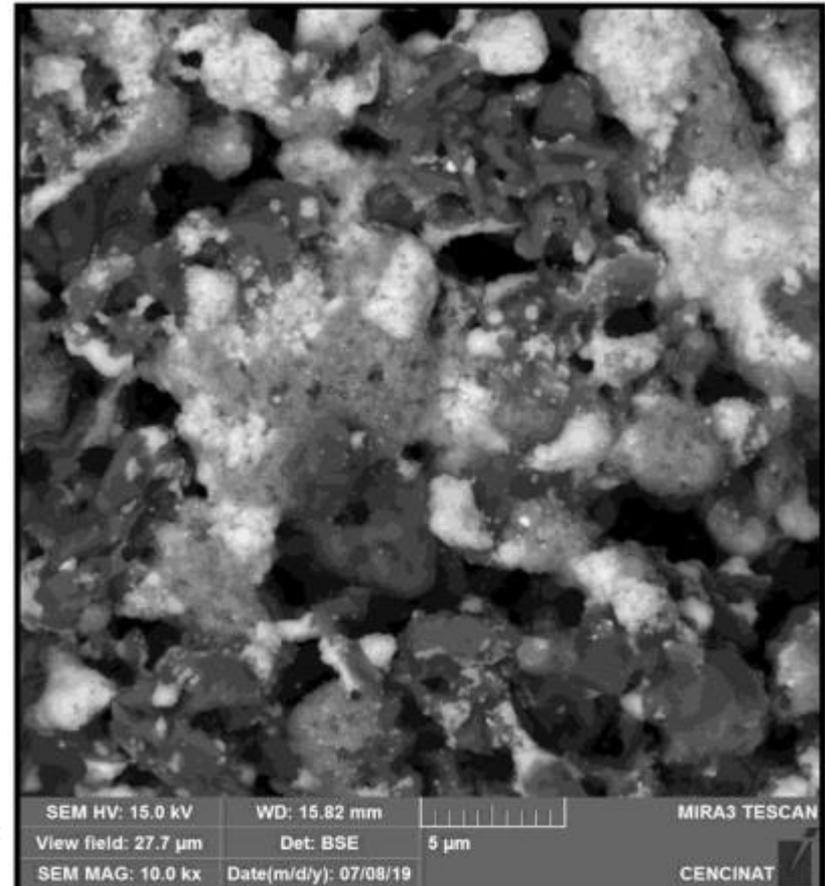
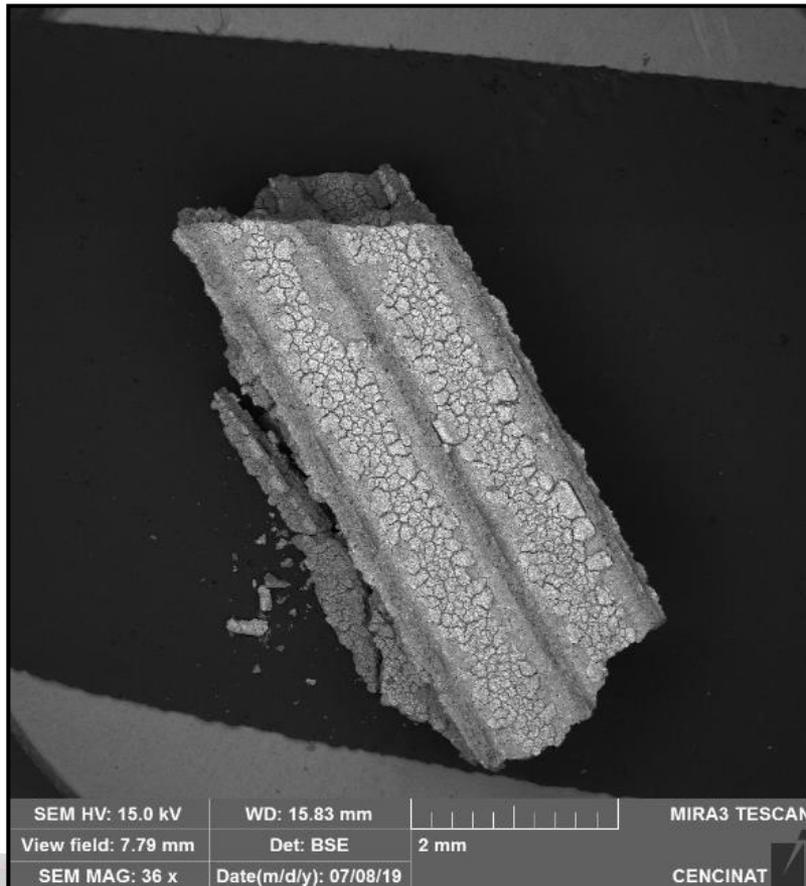
Análisis

- A temperatura ambiente (25 °C)
- Con pulsos de 0,1ml de forma manual.

Ar : 0,01772 W/(K·m)
He : 0,152 W/(K·m)
H : 0,1815 W/(K·m)
O : 0,026 74 W/(K·m)



Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)



Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Cantidad de metales nobles

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



Especies metálicas que componen el monolito

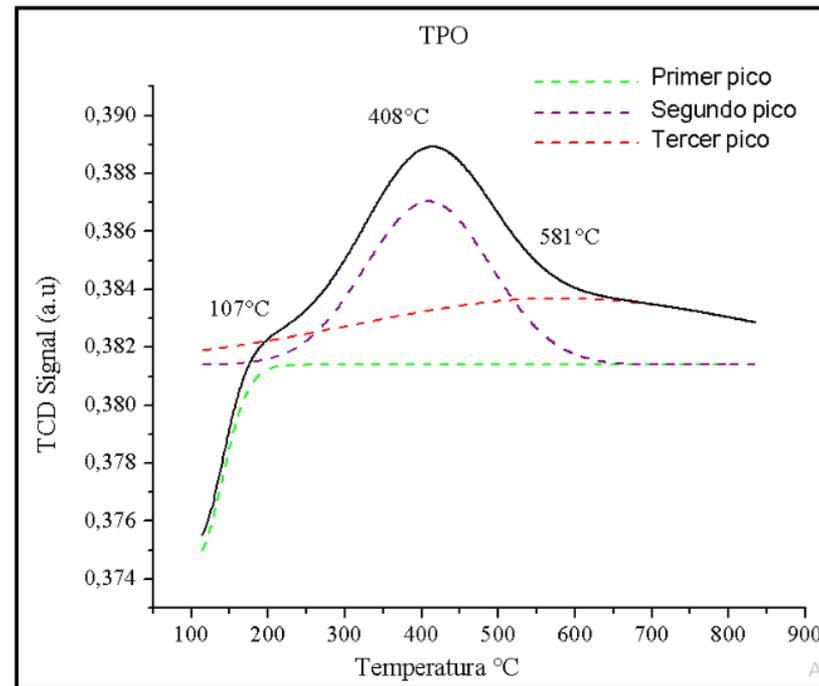
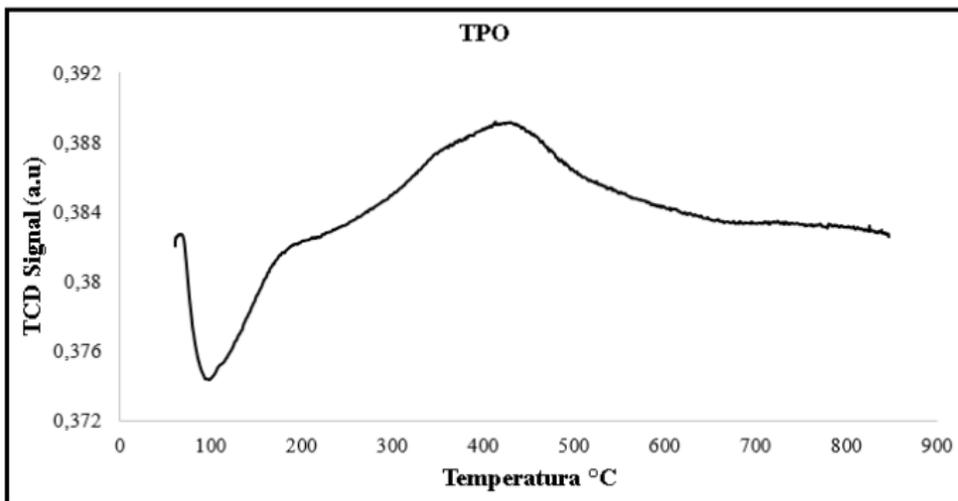
Elemento	Convertidor catalítico nuevo % en masa	Convertidor catalítico usado % en masa
Carbón activo (C)	0,67	2,77
Cerio (Ce)	0,14	10,19
Bario (Ba)	5,39	2,58
Zirconio (Zr)	16,41	9,49
Manganeso (Mn)	4,57	2,45
Magnesio (Mg)	0,31	0,27
Aluminio (Al)	29,74	28,13
Silicio (Si)	0,37	0,39
Oxígeno (O)	40,51	38,15

Impurezas

Elemento	ACC-usado % en masa
Flúor (F)	0,31
Fósforo (P)	3,93
Calcio (Ca)	0,36
Cromo (Cr)	0,01
Hierro (Fe)	0,53



Oxidación a Temperatura Programada (TPO)

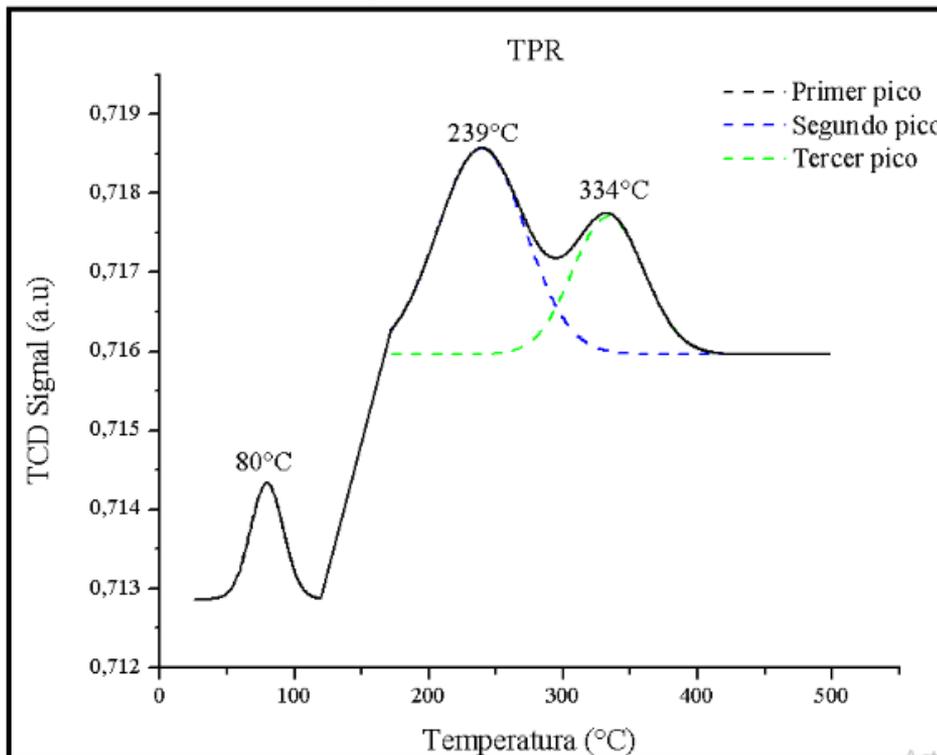


SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de O ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies oxidadas (%)	Cantidad de especies (μmol O ₂ /gr)	% de carbono (gr C/gr)
Carbono	-	2,55	6,76	113,95	0,14
1°	107	6,09	16,11	271,81	
2°	408	12,68	33,56	566,12	
3°	581	16,46	43,57	734,91	
TOTAL	-	37,78	100,00	1686,79	



Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Monolito nuevo reducido hasta 500°C.

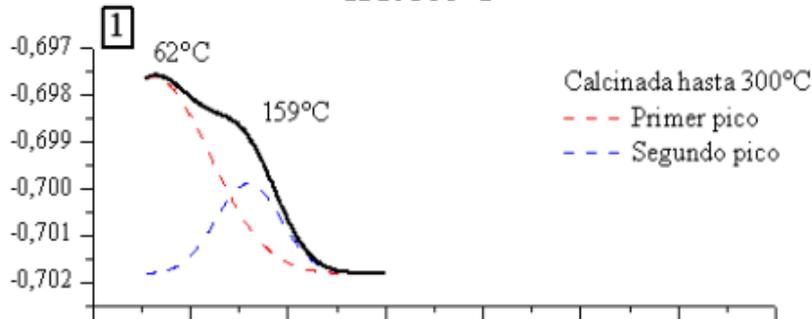


SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	80	0,21	26,43	9,39
2	239	0,27	33,53	11,92
3	334	0,32	40,04	14,23
TOTAL		0,80	100,00	35,54



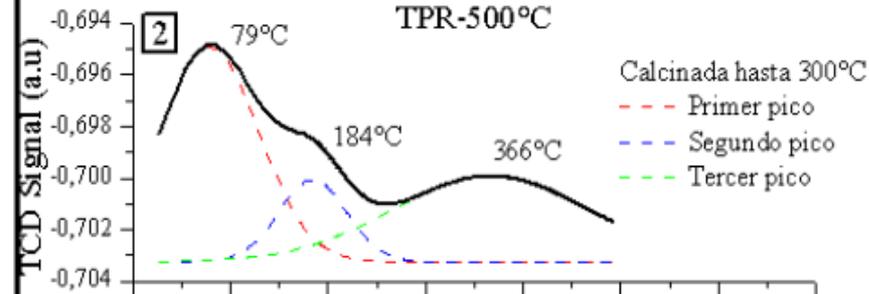
Reducción a Temperatura Programada (TPR)

TPR-300°C



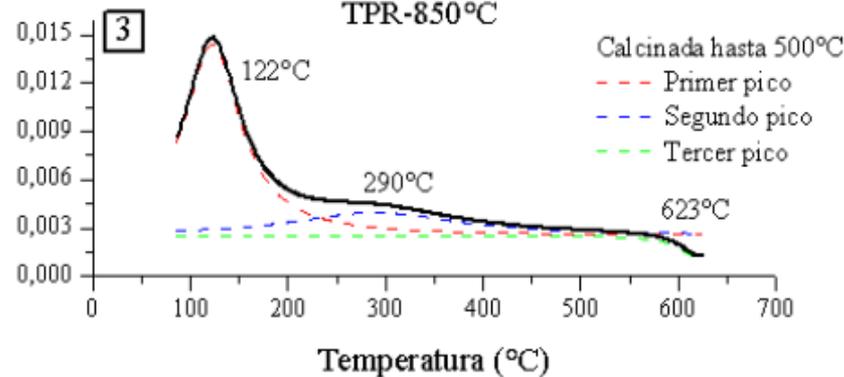
SEÑAL	Temperatura máxima de la señal (°C)	Consumo de H ₂ (cm ³ /gr)	Contribución especies reducidas (%)	Cantidad de especies (μmol H ₂ /gr)
1	62	0,20	33,03	8,75
2	159	0,40	66,97	17,75
TOTAL		0,59	100,00	26,50

TPR-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

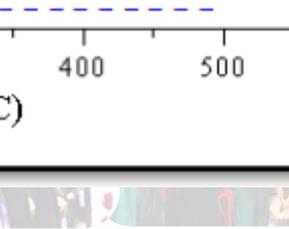
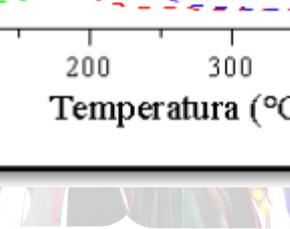
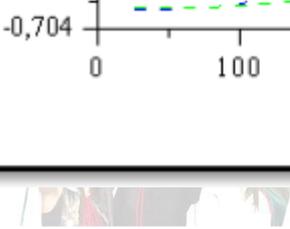
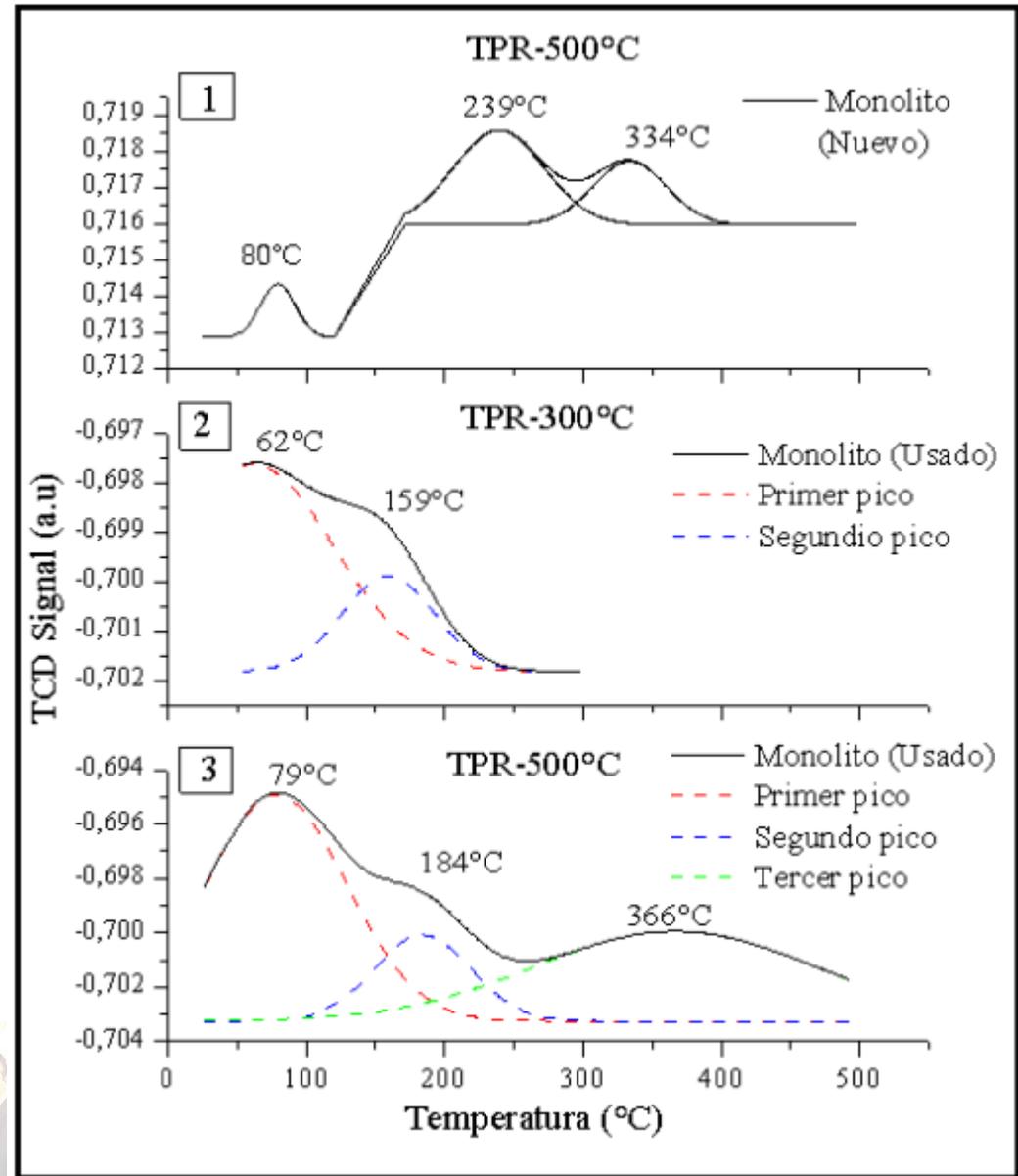
TPR-850°C



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°	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



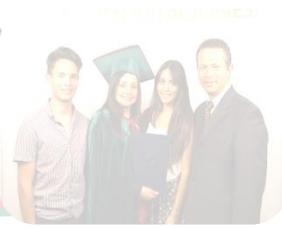
Comparación de perfiles.



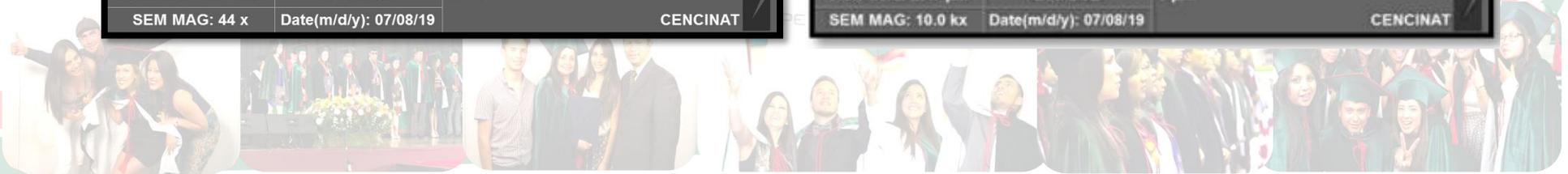
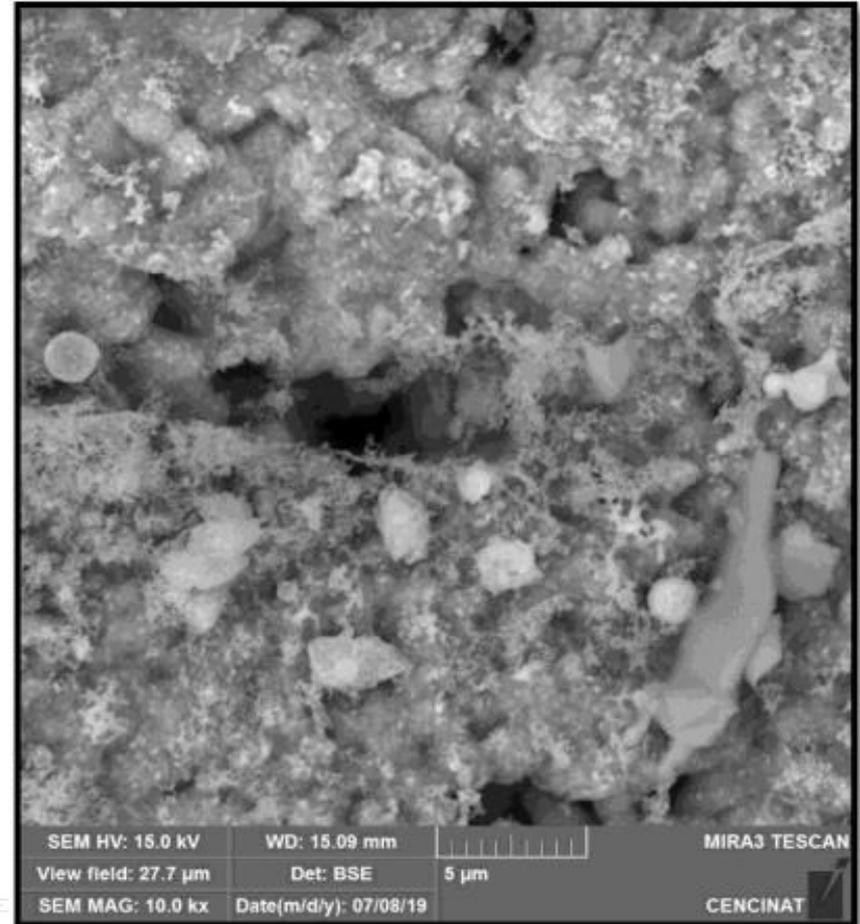
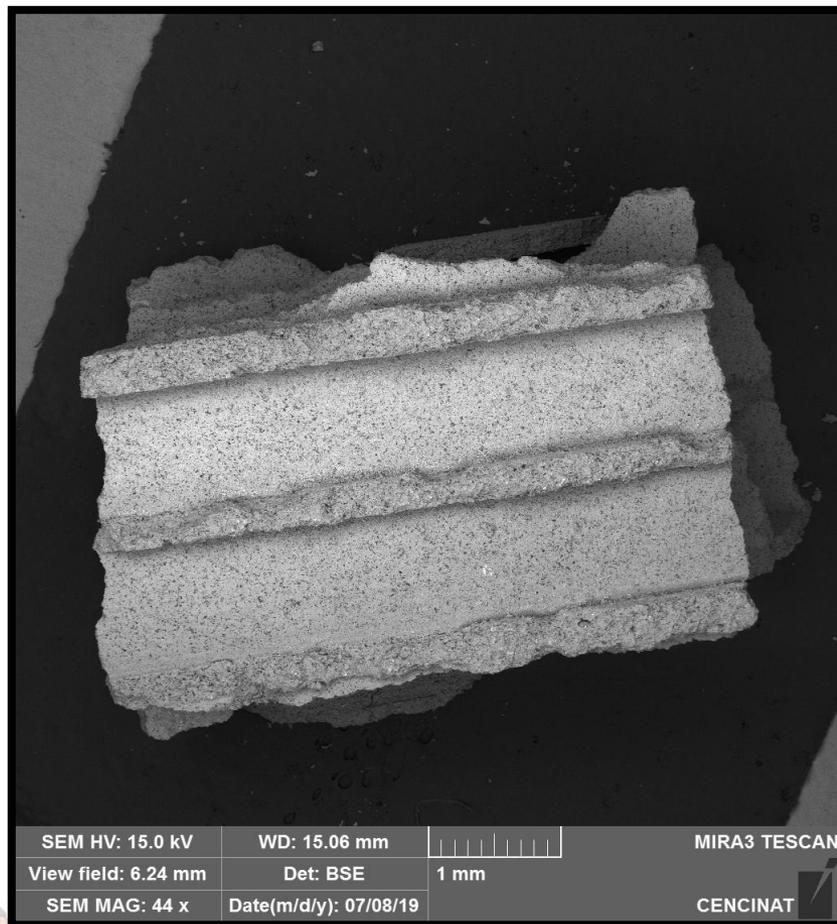


QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

	ACC-Nuevo		ACC-Usado	
Temperatura de reducción (°C)	500	300	500	
Consumo de hidrógeno cm³/g STP	0,001904	0,003832	0,004439	
Dispersión metálica (%)	8,18	0,86	1	



Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)



Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Cantidad de metales nobles

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



Especies metálicas que componen el monolito

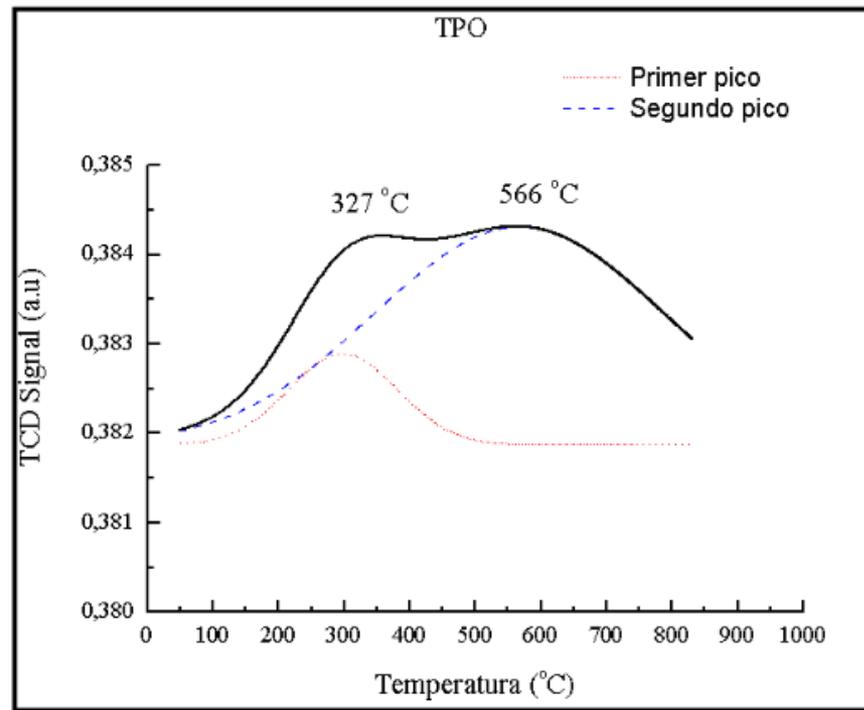
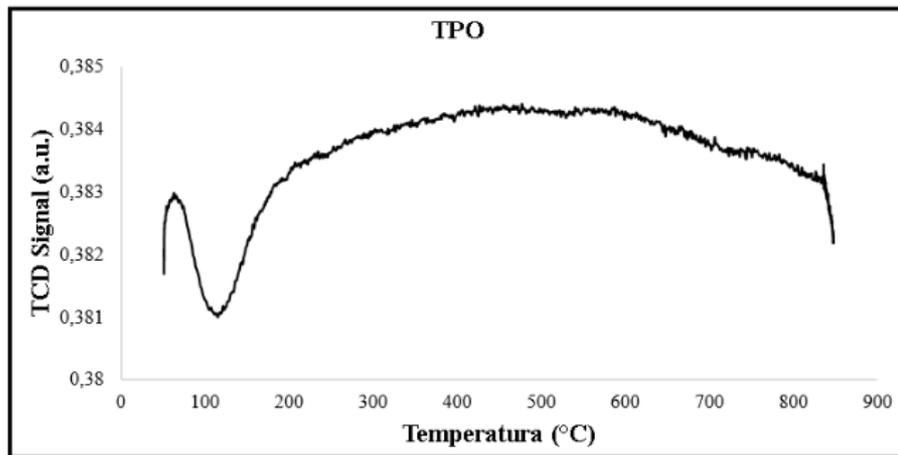
Elemento	% en masa
Carbón activo (C)	0,52
Cerio (Ce)	0,04
Bario (Ba)	0,74
Zirconio (Zr)	0,01
Manganeso (Mn)	0,15
Magnesio (Mg)	8,04
Aluminio (Al)	17,38
Silicio (Si)	16,22
Oxígeno (O)	38,66

Impurezas

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



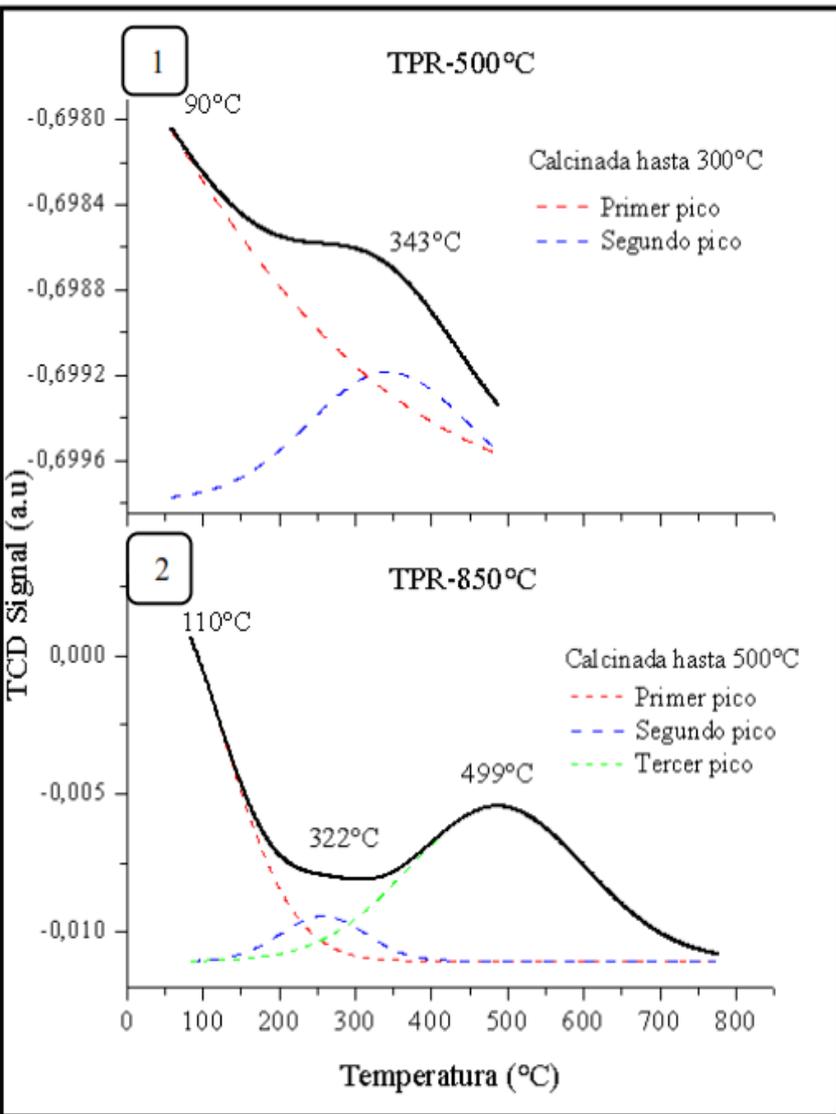
Oxidación a Temperatura Programada (TPO)



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		1,21	8,51	53,93	
1°	298	6,29	44,30	280,70	
2°	567	6,70	47,18	298,93	0,06
TOTAL		14,19	100,00	633,56	



Reducción a Temperatura Programada (TPR)



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

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





QUIMISORCIÓN DE HIDRÓGENO

	UCC-Usado	
Temperatura de reducción (°C)	300	500
Consumo de hidrógeno cm ³ /g STP	0,003118	0,01599
Dispersión metálica (%)	5,48	28,18



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.
- 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.



CONCLUSIONES

- 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 ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), 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 .



CONCLUSIONES

- La presencia de altos contenidos de cerio en el monolito ACC usado dificultó la absorción de hidrógeno, que alcanzó una máxima dispersión metálica de 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.



RECOMENDACIONES

- Diseñar un equipo automatizado que permita desmontar el monolito 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 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.



RECOMENDACIONES

- 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.





ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

*“ Cuando sientas que toda se pone
en tu contra, recuerda que un
avión despega contra el viento, no
a favor”*

-Henry Ford-

