



FACULTAD DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA. LEIOA

TRABAJO FIN DE GRADO INGENIERÍA QUÍMICA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PEROVSKITAS LaCoO_3 Y LaMnO_3 PARA LA OXIDACIÓN DE NO A NO_2

Alumno *Bermejo López, Alejandro*

Fecha *Junio 2015*

Director
Dr. Juan R. González

Codirector
Dr. Beñat Pereda

Curso académico
2014/2015

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	Fuentes, efectos de las emisiones de NO _x y legislación para su control	1
1.1.1.	Fuentes de NO _x	2
1.1.2.	Efectos de los NO _x sobre la salud y el medio ambiente	3
1.1.3.	Legislación para el control del NO _x ambiental	3
1.2.	Tecnologías para la eliminación de NO _x en motores diésel	4
1.2.1.	Reducción catalítica selectiva de NO _x (SCR)	4
1.2.1.	Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR).....	5
1.3.	Perovskitas.....	7
1.3.1.	Generalidades de las perovskitas.....	7
1.3.2.	Estructura cristalina de las perovskitas	8
1.3.3.	Métodos de preparación de perovskitas	9
1.3.4.	Aplicaciones catalíticas de las perovskitas.....	10
1.3.5.	Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la oxidación de NO en sistemas DeNO _x	11
2.	OBJETIVOS.....	12
3.	MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS.....	13
3.1.	Materiales y reactivos	13
3.2.	Métodos y equipos de preparación del catalizador.....	14
3.2.1.	Método y procedimiento experimental.....	14
3.3.	Técnicas y equipos de caracterización del catalizador	15
3.3.1.	Adsorción física de gases	15
3.3.1.1.	Equipo y protocolo.....	17
3.3.2.	Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	18
3.3.2.1.	Equipo y protocolo.....	18
3.3.3.	Difracción de rayos X (XRD)	19

3.3.3.1. Equipo y protocolo	19
3.3.4. Termogavimetría (TG)	20
3.3.3.4. Equipo y protocolo	20
3.4. Síntesis y equipos de reacción	21
3.4.1. Sistema de alimentación	22
3.4.2. Sistema de reacción	22
3.4.3. Sistema de análisis.....	23
3.5. Condiciones operacionales para la evaluación del comportamiento de los catalizadores	24
4. RESULTADOS	25
4.1. Influencia de la relación citrato/nitratos en la síntesis de la perovskita	25
4.1.1. Caracterización del catalizador	25
4.1.1.1. Datos termogravimétricos (TG)	26
4.1.1.2. Difracción de rayos X (XRD)	27
4.1.1.3. Propiedades texturales.....	28
4.1.1.4. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	29
4.1.2. Actividad para la oxidación NO a NO ₂	31
4.2. Influencia del pH en la síntesis de la perovskita.....	32
4.2.1. Caracterización del catalizador	32
4.2.1.1. Termogravimetría (TG).....	32
4.2.1.2. Difracción de rayox X (XRD).....	34
4.2.1.3. Propiedades texturales.....	35
4.2.1.4. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	36
4.2.2. Actividad para la oxidación de NO a NO ₂	37
4.3. Influencia de las condiciones de calcinación.....	38
4.3.1. Caracterización del catalizador	39
4.3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)	39
4.3.1.2. Propiedades texturales.....	41

4.3.1.3. Reducción a temperatura programada (H ₂ -TPR)	42
4.3.2. Actividad para la oxidación de NO a NO ₂	43
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	45
5.1. Resumen	45
5.2. Conclusiones.....	46
6. NOMENCLATURA	48
6.1. Abreviaturas y acronimos	48
6.2. Variables y constantes físicas	48
6.3. Símbolos griegos	49
7. BIBLIOGRAFÍA.....	51

1. INTRODUCCIÓN

La mayor demanda de automóviles, especialmente en los países en vías de desarrollo es una de las principales causas del aumento de la contaminación atmosférica de los últimos años (Kahn-Ribeiro y cols., 2007). Sin embargo, la mayor concienciación de la sociedad de la problemática ambiental derivada (García y Varela, 1966) junto con las mayores restricciones impuestas en el control de las emisiones, está conllevando la necesidad del desarrollo de sistemas más eficientes tanto en el uso del combustible como en la eliminación de los contaminantes originados.

En la actualidad, el control de las emisiones se centra en la reducción o eliminación de hidrocarburos parcialmente quemados (HC), monóxido de carbono (CO) como resultado de la combustión incompleta, óxidos de nitrógeno (NO_x) formados a partir del nitrógeno atmosférico durante la reacción de combustión y la materia particulada (MP), especialmente materia carbonosa formada en los motores diésel. En los últimos años se ha añadido a este grupo el control de la formación de dióxido de carbono (CO_2) proveniente de los combustibles fósiles y causante del calentamiento global (European Environmental Agency, 2007), si bien aún su regulación en motores no ha sido estandarizada en las correspondientes normas legislativas.

Para el control de estas emisiones se han venido desarrollando diversos sistemas basados en catalizadores como dispositivos para el control de las emisiones. Los países pioneros en implantar los sistemas catalíticos para motores de gasolina fueron: en primer lugar Estados Unidos (1975) y posteriormente Japón. Europa comenzó también a implantarlos a partir de 1986 tras observar los efectos positivos derivados de su utilización. En la actualidad, estas tecnologías están totalmente consolidadas en todos estos países.

Adicionalmente, en Europa a lo largo de los últimos años se está tendiendo a la sustitución de los motores de gasolina con mezcla estequiométrica empleados hasta la fecha, por motores diésel o bien de gasolina pero impulsados por combustión en mezcla pobre. La principal diferencia reside en las relaciones de aire/combustible (A/C) empleadas, siendo superiores en los de mezcla pobre o diésel ($A/C \rightarrow 20:1-65:1$) respecto a los de gasolina que utilizan la relación estequiométrica ($A/C \rightarrow 14,6$). El tipo de mezcla empleada supone un menor consumo de combustible y una reducción de las emisiones de CO_2 . Sin embargo, los catalizadores de tres vías (TWCs) utilizados eficientemente en los vehículos propulsados con gasolina, no resultan eficientes en las condiciones altamente oxidantes para las emisiones de NO_x que han de ser transformadas a N_2 .

Esta ineficiencia de los TWCs para cumplir las legislaciones vigentes implementadas para motores diésel, ha conllevado al planteamiento de dos vías principales para la reducción selectiva de NO_x a N_2 con agentes reductores como CO, H_2 , HC o NH_3 : i) tecnologías NSR (NO_x Storage Reduction) y ii) SCR (Selective Catalytic Reduction), las cuales se consideran en la actualidad como las vías más prometedoras.

1.1. FUENTES, EFECTOS DE LAS EMISIONES DE NO_x Y LEGISLACIÓN PARA SU CONTROL

Tal como se ha comentado anteriormente, los principales contaminantes generados del uso de los automóviles son CO, NO_x e hidrocarburos. En los vehículos propulsados por combustión de mezcla pobre o combustible diésel, la eliminación de los NO_x continúa siendo un desafío pendiente de completar.

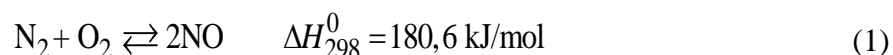
NO_x es un término genérico para los óxidos con un átomo de nitrógeno, NO y NO_2 , que son producidos durante combustión a elevadas temperaturas. Recientemente la mayor concienciación de la sociedad de los efectos negativos derivados de la emisión de estos compuestos, ha impulsado el endurecimiento de las restricciones legislativas. En este apartado, se detallan las principales fuentes de emisión de NO_x , los efectos sobre el medio ambiente y la salud humana, y la evolución de la legislación para su control.

1.1.1. Fuentes de NO_x

La mayor fuente de óxidos de nitrógeno es la combustión de combustibles fósiles, p.e. petróleo en motores de vehículos de transporte, o carbón en las plantas de energía termoeléctrica. De este modo se clasifica el origen del NO_x en fuentes móviles o estacionarias.

El oxígeno y el nitrógeno no reaccionan entre sí a temperatura ambiente, sin embargo, durante los procesos de combustión a elevadas temperaturas conducen a reacciones entre ambos compuestos produciendo NO_x .

Bosch y Janssen (1988) diferencian tres mecanismos de formación de NO_x en los gases de escape durante el proceso de combustión, básicamente compuestos por un 95% de NO y un 5% de NO_2 . El primer mecanismo, conocido como formación térmica de NO_x , ocurre por la oxidación de N_2 a elevadas temperaturas según la reacción:



Esta reacción ocurre por encima de 1300 K y sigue el mecanismo propuesto por Zeldovich a través del cual ocurren dos reacciones en cadena, implicando la participación de los átomos N^* y O^* activados:



La velocidad de formación de NO está fundamentalmente controlada por la Ecuación (3) y aumenta exponencialmente con la temperatura. Cabe mencionar que el mecanismo de Zeldovich domina la formación de NO en casi todas las condiciones de operación y que las emisiones de NO_x se pueden controlar bajando la temperatura de combustión u operando con exceso de aire, aunque estas medidas no son muy efectivas.

En el segundo mecanismo, conocido como formación inmediata de NO_x , los óxidos de nitrógeno se forman cuando las moléculas de nitrógeno (N_2) en el aire reaccionan con radicales libres de hidrocarburos (Grassian, 2005). En este caso, el NO_x inmediato ocurre en las regiones ricas en combustible donde los radicales libres se encuentran con mayor facilidad. Este NO_x puede ser reducido operando a temperaturas más bajas y en condiciones de combustión oxidantes. Aun así, se puede afirmar que se forma mucho más NO por fijación térmica que por NO_x inmediato.

El tercer mecanismo surge de la presencia de compuestos nitrogenados N–H o N–C en el combustible. Entre ellos se pueden distinguir compuestos tipo piridinas, quinoleínas y aminas. Durante los procesos de combustión, estos compuestos nitrogenados se descomponen a compuestos más pequeños como HCN , NH_3 y radicales libres NH^* y CN que acaban formando NO_x . El NO_x proveniente de combustibles es independiente de la temperatura de

llama en condiciones de combustión normales y de la naturaleza del compuesto nitrogenado. La cantidad de NO_x formada dependerá entonces de la fracción de compuestos nitrogenados contenidos en el combustible original. El gasóleo contiene un 0,1-0,5% de nitrógeno, mientras que el carbón contiene más del 1,6%. El NO_x originario de combustibles comprende entre un 20-50% de las emisiones totales del NO_x dependiendo de las condiciones de combustión y sus emisiones pueden ser limitadas disminuyendo la concentración de compuestos nitrogenados en el combustible u operando en el quemador con una alimentación rica en combustible.

1.1.2. Efectos de los NO_x sobre la salud y el medio ambiente

Los óxidos de nitrógeno juegan un papel importante en la fotoquímica de la troposfera y la estratosfera debido a su participación en varias reacciones fotoquímicas. Los óxidos de nitrógeno producidos por el hombre están compuestos principalmente de NO y estas especies son fácilmente oxidables a NO₂ promoviendo la destrucción de la capa de ozono según las reacciones:



Además, es causante de la lluvia ácida (Mazarella y cols., 2007) cuando el NO₂ reacciona con radicales de hidróxido para formar ácido nítrico que al ser soluble en agua, condensa y contribuye a la acidificación según la reacción:



La lluvia ácida es responsable de la perturbación de los ecosistemas causando la muerte biológica de lagos y ríos. En menor medida, el NO_x y los compuestos orgánicos volátiles reaccionan fotoquímicamente en las capas atmosféricas más bajas y producen nitrato de peroxiacetilo (PAN), nitrato de peroxibenzolilo (PBN) y otros agentes oxidantes que facilitan la formación de smog fotoquímico o niebla contaminante.

Este compuesto también está considerado como un peligro para la salud (Folinsbee, 1993). El NO₂ puede irritar seriamente la membrana mucosa y en contacto con la humedad corporal forman nitritos y nitratos que atacan las paredes de los alveolos de los pulmones generando problemas respiratorios.

1.1.3. Legislación para el control del NO_x ambiental

La regulación de las emisiones de NO_x a la atmósfera es indispensable tanto para mitigar los peligros para la salud, como para minimizar el impacto medioambiental causado. El primer protocolo de regulación se fijó en 1999 en Gotemburgo en el que se establecieron los niveles máximos de emisión de los cuatro contaminantes principales (CO, HC, NO_x, MP) para reducir la acidificación, eutrofización y el efecto del ozono. Hasta esta fecha habían transcurrido unas décadas con una gran variación en los tipos y niveles de emisión permitidos de unos países a otros. Este protocolo fue firmado por 29 países europeos con la posterior incorporación de Canadá y EEUU en la actualización llevada a cabo el 10/05/2012, donde se reconoció el vínculo de la contaminación atmosférica y el cambio climático.

En la Tabla 1 se muestran los límites de emisión más importantes propuestos en las diferentes legislaciones fijadas hasta la fecha denominadas Euro 1 (1992), Euro 2 (1996), Euro 3 (2000), Euro 4 (2005), Euro 5 (2009) y Euro 6 (2014) para NO_x, CO_x, HC y PM para vehículos de

pasajeros equipados con motores gasolina y diésel (Estándares Europeos de las emisiones de vehículos de gasolina y diésel). De esta forma, en Europa no fue necesaria la inclusión de sistemas catalíticos hasta la implementación de la normativa Euro 1 en 1992.

Tabla 1. Límites de emisión de contaminantes para automóviles ligeros, y su evolución con las diferentes legislaciones Euro, g/km.

<u>Motores diésel o mezcla pobre</u>						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	07/1992	2,72	-----	0,97	-----	0,14
Euro 2	01/1996	1,00	-----	0,70	-----	0,08
Euro 3	01/2000	0,64	-----	0,56	0,50	0,05
Euro 4	01/2005	0,50	-----	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09/2009	0,50	-----	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09/2014	0,50	-----	0,17	0,08	0,005
<u>Motores gasolina o mezcla rica</u>						
Etapa	Fecha	CO	HC	HC+NO_x	NO_x	MP
Euro 1	07/1992	2,72	-----	0,97	-----	-----
Euro 2	01/1996	2,20	-----	0,50	-----	-----
Euro 3	01/2000	2,30	0,20	-----	0,15	-----
Euro 4	01/2005	1,00	0,10	-----	0,08	-----
Euro 5	09/2009	1,00	0,10	-----	0,06	0,005
Euro 6	09/2014	1,00	0,10	-----	0,06	0,005

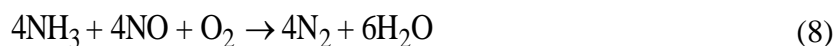
1.2. TECNOLOGÍAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x EN MOTORES DIÉSEL

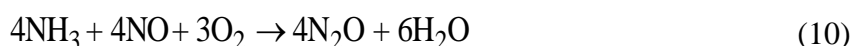
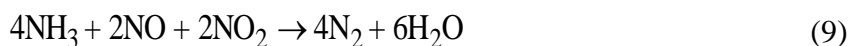
Como se ha mencionado anteriormente de entre las tecnologías estudiadas para la eliminación de NO_x las más prometedoras son las basadas en la reducción selectiva con agentes reductores entre las que destacan los procesos NSR y SCR.

1.2.1. Reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR)

Los sistemas SCR reducen las emisiones de NO_x en un entorno rico en oxígeno inyectando un agente reductor como el amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno o monóxido de carbono. Para los motores diésel pesados, esta tecnología ha sido la principalmente elegida en los últimos diez años. Además ha sido propuesta como una posible estrategia futura en vehículos diésel ligeros (Forzatti y cols., 2010).

En esta tecnología los agentes reductores reaccionan selectivamente con los óxidos de nitrógeno en lugar de con el exceso de oxígeno de los gases de escape provenientes de los motores de combustión pobre (Can y cols., 2012). En función del agente reductor empleado ocurren una serie de reacciones diferentes. En el caso del amoníaco el cuál es el agente reductor más empleado, las principales reacciones aceptadas son las siguientes:





La ventaja de elegir amoníaco como agente reductor es que es muy selectivo, reaccionando preferentemente con NO y NO₂ para dar N₂, aunque también pueda obtenerse N₂O como subproducto. Normalmente, los vehículos con motores diésel pesados llevan un tanque de urea debido a su despreciable toxicidad y por su fácil descomposición en agua por el siguiente mecanismo de hidrolización:



Sin embargo, la necesidad de un tanque de almacenamiento con un sistema de inyección es el principal obstáculo para la implantación de la tecnología SCR en los vehículos ligeros, por la limitación de espacio existente. Otras limitaciones son la necesidad periódica de llenado del depósito de urea y la posibilidad de que a bajas temperaturas la urea se congele (Kim y cols., 2010).

Los catalizadores necesarios para esta tecnología deben poder absorber y almacenar NH₃ a bajas temperaturas ($T < 200^\circ\text{C}$) para desorberlo posteriormente a más altas temperaturas ($200 < T < 800^\circ\text{C}$). El catalizador más comúnmente empleado para instalaciones industriales estacionarias es el monolito de composición 2% V₂O₅/7% WO₃/TiO₂ el cual opera con relaciones molares de NH₃/NO de 0,85 (Koebel y cols., 1996).

Otra alternativa menos extendida se basa en zeolitas intercambiadas con metales de transición (normalmente Cr, Fe, Cu, Ce, Pr y Tb o sus mezclas) en los que se favorece la oxidación, de forma que el gas de escape contenga 30-70% de NO₂ antes de su contacto con el catalizador SCR (Pereda-Ayo y cols., 2014). Estos materiales están siendo más investigados para el control de las emisiones de fuentes móviles.

Junto con este sistema suele ser común la colocación de un catalizador de oxidación diésel antes del convertidor SCR que oxide el NO a NO₂. De esta forma la reducción de la mezcla NO+NO₂ (NO_x) se puede dar a temperaturas más bajas.

1.2.1. Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR)

Esta tecnología es la más prometedora de las estudiadas para la eliminación de los NO_x en los motores diésel o de mezcla pobre. En esta tecnología se centran los estudios llevados a cabo a lo largo de este trabajo de fin de grado (TFG).

La tecnología NSR fue propuesta por la empresa automovilística Toyota en la década de los 90 (Suzuki y cols., 1996) y ha sido sometida a diversas mejoras desde su introducción. Este proceso opera de forma cíclica entre mezclas oxidantes (pobres) y reductoras (ricas). Es por ello que, durante el periodo pobre los NO_x se adsorben en forma de nitratos y nitritos para su posterior liberación y reducción consecutiva sobre los centros activos durante el periodo rico mediante la acción del correspondiente agente reductor inyectado.

Las diferentes etapas que describen el mecanismo NSR, (Roy y Baiker, 2009) se enumeran a continuación.

a) Oxidación de NO a NO₂ (en atmósfera oxidante, periodo pobre).

- b) Adsorción de NO_x como nitritos o nitratos sobre los centros de almacenamiento (en atmósfera oxidante, periodo pobre).
- c) Inyección y evolución de los agentes reductores utilizados.
- d) Liberación de los óxidos de nitrógeno almacenados en la superficie a la corriente (atmósfera reductora, periodo rico).
- e) Reducción de NO_x a N_2 (atmósfera reductora, periodo rico).

En la Figura 1 se muestra un esquema representativo de las etapas correspondientes al mecanismo del proceso descritos anteriormente; para el catalizador base adoptado hasta la fecha ($\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

El tipo de operación ha delimitado los compuestos que conforman los catalizadores NSR ya que es necesario tener centros para la adsorción de los NO_x habitualmente metales alcalinos o alcalino-térreos (Ba , Sr , CaO o similares) y centros para su oxidación/reducción, para lo cual habitualmente se emplean los metales nobles. De esta manera para el almacenamiento generalmente se han utilizado compuestos de bario (Epling y cols., 2004); en cuanto a los metales nobles los más empleados son el platino, rodio y paladio con unos contenidos de 1-2%.

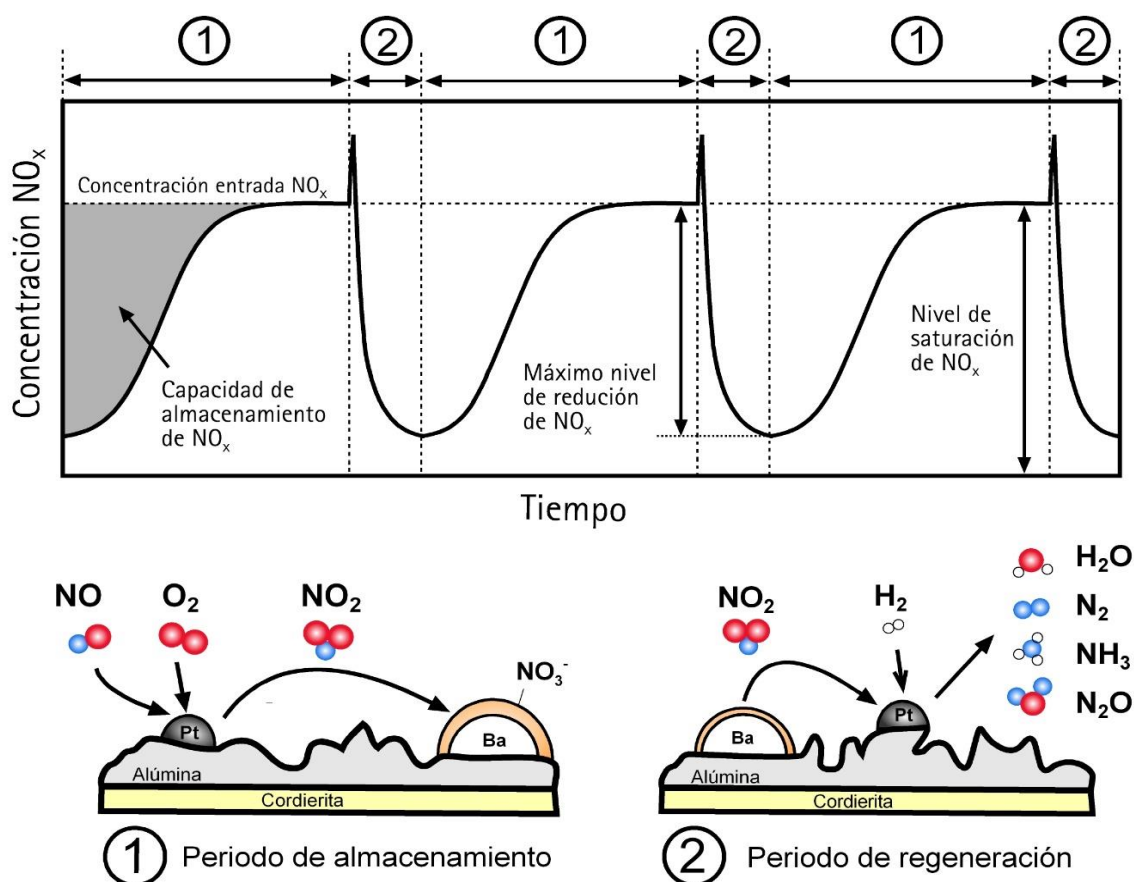


Figura 1.- Esquema representativo del mecanismo propuesto del proceso NSR.

Estos compuestos deberán estar dispuestos de la manera más dispersa posible para así mejorar su efecto en el proceso NSR. Por ello, con el fin de aumentar su área superficial es común que se incorporen sobre materiales porosos como pueden ser Al_2O_3 , ZrO_3 , CeO_2 , MgO etc. El catalizador propuesto como óptimo hasta la fecha contiene 1,5% Pt y 15% de Ba soportados sobre alúmina y a su vez depositado sobre un monolito de cordierita (Pereda-Ayo y cols., 2010).

Sin embargo, los catalizadores basados en Pt tienen como gran desventaja para su implementación el alto coste derivado de las elevadas cargas de metal noble necesarias (3,5g de platino/litro de catalizador monolítico) y su baja estabilidad térmica. En este contexto, recientemente se ha propuesto como alternativa económica a los metales nobles los óxidos tipo perovskita por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno y elevada durabilidad térmica, con el fin de conseguir su adopción definitiva y generalizada en el creciente mercado de los automóviles diésel.

Por último, cabe destacar que en los últimos años, la investigación en este campo también se está centrando en el desarrollo de un sistema combinado NSR-SCR que evite por un lado la necesidad de llevar un depósito adicional del agente reductor como puede ser el caso de la urea, al utilizarse el NSR como generador interno de amoníaco, y que por otro lado logre una reducción del NO_x hacia nitrógeno máxima (De La Torre y cols., 2012).

1.3. PEROVSKITAS

Los materiales cerámicos óxidos han jugado un papel importante en el avance de la humanidad gracias a su desarrollo y a sus buenas propiedades catalíticas, térmicas, ópticas, mecánicas, eléctricas y magnéticas. Dentro de este grupo se encuentran los óxidos tipo perovskita que presentan propiedades interesantes como superconductividad a alta temperatura, ferroelectricidad, ferromagnetismo, termoelectricidad, alta conductividad térmica, resistencia térmica a altas temperaturas, etc.

Por sus propiedades son considerados como materiales prometedores en los campos de la física de superconductores, semiconductores, dispositivos electrónicos, cerámicos, y electromecánicos, desarrollo de nuevos y mejores sensores, como catalizadores heterogéneos, cátodos o electrolitos de baterías, electrodos en celdas combustible, detectores de gases, etc.

1.3.1. Generalidades de las perovskitas

Las perovskitas son minerales abundantes de la tierra con fórmula general ABO_3 , donde el espacio A lo puede ocupar un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, bismuto o plomo y el B por un catión de los elementos de transición que presentan un radio pequeño en relación con el del catión A. El término perovskita fue empleado por primera vez para el mineral con estructura ortorrómbica CaTiO_3 . A partir de entonces este nombre ha sido empleado para todos los compuestos con este tipo de estructura cristalina (Del Toro y cols., 2013).

Aproximadamente un 90% de los elementos de la tabla periódica pueden formar parte de este tipo de estructura de forma estable, lo que da una idea de la gran variedad de formulaciones posibles. En el caso de sus posibles aplicaciones catalíticas, se asigna al catión A como el responsable de la estabilización de la estructura y al catión B como el responsable de la actividad catalítica (Liang y cols., 2013). Adicionalmente, las propiedades de las perovskitas se pueden modular fácilmente mediante la sustitución parcial de los compuestos A y B.

En los últimos años se ha centrado gran parte de la investigación hacia perovskitas de fórmula general LnMeO_3 , compuestas por un elemento de tierras raras (Ln) y un metal de transición (Me), debido a sus potenciales aplicaciones en numerosos campos de la tecnología. Son consideradas como materiales prometedores para sensores, catalizadores, pilas de combustible en estado sólido y membranas de permeación de oxígeno (Oliveira y cols., 2010).

1.3.2. Estructura cristalina de las perovskitas

La unidad básica de las perovskitas se puede representar por un catión B que está en el centro de un cubo, los cationes A ocupando los vértices y los oxígenos localizados en el centro de cada una de las caras. Otra forma de igual validez es representar el catión A en el centro del cubo, los cationes B en cada uno de los vértices y los oxígenos en la mitad de cada una de las doce aristas. Sin embargo cabe destacar que no todas las perovskitas tienen estructura cúbica, por ejemplo el titanato de bario BaTiO_3 que presenta una estructura tetragonal.

En general los óxidos con estructura ABO_3 cristalizan con estructura perovskita si el valor del factor de tolerancia t está comprendido entre 0.75-1 (Zhu y cols., 2014). Para los óxidos, esta condición implica que $R_A > 0,90 \text{ \AA}$ y $R_B > 0,51 \text{ \AA}$. De este modo el valor de tolerancia se puede calcular con la siguiente ecuación:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (13)$$

donde:

R_A : Radio iónico del catión A (m).

R_B : Radio iónico del catión B (m).

R_O : Radio iónico del oxígeno (m).

Por lo tanto, el factor de tolerancia t se relaciona con la simetría del sistema y como consecuencia es el que determina la estabilidad de la fase tipo perovskita. En este sentido, una perovskita cúbica ideal aparece para valores del factor de tolerancia muy próximos a la unidad y elevadas temperaturas. Sin embargo, en la mayoría de los casos aparecen diferentes distorsiones de la estructura perovskita que conllevan una desviación de la idealidad. Las distorsiones más habituales se asocian con simetrías ortorrómbicas, romboédricas, tetragonales, monoclinicas y triclinicas.

La Figura 2 muestra dos ejemplos ilustrativos de estructuras perovskita ideal y no ideal. En el caso de las ideales tienen características estructurales importantes que se suelen relacionar con un alto grado de perfección y simetría. La consideración de idealidad implica también que no se encuentren parcialmente sustituidos los elementos A y B y que todos los sitios de la estructura estén ocupados. Aun así la gran mayoría no tienen celdas cúbicas perfectas, ya que presentan desviaciones o distorsiones que pueden deberse a las diferencias de carga y/o radio iónico causadas por ocupación de sitios A o B por parte de cationes de diferente naturaleza.

Como los óxidos de perovskita admiten una gran cantidad de elementos, permiten que se puedan sustituir parcialmente los cationes A y B dando lugar a perovskitas del tipo $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$. En estos casos se habla de perovskitas dopadas o multimetálicas y constituyen desviaciones de la estructura ideal. Se ha encontrado que la sustitución parcial del elemento de transición (catión B) mejora la actividad catalítica de la perovskita y produce efectos sinérgicos que conducen a creación de una estructura cristalina más estable, mientras que la sustitución del catión A por otros elementos alcalinotérreos causa deficiencias de red y

valencias anómalas del elemento B, conduciendo a la mejora de la estabilidad térmica de estos óxidos (Oskoui y cols., 2013).

Otra fuente común de no-idealidades es la presencia de defectos puntuales en la estructura por deficiencias o vacantes, las cuales pueden estar relacionadas tanto con los cationes A y B como con el oxígeno. Del mismo modo, pueden existir estructuras perovskíticas con exceso de oxígeno, aunque son menos comunes, que se denominan como no-estequiométricas.

1.3.3. Métodos de preparación de perovskitas

El método de preparación de este tipo de catalizadores es muy importante, pues un método de síntesis exitoso es un primer paso hacia un buen comportamiento en la aplicación final. De esta manera, el buen comportamiento de las perovskitas en la catálisis heterogénea depende en gran medida de un buen método de preparación y de la composición de la misma. Para aplicaciones con materiales magnéticos, eléctricos u optoelectrónicos son interesantes los sólidos densos mientras que en catálisis se busca materiales porosos con una estructura cristalina única y con un área superficial específica tan grande como sea posible. Adicionalmente, cabe destacar que el método de preparación debe consumir la mínima energía posible mediante el empleo de menores tiempos de preparación, menores temperaturas de calcinación, poca complejidad de las operaciones etc.

Entre los métodos de preparación más comunes cabe citar el método cerámico, siendo el más antiguo que se conoce para la síntesis de materiales cerámicos densos y sinterizados. Este método consiste en la calcinación de mezclas homogéneas de precursores deshidratados en fase sólida a temperaturas entre 1000 y 1300 °C. Sin embargo, el método cerámico no es apropiado para catálisis, ya que el tamaño de partícula obtenido es demasiado grande y como consecuencia su área específica es reducida. Además, es necesario repetir varias veces el mezclado para conseguir una fase cristalográfica única.

Otro método es la co-precipitación, que consiste en la precipitación cuidadosa de iones metálicos desde sus disoluciones, con la intención de formar geles que presentan un mezclado a nivel casi molecular. Durante la calcinación alrededor de 600 °C se eliminan los agentes de precipitación y se forma la estructura perovskita. Así se consiguen polvos libres de

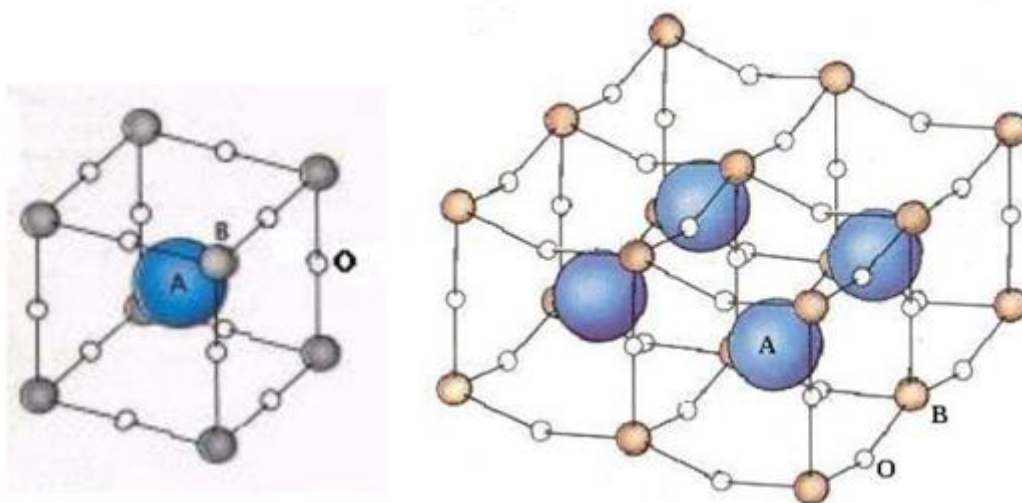


Figura 2. Ejemplo de una perovskita ideal y no ideal

aglomeraciones, con alta pureza, cristalinidad y estequiometría. Sin embargo, el principal inconveniente del método son las bajas áreas superficiales obtenidas.

Un método novedoso en la preparación de perovskitas es el empleo de aerosoles que involucran operaciones de atomización ya sea en frío o en caliente para obtener materiales con una gran área superficial. Consiste en la atomización de disoluciones precursoras de iones metálicos, en un ambiente que favorece la rápida eliminación del disolvente y la obtención de un sólido completamente homogéneo respecto a la composición de los diferentes metales.

En los últimos años, el método de citrato (sol-gel) es el más empleado por su mayor sencillez, rapidez, economía y productividad. Permite también disminuir considerablemente la temperatura de calcinación, lo que conlleva una menor sinterización y por lo tanto una mayor área específica, un mayor control del tamaño de partícula y de su morfología. Esto conlleva la disposición más dispersa y homogénea de los diferentes compuestos de la estructura cristalina. Por estos motivos, este método ha sido seleccionado para la síntesis de los diferentes catalizadores estudiados en el presente TFG

Para el método de citrato la estructura perovskita se obtiene, al igual que en el método de la co-precipitación, durante la calcinación, mientras se descomponen los complejos de citrato y se eliminan los iones CO_3^{2-} y NO_3^- y agua. En este sentido, será de vital importancia el control de las condiciones de síntesis con el objeto de obtener unas perovskitas con unas propiedades adecuadas para su aplicación futura.

1.3.4. Aplicaciones catalíticas de las perovskitas

Como se ha comentado anteriormente, las perovskitas como materiales cerámicos se han empleado en numerosas aplicaciones. Sin embargo, en los últimos años existe una tendencia creciente en su aplicación en diversos campos de la catálisis. La primera aplicación en catálisis heterogénea fue publicada a comienzos de la década de los 50 (Parravano, 1952) y se centró en el estudio del comportamiento de las perovskitas para la oxidación de CO. Posteriormente, le siguieron numerosos estudios para su aplicación en diversos procesos de catálisis homogénea y heterogénea.

De las perovskitas estudiadas hasta la fecha, las que mayor capacidad de oxidación y reducción han presentado en numerosos procesos de la catálisis heterogénea consisten en La como componente A y Co, Mn o Ni como componente B. Algunas de las principales aplicaciones en las que se han empleado estas formulaciones son: reacciones de oxidación, combustión, descomposición de óxidos de nitrógeno, tratamiento de gases contaminantes emitidos por automóviles, hidrogenación, hidrogenólisis de alcanos, oxidación fotocatalítica de monóxido de carbono, descomposición de peróxido de hidrogeno, etc.

En muchos de los procesos mencionados surgen como una alternativa viable y económica para sustituir a los metales del grupo del platino (PGM), debido a su fácil síntesis y bajo coste (Royer y cols., 2014). Además, como se ha comentado anteriormente su extraordinaria capacidad para acomodar gran variedad de compuestos permite que sus propiedades puedan modularse fácilmente por dopaje con pequeñas cantidades de otros componentes, lo que permite su utilización en una gran variedad de aplicaciones catalíticas.

En este sentido, uno de los campos en los que su aplicación resulta más interesante es en los convertidores catalíticos para el tratamiento de los gases de escape de los automóviles. Los primeros estudios se centraron en la posible implementación en las tecnologías desarrolladas

para los motores gasolina, aunque no llegaron a aplicarse comercialmente. En los últimos años, diversos estudios han analizado su posible implementación en las tecnologías en desarrollo para el control de las emisiones provenientes del creciente mercado de los motores diésel o mezcla pobre.

1.3.5. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la oxidación de NO en sistemas DeNO_x

Como se ha mencionado anteriormente, recientemente se ha propuesto la utilización de óxidos tipo perovskita en las dos tecnologías más prometedoras en desarrollo para el control de las emisiones de NO_x (SCR y NSR). En este sentido, se han llevado a cabo diversos estudios con el fin de sustituir los catalizadores base propuestos hasta la fecha para cada una de las tecnologías, Cu/zeolita y Pt-BaO/Al₂O₃, respectivamente.

Cabe desatacar que en ambos procesos una etapa crítica es la oxidación de NO a NO₂, ya que para que estas tecnologías operen adecuadamente es necesario elevadas concentraciones de NO₂. En el caso de los sistemas SCR la relación óptima NO:NO₂ para la reducción a bajas temperaturas (<250 °C) es 1:1, mientras que el rendimiento del proceso NSR aumenta proporcionalmente a medida que se incrementa el porcentaje de NO₂, ya que el almacenamiento de NO₂ es más eficiente que el de NO. Sin embargo, habitualmente la cantidad de NO₂ de los gases de escape de los motores diésel es sólo del 5% de los NO_x totales, por lo que se hace necesario una fase activa con una elevada capacidad oxidante de NO como etapa previa en ambos procesos.

En el caso de la tecnología NSR, como se ha mencionado anteriormente, la oxidación se está realizando actualmente sobre centros de platino, lo que conlleva un elevado coste derivado de las altas cargas necesarias (3,5 g/litro de catalizador monolítico), metal precioso con limitadas reservas y una baja estabilidad térmica. Como consecuencia de estas limitaciones, el desarrollo práctico y a gran escala de esta tecnología se está viendo obstaculizado. En este contexto, surgen las perovskitas como alternativa a los metales nobles ya que poseen una actividad para la oxidación de NO adecuada, bajo coste y elevada estabilidad térmica. De entre todas las perovskitas, las que mejor actividad en la oxidación presentan son las de lantano (La) como componente A con cobalto (Co) y manganeso (Mn) como componente B.

Sin embargo, las condiciones de preparación por el método del ácido cítrico influyen significativamente sobre las propiedades y consecuentemente sobre la actividad catalítica de estos óxidos. Este TFG se centra en el estudio del efecto de las condiciones de síntesis de perovskitas LaCoO₃ y LaMnO₃ sobre la capacidad de oxidación de NO a NO₂, en su aplicación en el proceso NSR.

2. OBJETIVOS

El desarrollo tecnológico, la necesidad inherente del transporte y el crecimiento exponencial de la población en los últimos 50 años han incrementado el número de vehículos motorizados de forma masiva. Como consecuencia, la contaminación del aire se ha convertido en un problema crítico a nivel global que es necesario remediar.

La principal problemática de los vehículos diésel es el incremento de las emisiones de NO_x debido a sus condiciones de operación (atmósfera oxidante). Para el control de las emisiones de NO_x y el cumplimiento de la normativa Euro 6, se han desarrollado tecnologías como la basada en el almacenamiento y reducción de NO_x (NSR), para la cual se utilizan catalizadores que contienen metales PGM con su alto coste derivado y su baja estabilidad térmica.

Una alternativa a estos catalizadores son las perovskitas por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno, adecuada oxidación de NO y elevada durabilidad térmica. Sin embargo, en la preparación de estos catalizadores, por el método del ácido cítrico, las condiciones de síntesis influyen significativamente en su comportamiento catalítico. Por consiguiente, se fija como objetivo principal de este TFG obtener unas condiciones de síntesis de las perovskitas LaCoO_3 y LaMnO_3 por el método del ácido cítrico, con buen comportamiento para su uso en el proceso de oxidación de NO a NO_2 , como etapa clave para la eliminación de NO_x en motores diésel.

El cumplimiento de ese objetivo principal requiere el desarrollo de estos objetivos adicionales:

- Estudiar la influencia de la relación citrato/nitratos metálicos en la conformación de la perovskita LaCoO_3 , analizando sus propiedades físico-químicas y su actividad para la oxidación de NO a NO_2 para catalizadores preparados por el método del ácido cítrico a un pH de 7 y calcinados a 700 °C en aire estático.
- Estudiar la influencia del pH de la disolución de partida en la síntesis de las perovskitas LaCoO_3 y LaMnO_3 analizando sus propiedades físico-químicas y su actividad para la oxidación de NO a NO_2 para catalizadores preparados por el método del ácido cítrico, con una relación de citratos nitratos de 1,1 y calcinados a 700 °C en aire estático.
- Analizar el efecto de las condiciones de calcinación de la perovskita LaCoO_3 variando la temperatura y el medio de calcinación. Para ello se analizarán, de la misma manera que para los objetivos anteriores, sus propiedades físico-químicas y su actividad para la oxidación de NO a NO_2 para catalizadores preparados por el método del ácido cítrico a un pH de 7 y una relación citrato/nitratos de 1,1.

3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

A lo largo de este capítulo se especifican los materiales, métodos y equipos empleados en este trabajo fin de grado. En primer lugar, se detallan los materiales reactivos utilizados para la preparación de los catalizadores. Después, se describen los distintos métodos de preparación empleados para los mismos, así como los equipos empleados para su obtención. Una vez sintetizados los catalizadores, se realiza una descripción de las técnicas y equipos de caracterización utilizados para determinar las propiedades físico-químicas más relevantes. Finalmente, se explica el sistema de reacción a través del cual se han estudiado los mecanismos de la oxidación de NO a NO₂ en el proceso NSR.

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales utilizados para preparación de las perovskitas:

- Los precursores utilizados han sido el nitrato de lantano hexahidratado (La(NO₃)₃·6H₂O) con una pureza del 99%, el nitrato de cobalto hexahidratado (Co(NO₃)₂·6H₂O) con una pureza del 98% y el nitrato de manganeso tetrahidratado (Mn(NO₃)₂·4H₂O), pureza 98,5%, de las casas *Fluka*, *Sigma-Aldrich* y *Merck*, respectivamente. La elección en forma de nitratos es debida a que son buenos agentes oxidantes, lo cual es indispensable para la conformación de la perovskita por el método del ácido cítrico, y por su alta solubilidad en agua, lo que permite su buena homogenización (Yarbay y cols., 2011).
- Se ha seleccionado como agente acomplejante, combustible y dispersante de los óxidos metálicos el ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇·H₂O) de la casa *Panreac* con una pureza del 99,5%. La elección se ha realizado en base a su adecuada estabilidad hacia la auto-oxidación en presencia de cationes oxidantes en comparación a otros ácidos hidroxicarboxílicos comúnmente empleados, además de proporcionar una adecuada superficie específica y una homogeneidad de los diferentes compuestos en la superficie. En la Figura 3 se muestra un esquema ilustrativo del proceso de acomplejamiento ocurrido entre los nitratos metálicos y el ácido cítrico durante la conformación del gel viscoso.
- Se ha empleado una base fuerte (disolución amoniacal, 25%) de la casa *Panreac* para ajustar el pH de la disolución inicial.

Gases utilizados en la preparación, técnicas de caracterización y ensayos de reacción:

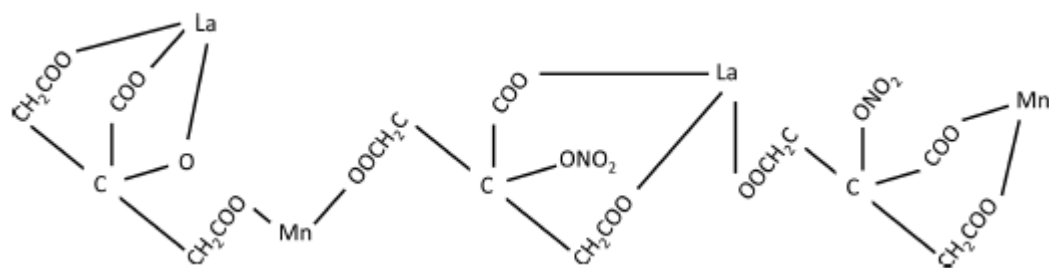


Figura 3. Esquema del acomplejamiento ocurrido entre el manganeso y el ácido cítrico durante la formación del gel viscoso.

- Durante la etapa de calcinación de la preparación de los catalizadores se han empleado O_2 y He provenientes de botellas calibradas, 5% O_2/He de la casa *Praxair*.
- Los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido H_2 , N_2 y He de calidad 5,0 y provenientes de botellas calibradas 5% O_2/He y 5% H_2/Ar , todos ellos suministrados por la casa *Praxair*.
- Los gases empleados para los ensayos de reacción, han sido Ar del 99,8% y NO del 99,9% de pureza suministrados por *Air Liquide*, e H_2 del 99,999% y O_2 del 99,999% de pureza suministrado por *Praxair*.

3.2. MÉTODOS Y EQUIPOS DE PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

3.2.1. Método y procedimiento experimental.

Para la preparación de las perovskitas de $LaCoO_3$ y de $LaMnO_3$, como se ha mencionado anteriormente, se ha optado por el método del ácido cítrico por su relativa sencillez, rapidez, economía y productividad. Como las perovskitas deseadas son estequiométricas se calcula la cantidad necesaria de los precursores de los cationes metálicos A y B y del agente acomplejante teniendo en cuenta diferentes relaciones entre los mismos. Se han propuesto unas proporciones molares de ácido cítrico con respecto a los cationes metálicos totales de: $CA/nitratos=0,7, 1,1$ y $1,5$.

Para ello, inicialmente se disuelve cada precursor en una cantidad de agua destilada conocida y se añaden a un cristalizador con una mosca magnética para su fuerte agitación (300rpm), con el objetivo de obtener una adecuada homogenización de ambos precursores de los cationes A y B.

A continuación, se pesa la cantidad de ácido cítrico necesaria para obtener la relación citrato/nitratos deseada. Al igual que con los precursores metálicos se disuelve con agua destilada, se añade a la disolución y se enjuaga el vaso para minimizar las pérdidas. Seguidamente se añade la cantidad de agua destilada necesaria para ajustar la molaridad de la disolución al valor deseado y se deja la disolución resultante otra media hora con fuerte agitación.

Una vez ha transcurrido este tiempo se mide el pH inicial de la disolución de los nitratos metálicos con el ácido cítrico y se ajusta al valor deseado con la adición de disolución amoniacal al 25% gota a gota. Posteriormente, se espera otra hora para que homogenice y se estabilice su valor adecuadamente. En esta etapa se obtiene una disolución de color morado en el caso de las perovskitas de $LaCoO_3$ y una disolución rosácea en el caso de las de $LaMnO_3$.

Posteriormente, se procede a la evaporación lenta de la disolución, para ello se enciende la placa calefactora con la potencia necesaria para establecer una temperatura en la disolución de $80^\circ C$ manteniendo en todo momento la agitación y se espera hasta que se forme un gel viscoso. La duración de esta etapa depende la masa de perovskita que se va a sintetizar.

Seguidamente, el cristalizador que contiene el gel viscoso se introduce a una estufa, para eliminar los restos de agua mediante su evaporación. Para ello se sube la temperatura con escalones de $40^\circ C$ cada media hora ($40, 80$ y $120^\circ C$) manteniéndose a la última temperatura durante toda la noche. Una vez que se saca de la estufa se tiene una muestra sólida, libre de agua y que mantiene el color del gel.

Por último, para conseguir la estructura perovskita y eliminar los restos de los precursores, NH_3 y agente acomplejante hace falta someterla a un protocolo de calcinación por encima de 600°C . Como en este trabajo se estudia la influencia del tipo de calcinación se han calcinado en mufla con aire estático o bien en horno horizontal con flujo de 5% O_2/He a 600, 700, 800 y 900°C durante cuatro horas con una rampa de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

Cabe destacar la diferencia observada entre las calcinadas en flujo de aire y las calcinadas en mufla, siendo para la misma cantidad de muestra la de flujo de aire más voluminosas.

Finalmente, las muestras obtenidas tras el protocolo de calcinación ya poseen una estructura perovskita estable. Sin embargo, para el estudio del comportamiento catalítico poseen un tamaño de partícula pequeño y heterogéneo, por lo que son empastilladas con una prensa hidráulica y molidas hasta tamaños de 0,3-0,5 mm.

3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

En esta sección se describen las principales técnicas empleadas para la caracterización del catalizador, así como los equipos empleados para ello. A través de estas técnicas se obtiene información sobre las propiedades físico-químicas más relevantes de los catalizadores. Las técnicas empleadas son las siguientes:

- Adsorción física de gases.
- Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR).
- Difracción de Rayos X (DRX).
- Termogravimetría (TG).

3.3.1. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases conocida comúnmente como fisisorción es una de las técnicas más empleadas para determinar la capacidad de adsorción o superficie específica de cualquier sólido poroso, así como el tamaño o tipo de los poros. La adsorción física es la acumulación de un material o adsorbato en una superficie de un sólido debido a las fuerzas de atracción que ejerce sobre él. El adsorbato comúnmente utilizado es el nitrógeno con un área transversal de $0,162\text{ nm}^2$. Durante este proceso, si los poros son lo suficientemente grandes, las moléculas se van adsorbiendo formando una monocapa y a medida que aumenta la cantidad adsorbida. El adsorbato se va ordenando en capas sucesivas (multicapas). Cuanto menor sea el tamaño de poro mayor será el potencial de adsorción.

Se realizan isotermas de adsorción para calcular la cantidad de gas que se adsorbe en la superficie de la muestra de sólido poroso formando una monocapa a una temperatura y presiones relativas del gas determinadas.

Según el tipo de sólido poroso, se pueden diferenciar seis tipos de isotermas de adsorción:

- a) Isoterma tipo I: Ocurre cuando la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es característica de sólidos microporosos (zeolita).
- b) Isoterma tipo II: Es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negros de humo.

- c) Isoterma tipo III: Ocurre cuando la interacción adsorbato/adsorbente es baja.
- d) Isoterma tipo IV: Ocurre cuando se adsorbe mucha cantidad de gas a presiones relativas intermedias con un llenado en multicapas y es característica de sólidos mesoporosos (alúmina).
- e) Isoterma tipo V: Ocurre cuando las interacciones adsorbato/adsorbente son débiles, pero se diferencia de la isoterma tipo III en que el tramo final no es asintótico.
- f) Isoterma tipo VI: Ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme y es poco frecuente.

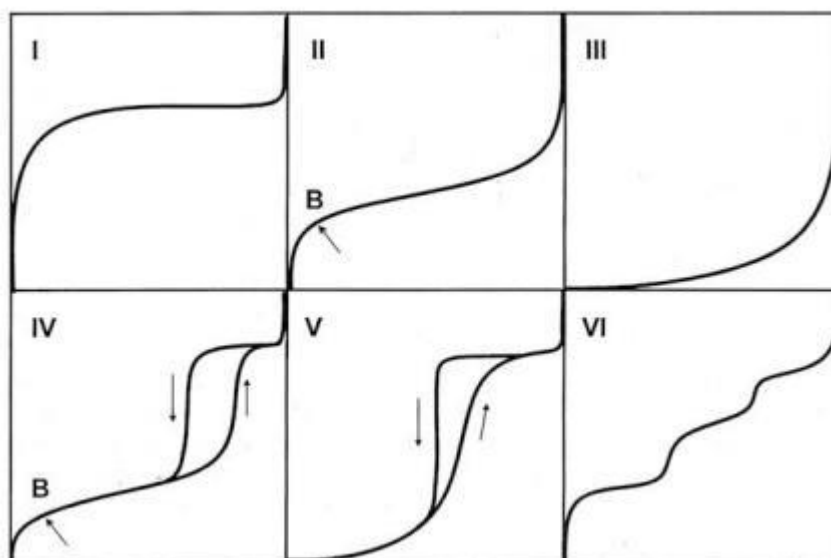


Figura 4. Representación de las 6 isothermas más comunes según la IUPAC.

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación BET, cuya forma linealizada y simplificada viene representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (14)$$

Donde:

V_{ads} : volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm^3/g).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g)

P : presión (KPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (kPa).

C : parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

Aplicando esta expresión para la zona de la isoterma entre valores (P/P_0) de 0,05 a 0,2 se pueden obtener valores de V_m y C . A partir de estos valores se puede obtener la superficie específica con la siguiente expresión:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (15)$$

Donde:

S_{BET} : superficie específica (m^2/g).

V_{mol} : volumen molar del adsorbato (cm^3/mol).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm^3/g).

A_m : área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).

N_A : número de Avogadro.

m : masa de la muestra (g).

En un sólido poroso, las isothermas de fisisorción nunca son iguales, es decir, la cantidad de gas adsorbido (isoterma de adsorción) a una temperatura y presión relativa específicos no es la misma que la cantidad desorbida (isoterma de desorción) a la misma presión y temperatura debido al fenómeno de la histéresis. La histéresis ofrece una idea de la microporosidad de la muestra de sólido. Cuanto menor sea la histéresis o menor sea el área comprendida entre las dos curvas que está asociada con la condensación capilar en la estructura de los mesoporos, mayor será la microporosidad.

3.3.1.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la superficie específica de las muestras de catalizador es el *TriStar II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo mide el volumen de gas adsorbido a presiones relativas menores a 1, pero no es muy preciso para presiones relativas extremadamente bajas. Es capaz de medir superficies entre 20 y 50 m^2 , por lo que la masa de muestra adecuada a analizar se debe estimar consultando datos de superficie específica bibliográficos. En el caso de las perovskitas de $LaCoO_3$ y $LaMnO_3$, en base a la bibliografía consultada han sido necesarias unas masas de muestra de 1,5-2,0 g.

El equipo dispone de un sistema de desgasificación de las muestras para eliminar las impurezas y un reactor de cuarzo donde se deposita la muestra a la temperatura de condensación del nitrógeno.

El protocolo para medir la superficie BET y el tamaño de poro de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, tras la previa limpieza de los reactores de cuarzo con acetona en ultrasonidos y posterior secado, se procede al pesaje de la muestra correspondiente. Después se desgasifican las muestras con nitrógeno a altas temperaturas durante unas horas para eliminar las posibles impurezas.
- Tras terminar la desgasificación de la muestra, se vuelve a pesar para medir la pérdida de masa. Luego, se coloca el reactor con la muestra desgasificada en el equipo de fisisorción y se abren las válvulas correspondientes para generar vacío en el reactor.
- Finalmente, se ha puesto el recipiente isoterma con nitrógeno líquido en el elevador para que el reactor se mantenga a la temperatura deseada e iniciar el programa de fisisorción. El equipo mide el valor de volumen de gas adsorbido para una presión relativa a temperatura constante. Cuando alcanza el estado estacionario, el equipo anota el valor e introduce nitrógeno aumentando la presión relativa y generando las curvas de fisisorción.

3.3.2. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR)

Las perovskitas son sólidos mesoporosos y son capaces de admitir una gran diversidad de especies metálicas o agregados. Estas especies conceden a los catalizadores la actividad necesaria para llevar a cabo las reacciones catalíticas deseadas y eliminación de los contaminantes.

La reducción a temperatura programada se emplea para investigar la reducibilidad de las especies presentes en la muestra del catalizador utilizando un agente reductor como el hidrógeno de ahí el nombre H₂-TPR. Esta técnica aporta información sobre la cantidad de especies reducibles en el catalizador y su naturaleza, así como las posibles interacciones entre ellas.

Consiste en hacer pasar una corriente gaseosa y constante de agente reductor rebajado con un gas inerte a través de la muestra de catalizador que se encuentra en un reactor de cuarzo de lecho fijo, mientras que la temperatura aumenta linealmente. Se graban datos de consumo de agente reductor y se obtienen gráficamente una serie de picos de reducción a ciertas temperaturas que corresponden a la reducción de las diferentes especies presentes en el catalizador.

3.3.2.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la reducibilidad de las diferentes especies de los óxidos de perovskita ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo utiliza H₂ como agente reductor además de otros gases nobles para el pretratamiento y limpieza de la muestra. Dispone de un reactor de lecho fijo en forma de U donde se deposita la muestra y un detector TCD.

El protocolo empleado para medir la reducibilidad de las especies de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, hay una etapa de limpieza del catalizador. Durante la misma, pasa una corriente de 5 % O₂/He de 30 cm³ min⁻¹, mientras se introduce una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹ desde 25 a 500 °C y se mantiene 30 minutos. El objetivo de esta etapa es quitar posibles impurezas y dejar al catalizador en un estado completamente oxidado.
- Posteriormente se enfría hasta una temperatura de 50 °C con la misma corriente de 5 % O₂/He de 30 cm³ min⁻¹ y simultáneamente una corriente de 5% H₂-Ar de 30 cm³ min⁻¹ va directamente al exterior sin pasar por la muestra, con el objetivo de estabilizar su caudal para la operación posterior.
- A continuación, se deja que el sistema se estabilice y se coloca la trampa para el agua, con el objetivo de que el posible H₂O formado no interfiera posteriormente en la medida. Para ello se prepara una mezcla de N₂ líquido-alcohol isopropílico, hasta que esta quede como hielo roto.
- Finalmente, se pasa el flujo de 5% H₂-Ar por la muestra a la vez que hay una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 900 o 950 °C en función del tipo de muestra.

3.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se emplea para el estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos y se basa en las distintas interacciones que sufren los rayos al atravesar la materia, puesto que la energía puede ser transmitida, transformada en calor, re-irradiada o dispersada, siendo la radiación dispersada la que es útil para esta técnica y su estudio de la estructura interna de los sólidos cristalinos (Klugg y Alexander, 1977).

El principio en el que se basa esta técnica es la propiedad que tienen los rayos de difractarse por las redes cristalinas (átomos dispuestos de manera ordenada y periódica en el espacio, que forman planos cristalinos). Cada familia de planos cristalinos difracta con un ángulo de incidencia θ concreto, según la Ley de Bragg este ángulo se puede obtener con la siguiente expresión:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (16)$$

Donde:

λ : longitud de onda (nm).

n : múltiplo de la longitud de onda.

d : espaciado entre los planos cristalinos de una misma familia.

θ : ángulo de incidencia ($^{\circ}$).

Para llevar a cabo el análisis, el método más extendido es el de polvo desorientado, a través del cual, la dispersión al azar de las partículas finas permite que todas las orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo se somete a un movimiento giratorio provocando un cambio en el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido girando en un ángulo 2θ . Consecuentemente, se crean una serie de máximos correspondientes a los rayos X difractados, originándose un espectro llamado difractograma.

3.3.3.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la estructura cristalina del catalizador ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con tubo de cobre ($\lambda_{CuK\alpha media} = 1,5418 \text{ \AA}$, $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54060 \text{ \AA}$ y $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$) con una anchura instrumental $\beta_{ins}=0,09^{\circ}2\theta$ (para picos próximos a $30^{\circ}2\theta$, goniómetro vertical (geometría Bragg-Brentano), rendija programable de divergencia, intercambiador automático de muestras, monocromador secundario de grafito y detector *PixCel*.

El protocolo es el siguiente:

- En primer lugar, moler y homogeneizar manualmente una parte alícuota de la muestra haciendo uso de un mortero.
- Después, llevar las muestras a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco siendo las condiciones de operación a las que se ha llevado la medida de las muestras las siguientes:
 - 40 KV y 40mA con un barrido comprendido entre 5 y $70^{\circ} 2\theta$.
 - Tamaño de paso de $0,02^{\circ}$ en 2θ .

- Finalmente, recoger los resultados de los difractogramas con los picos característicos de los compuestos presentes en cada una de las muestras analizadas.

Por último el tamaño de cristal se puede obtener gracias a la ecuación de Scherrer que proporciona la dimensión media del cristal en la dirección perpendicular al plano de reflexión. Esta ecuación se utiliza para tamaños de cristal inferiores a 10000Å.

$$d_c = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (17)$$

Donde:

d_c : Tamaño medio del cristal (Å)

K : Factor de forma

λ : Longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418Å en nuestro caso, tubo de cobre)

β : Ensanchamiento neto del pico de difracción (radianes)

Para calcular el ensanchamiento neto de pico se puede determinar a partir de:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2 \quad (\text{Según Warren}) \quad (18)$$

$$\beta = \beta_{obs} - \beta_{ins} \quad (\text{Según Scherrer}) \quad (19)$$

Donde:

β_{obs} : Anchura observada experimental (Å)

β_{ins} : Anchura instrumental (Å)

Para terminar el valor de la constante del factor de forma K depende de la forma que presenten las partículas siendo: 0,89 para esferas, 0,83-0,91 para cubos, 0,73-1,03 para tetraedros y 0,82-0,94 para octaedros.

3.3.4. Termogavimetría (TG)

La termogavimetría o análisis termogavimétrico (*Thermal Gravimetric Analysis*, TGA) es una de las técnicas de análisis térmico más empleadas, donde la variación de masa de una muestra bajo una variación de temperatura programada es recogida en función del tiempo o la temperatura. Estas variaciones de masa están relacionadas con cambios físicos o químicos que se producen en la muestra. Mediante termogavimetría es posible determinar la estabilidad térmica de un material, el mecanismo y cinética de reacción o la cantidad de un determinado componente presente en la muestra, etc.

A la hora de realizar un ensayo termogravimétrico, será necesario determinar las condiciones de análisis en función de la muestra y el objetivo del mismo. En muchos casos, las curvas obtenidas varían en función de las condiciones seleccionadas y para alcanzar una buena resolución de la curva, será necesario determinar las condiciones cuidadosamente.

3.3.3.4. Equipo y protocolo

El equipo empleado para los análisis termogravimétricos ha sido una termobalanza *Setaram*, modelo *Setsys Evolution*, equipada con un sistema automático de control y una terminal de adquisición y tratamiento de datos. Consta de una balanza de precisión, que se encuentra en

una cámara cerrada en la que se introducen los gases necesarios para dotar de la atmósfera requerida.

En una cesta de platino de la balanza de precisión se ha colocado una pequeña cantidad de muestra (aproximadamente 10 mg) para evitar pérdidas de masa por la brusquedad de la combustión de las perovskitas estudiadas y se ha llevado a cabo el seguimiento de la evolución de la masa de la muestra ante las variaciones de la temperatura según tres rampas de calentamiento diferentes (2, 5 y 10 °C min⁻¹) en atmósfera oxidante (5% O₂/He, 100ml min⁻¹).

3.4. SÍNTESIS Y EQUIPOS DE REACCIÓN

Para estudiar la actividad de los catalizadores preparados se han realizado varios experimentos en la bancada de reacción equipada con controladores automáticos de variables de proceso en los laboratorios de investigación del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería química, UPV- EHU, Leioa).

El equipo que ha sido diseñado y construido por el grupo de investigación, puede tratar un caudal máximo de un caudal máximo de 6000 ml/min y consta de 3 elementos principales que son:

- Sistema de alimentación.
- Sistema de reacción.
- Sistema de análisis.

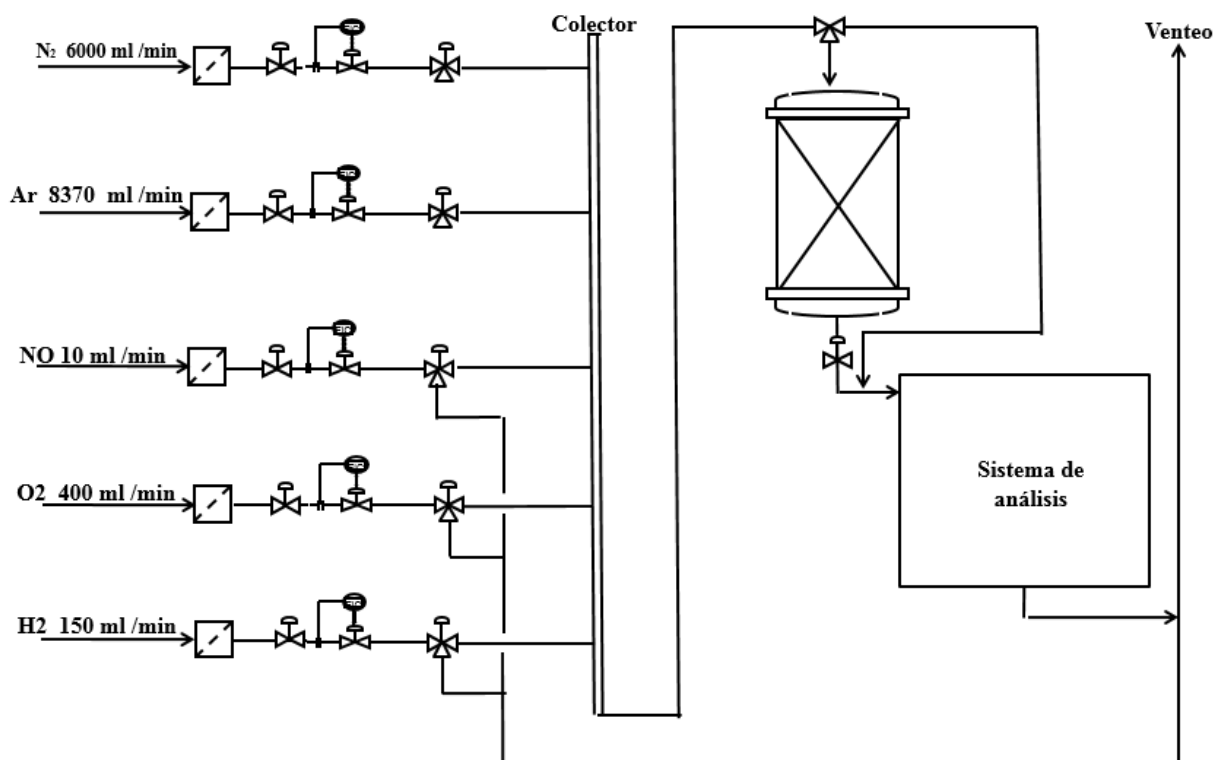


Figura 5. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

3.4.1. Sistema de alimentación

Este sistema posibilita realizar una simulación de los gases de escape que entran a los convertidores catalíticos de un vehículo diésel.

El sistema de alimentación consta de 11 líneas por las cuales se pueden introducir al sistema de reacción los siguientes gases: N_2 , Ar, CO, CO_2 , SO_2 , C_3H_6 , NO, O_2 y H_2 . La alimentación del C_3H_6 y el CO está dividida en dos líneas, una para caudales elevados (150 l min^{-1}) y otra para bajos (4 l min^{-1}).

La alimentación antes de ir al reactor o a venteo mediante bypass, pasa por los siguientes elementos:

- Filtro: su función es evitar la entrada de impurezas al sistema.
- Electroválvulas de dos vías (marca *Parker Lucifer*): permite la entrada del gas al sistema.
- Controladores de flujo másico (marca *Brooks*, modelo *MCF 5850 TR*): para el control del caudal de los gases alimentados al reactor.
- Transductor de presión (*Nuova Firma Bravo*): mide la presión de la línea.
- Electroválvulas de 3 vías (marca *Parker Lucifer*): dirige el flujo al reactor o a venteo según se opere en periodos ricos o pobres.
- Válvula anti-retorno: para asegurar que los gases avanzan por la línea y no se quedan estancados en la misma.

Se dispone de un PLC *Siemens* que permite la acción de las válvulas mencionadas previamente y del controlador de flujo másico. Además, el control de supervisión y adquisición de datos es llevado a cabo por el programa *SCADA*, mientras que el control de las variables del proceso es llevado a cabo de forma automática mediante un software especializado.

En este trabajo fin de grado, la alimentación empleada en los ensayos de reacción NSR es de NO, O_2 y Ar para el ciclo pobre ya que solo se estudia la oxidación de NO_x y su almacenamiento.

3.4.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción para los catalizadores preparados consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente y está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica ($D_{ext} = 35 \text{ cm}$, $D_{int} = 9 \text{ cm}$, $L = 43 \text{ cm}$) con 3 resistencias espaciadas de forma diferente a 7,5, 12,5 y 26 cm de la base y recubiertas por un material aislante de 13 cm de espesor para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control *SCADA*.
- Tubo externo ($D_{int} = 35 \text{ mm}$, $L = 54 \text{ cm}$) alojado concéntricamente en el interior del horno y en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción.

- Tubo de reacción ($D_{ext} = 17,5$ mm, $D_{int} = 13$ mm, $L = 130$ mm). Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior de sistema de reacción posibilitando el cierre hermético del sistema mediante el empleo de una serie de juntas y bridas.
- Dos termopares que proporcionan en todo momento la temperatura del catalizador y la temperatura del horno.

3.4.3. Sistema de análisis

Es un sistema en serie FTIR-QMS montado en un armario modelo *Tempered* de la casa RETEX. El sistema de análisis consta de 3 partes diferenciadas.

a) Sistema de toma de muestra para el analizador FTIR:

La función de esta zona es adecuar la temperatura de la muestra, pero también es útil para el control del caudal de la muestra e introducción de gases de purga. Para la obtención de la temperatura adecuada en la celda de análisis (190 °C), la muestra circula por una línea calefactora con recubrimiento metálico equipada con una resistencia para su calentamiento y un termopar tipo K que informa cuando la muestra está lista para el análisis. Durante este proceso, no es requerida ninguna bomba, ya que, los elevados caudales son suficientes para una buena circulación.

En este sistema hay 3 válvulas principales:

- La válvula de 3 vías (V5), que permite la entrada de la muestra al analizador y es actuada por la electroválvula de 3 vías V1.
- Las electroválvulas V2 y V3 que permiten la entrada del gas de purga (N_2).

b) Analizador FTIR:

La medida de los gases se lleva a cabo con el analizador FTIR *Multigas Analyzer 2030* de la casa MKS. Este espectrómetro emplea un intervalo de número de onda $\lambda = 400 - 500$ cm^{-1} y utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos. La fuente de radiación infrarroja es continua en un amplio intervalo y con una intensidad poco variable, siendo en este caso una fuente de tipo Globar (una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos y con una temperatura de trabajo de 1200 °C). Además, existe un detector fotoconductor refrigerado de telurio de mercurio y cadmio (LN₂-cooled MCT).

Para determinar la transmitancia o absorbancia con un espectrómetro FTIR, se debe obtener inicialmente un *background*. Para ello, se introduce en el equipo una corriente de N_2 eliminando el agua y CO_2 que podrían interferir en el ruido. Por último, se hace la medida de la muestra y con su relación con el *background* se obtiene la transmitancia a distintas frecuencias.

c) Analizador QMS:

La técnica de espectrometría de masas que emplea este analizador (QMS, *Quadruple Mass Spectrometry*) situado aguas abajo del FTIR, se basa en la separación de núcleos atómicos de elementos químicos de la relación masa/carga. Esta técnica es útil para la detección del O_2 , H_2 y N_2 que no pueden ser detectados por el FTIR.

Estos espectrómetros constan de los siguientes componentes habitualmente:

- Sistema de toma de muestra.
- Fuente de iones.
- Analizador de masas.
- Detector.

Para que el analizador QMS proporcione datos precisos, debe generarse vacío con ayuda de bombas turbomoleculares, para que así el ión formado en la fuente de iones no colisione en su trayecto al detector. Finalmente, estos iones son separados según su relación carga/masa y registrados en el detector con un tiempo de barrido de 2 segundos.

3.5. CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES

Los experimentos NSR se han llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable de flujo descendente, tal como se ha mencionado en el apartado anterior. La temperatura de operación se ha medido a través del termopar que está en el catalizador. La temperatura de reacción se ha variado de 150 °C a 450 °C y se han grabado datos cada 25 °C.

Los experimentos no se realizaron alternando 2 ciclos sucesivos: un ciclo pobre y un ciclo rico o regenerativo, se trabaja en continuo en el ciclo pobre (oxidante) ya que este TFG sólo abarca la oxidación de NO_x. La composición de los gases de entrada en el ciclo de almacenamiento ha sido de 650 ppm de NO y un 5% de O₂ utilizando Ar como “carrier”. El caudal total se ha establecido en 634 ml min⁻¹ que corresponde a una velocidad espacial de 123500 h⁻¹, similar a las condiciones de operación reales. Los gases han sido alimentados al reactor por controladores máxicos y los perfiles de concentración detectados en el analizador infrarrojo a la salida han sido registrado de forma continua. En cada experimento, se han grabado datos una vez estabilizada la temperatura deseada y hasta alcanzar el estado estacionario en la oxidación y almacenamiento de NO_x (señales de NO y NO₂ a la salida constantes).

Para evaluar el comportamiento de los catalizadores se ha definido la conversión de NO a NO₂ cuyo valor se obtiene a partir de los perfiles de concentración de reactivos y productos registrados durante los ciclos pobres (oxidantes).

Para evaluar la capacidad oxidante de las perovskitas preparadas se ha determinado la conversión de NO a NO₂ mediante la siguiente ecuación:

$$X_{NO \rightarrow NO_2}(\%) = \frac{NO^{ent} - NO^{sal}}{NO^{ent}} \times 100 = \frac{(NO_2^{sal})_P}{(NO_x^{sal})_P} \times 100 \quad (20)$$

Estos parámetros pueden ser calculados a partir de la integración de las expresiones correspondientes:

$$(NO_x^{sal})_P = \int_0^{t_p} F_{NO_x}^{sal}(t) dt \quad (21)$$

$$(NO_2^{sal})_P = \int_0^{t_p} F_{NO_2}^{sal}(t) dt \quad (22)$$

4. RESULTADOS

Este capítulo está dividido en tres secciones principales. En la primera sección se ha llevado a cabo un estudio sobre la influencia de la relación citrato/nitratos metálicos en la disolución de partida en la conformación de la perovskita. Para ello, se han sintetizado varios catalizadores variando dicha relación y fijando las demás condiciones de síntesis. A continuación, se han caracterizado y se ha estudiado su actividad para la oxidación de NO a NO₂ con el fin de obtener la relación óptima.

Una vez determinada la relación óptima, en la segunda sección, se ha realizado un estudio de la influencia del valor del pH de la disolución del citrato con los nitratos metálicos sobre las propiedades y el comportamiento del catalizador. Para ello, al igual que en la sección anterior, los catalizadores han sido caracterizados y su actividad ha sido estudiada en ensayos de reacción.

En la última sección, tras haber establecido la relación de citrato/nitratos y el valor del pH óptimo en cada uno de los tipos de perovskita (Co o Mn), el estudio se centra en el análisis de la influencia de las condiciones de calcinación. Para ello, se sintetizan distintos catalizadores variando tanto la temperatura de calcinación como el tipo de calcinación utilizada. De igual modo que en las dos secciones anteriores, se caracterizan y analizan sus actividades en la oxidación de NO para definir el protocolo de calcinación más adecuado (T^a calcinación y aire estático o flujo de 5% O₂/He).

4.1. INFLUENCIA DE LA RELACIÓN CITRATO/NITRATOS EN LA SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la relación de citrato/nitratos metálicos empleadas en el proceso de acomplejamiento, en primer lugar, se ha realizado la caracterización de los catalizadores mediante las diferentes técnicas descritas en la sección 3.3 con el objeto de observar las posibles diferencias en las propiedades físico-químicas entre las distintas muestras preparadas.

Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores granulados en el sistema de reacción descrito en el apartado 3.4 con el fin de establecer la relación que proporcione la mayor capacidad oxidante de NO_x y relacionarlo con las diferencias observadas en el proceso de caracterización.

Para ello, se han preparado 3 catalizadores granulados de LaCoO₃ por el método del ácido cítrico a un pH de 7 y calcinados a 700 ° C en aire estático, variando la proporción del agente acomplejante con respecto a los nitratos metálicos en cada uno de los casos. De este modo las relaciones CA/nitratos preparadas son de: 0,7, 1,1 y 1,5.

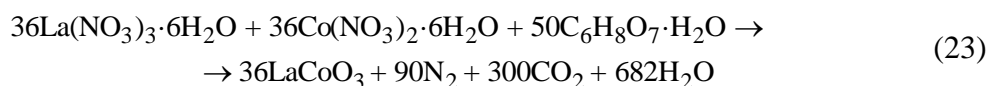
4.1.1. Caracterización del catalizador

A lo largo de este apartado se van a mostrar los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores preparados. El objetivo de dicha caracterización es determinar las propiedades físico-químicas más relevantes, tales como la identificación de los máximos de difracción, la superficie específica disponible y la identificación de los picos de reducción atribuibles a las diferentes especies presentes. De esta forma, se evaluará la influencia de la relación de citrato/nitratos utilizada sobre las principales propiedades del catalizador.

4.1.1.1. Datos termogravimétricos (TG)

El seguimiento de las pérdidas de masa con la temperatura programada proporciona información interesante acerca de las diferentes etapas en el proceso de conformación de la estructura perovskita a partir de los geles correspondientes. Permite establecer la influencia de las diferentes relaciones empleadas en la preparación sobre la intensidad del proceso de auto-combustión necesario durante la conformación de perovskita.

En la Figura 6 se recogen los perfiles de pérdida de masa así como la derivada de los mismos para los geles obtenidos a partir de las tres relaciones citrato/nitratos fijadas. En primer lugar se observa cómo, se dan tres pérdidas de masa principales, la primera (50-180°C) corresponde a la eliminación del agua libre residual y al agua estructural adsorbida sobre los precursores. La segunda pérdida de masa (200-300°C) es la más intensa de todas y se asigna a la reacción de los nitratos con el ácido cítrico, conllevando la liberación de grandes cantidades de gases durante el proceso de auto-combustión (carbonatos, oxicarbonatos y los nitratos). Posteriormente se da una pequeña pérdida de masa a partir de los 360 °C que se asocia a la descomposición de los carbonatos residuales (Hammami y cols., 2009). Finalmente, la pequeña pérdida de masa observada a temperaturas mayores a 500°C se corresponde con el inicio de la conformación de la estructura cristalina tipo perovskita. A continuación, se presenta la reacción representativa del proceso de auto-combustión ocurrido durante el proceso de conformación de la perovskita:



Por otro lado, comparando la temperatura a la que aparecen los picos para cada una de las relaciones se observan diferencias significativas. En este sentido, Li y cols. (2009) han concluido que según se aumenta la relación, los picos exotérmicos, correspondientes al proceso de auto-combustión, cada vez se desplazan hacia mayores temperaturas y se hacen menos intensos, mientras que, el segundo pico sigue una tendencia contraria haciéndose casi inapreciable para una relación menor que uno. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en este caso, puesto que la pérdida de masa se produce a mayor temperatura a mayores

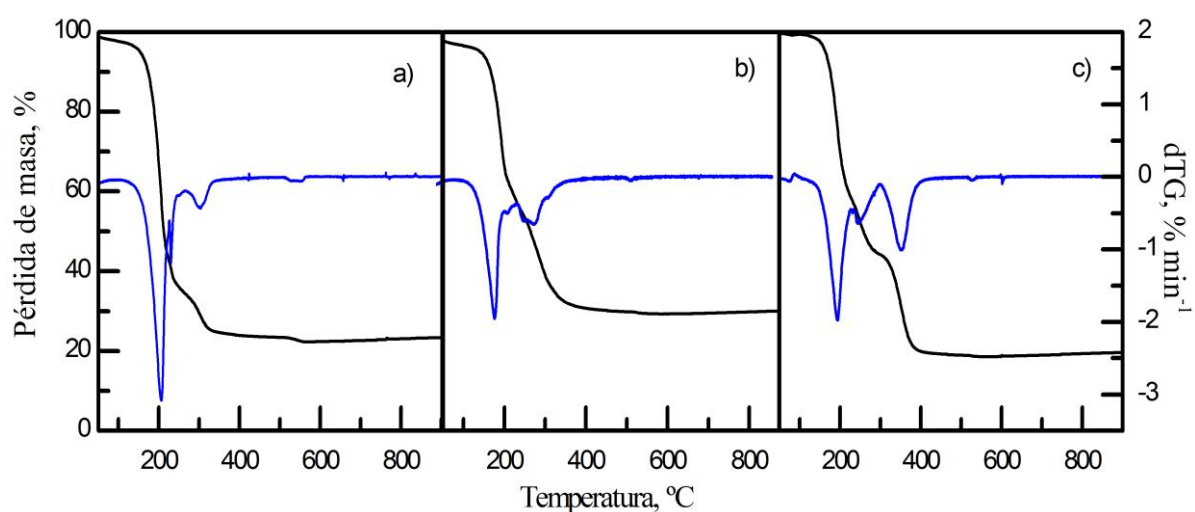


Figura 6. Termogravimetrías para geles preparados bajo diferentes relaciones citrato/nitratos: (a) 0,7, (b) 1,1 y (c) 1,5.

relaciones y la segunda pérdida de masa, correspondiente a la descomposición de los carbonatos, pasa de ser casi inapreciable para la relación de 0,7 a mostrar un claro escalón para la de 1,5.

Adicionalmente, en la Figura 6 se puede observar claramente cómo a medida que aumenta la relación empleada la pérdida de masa durante todo el rango de temperaturas es menos brusca, y por lo tanto esto denota que el proceso de autocombustión es menos violento durante la etapa de calcinación.

Por último, cabe destacar que independientemente de la relación utilizada no se aprecia pérdida de masa significativa a partir de los 550°C, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, como se detallará más adelante, en el apartado de la influencia de las condiciones de calcinación, hasta los 700°C no se obtiene una estructura perovskita pura.

4.1.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Mediante la difracción de rayos X se pretende identificar la estructura cristalina perovskita, así como la presencia de posibles impurezas o segregaciones. La Figura 7 muestra los difractogramas obtenidos para las tres perovskitas LaCoO_3 . En todos los casos se observan picos muy intensos y estrechos, característicos de estructuras muy cristalinas y poco porosas con los átomos perfectamente ordenados. Los picos principales correspondientes a la

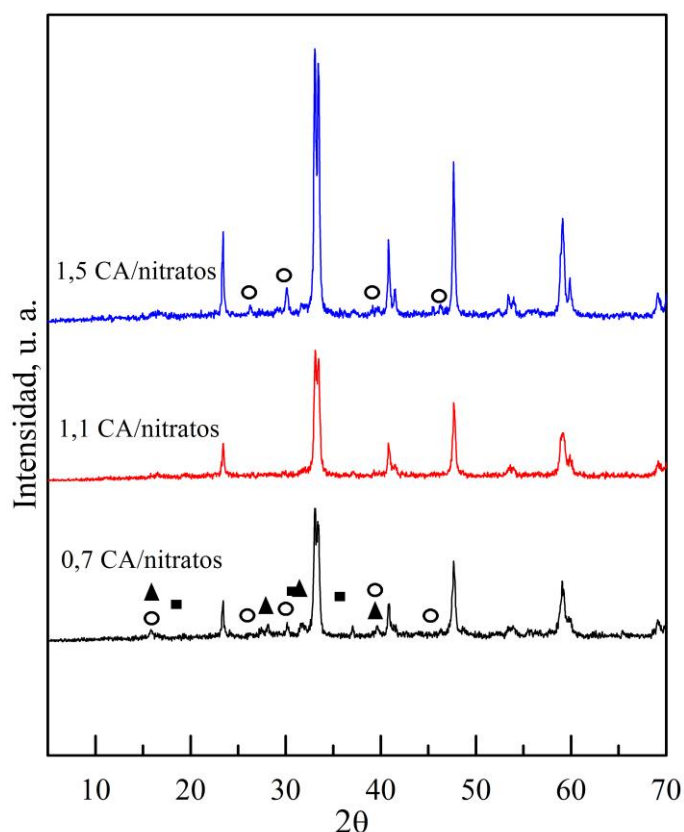


Figura 7. Difractogramas de rayos X para las muestras LaCoO_3 preparadas con relaciones de citrato/nitratos de 0,7, 1,1 y 1,5 en sentido ascendente. Representando los cuadrados rellenos (■) los picos de impurezas de Co_3O_4 , los círculos huecos (○) los correspondientes a La_2O_3 y los triángulos (▲) los de $\text{La}(\text{OH})_3$.

estructura perovskita se encuentran en todos los casos a: 23,2°, 32,9°, 33,3°, 40,7°, 47,5°, 59,0° y 79,4°. En el caso de la relación de 1,1, esta fase es única y pura, mientras que, para las relaciones de 0,7 y 1,5 aparecen otros picos adicionales correspondientes a impurezas o segregaciones. Las impurezas que aparecen para la relación menor se asignan a que la cantidad de ácido cítrico no es suficiente para acomplejar completamente los cationes La^{3+} y Co^{3+} , observándose La_3O_4 , Co_3O_4 y $\text{La}(\text{OH})_3$ como impurezas.

El incremento de la relación provoca que la disolución inicial sea más homogénea, ya que hay más grupos carboxílicos para quelar los cationes La^{3+} y Co^{3+} . Como las cadenas de carbonos en los nitratos se descomponen durante la combustión, los cationes adyacentes homogéneamente distribuidos a través de la matriz pueden moverse más fácilmente y conformar la matriz de la perovskita. Sin embargo, si esta relación se sigue aumentando provoca una disminución del contenido de los agentes oxidantes (NO_3^-) que causa un aumento de la temperatura de ignición y de la de formación de la perovskita que conduce a la aparición de impurezas (La_3O_4) o segregaciones (Ghiasi y cols., 2013).

Por último, se aprecia cómo a medida que se aumenta la relación los picos son más intensos y estrechos, lo que nos indica que cada vez la estructura es más cristalina y compacta. (Deganello y cols., 2009). Sin embargo, una estructura excesivamente cristalina puede conllevar que su estabilidad sea muy alta y que los defectos estructurales sean menores, lo que se podría traducir en una menor interacción con las especies del medio de reacción.

4.1.1.3. Propiedades texturales

Como consecuencia de las altas temperaturas alcanzadas durante el proceso de autocombustión y la elevada temperatura de calcinación a la que se someten los geles para conformar la estructura perovskita las superficies específicas obtenidas que se obtienen son relativamente bajas y el tamaño medio de cristal elevado. Sin embargo, interesa optimizar ambos parámetros puesto que como se verá posteriormente están íntimamente relacionados con la actividad catalítica para la oxidación de NO. En este sentido, la relación de partida empleada tiene gran influencia sobre ambos parámetros por lo que resulta interesante hacer un estudio de ambos.

La Figura 8 recoge las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C para muestras de LaCoO_3 preparadas con distintas relaciones de ácido/nitratos (0,7, 1,1 y 1,5). Tras el análisis de las mismas, los resultados de superficie específica correspondientes a cada una de ellas se muestran en la Tabla 2 junto con el tamaño medio de cristal.

En primer lugar, teniendo en cuenta la forma característica de las isotermas representadas se ha podido concluir que dichas isotermas corresponden a sólidos mesoporosos, puesto que en todos los casos tienen la forma característica de una isoterma tipo IV según la clasificación de

Tabla 2. Propiedades texturales para la perovskita LaCoO_3 con diferentes relaciones citrato/nitratos.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	d_c (nm)
0,7 CA/nitratos	5	51
1,1 CA/nitratos	11	41
1,5 CA/nitratos	10	67

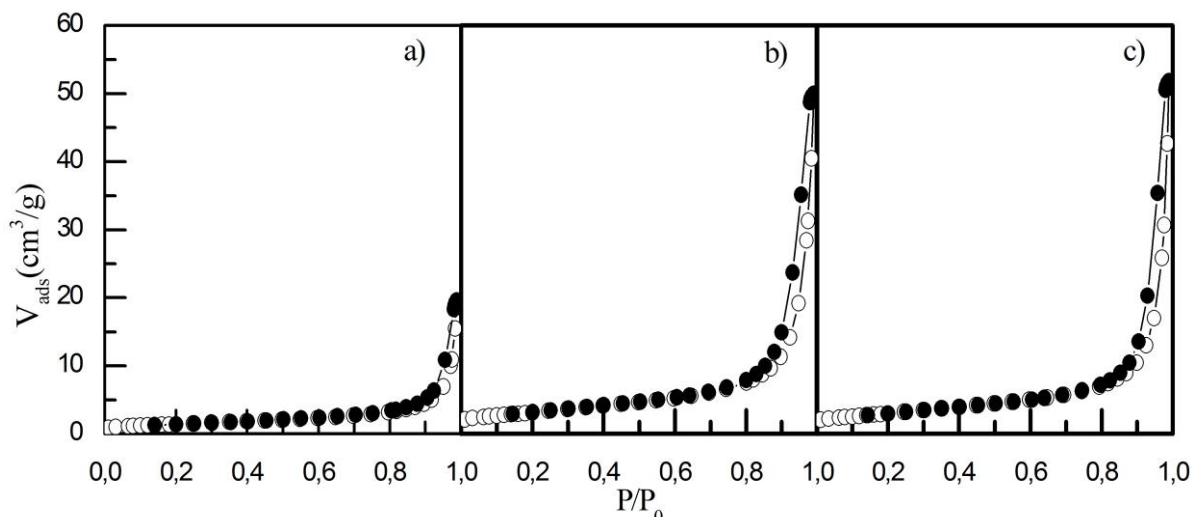


Figura 8. Isothermas de adsorción-desorción para geles preparados bajo diferentes relaciones citrato/nitratos: (a) 0,7, (b) 1,1 y (c) 1,5.

la IUPAC. Adicionalmente, se puede observar un ciclo de histéresis a elevadas presiones relativas, correspondiéndose al tipo H1 según la IUPAC, característicos de sólidos con poros regulares en forma y tamaño.

Por otro lado, los resultados obtenidos en relación al tamaño de cristal concuerdan con lo observado por Li y cols. (2009), ya que para relaciones mayores que uno se observa un claro aumento del tamaño medio de cristal. Esto se asigna a que a medida que aumenta la relación el proceso de auto-combustión es más lento, lo que permite que los compuestos tengan más tiempo para reordenarse, conduciendo a partículas de mayor tamaño. Por otro lado, cuando la relación está por debajo de 1, la energía liberada durante la auto-combustión es excesiva lo que conduce a la sinterización del material y como consecuencia a un aumento del tamaño medio de cristal.

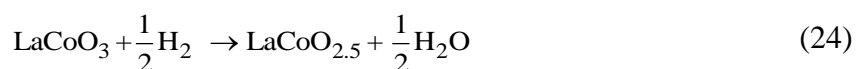
Finalmente, en la Tabla 2 se puede observar cómo la relación que mayor superficie BET y menor tamaño de cristal proporciona es la de 1,1, lo cual como se ha comentado anteriormente es considerado uno de los parámetros fundamentales en su aplicación en el proceso NSR.

4.1.1.4. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

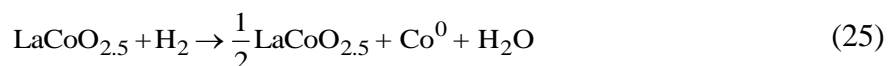
La reducción a temperatura programada con H_2 como agente reductor se realizó para estudiar la reducibilidad de las perovskitas con diferentes relaciones CA/nitratos metálicos. Estudios relacionados atribuyen a que los picos de consumo de hidrógeno detectados se corresponden exclusivamente a los cambios de estado de oxidación del catión B. Por lo tanto, mediante este ensayo se obtuvo información de la influencia de la relación empleada sobre el tipo y cantidad de especies de Co presentes en las perovskitas $LaCoO_3$.

Los perfiles de temperatura programada de reducción con hidrógeno obtenidos para las muestras con diferentes relaciones se recogen en la Figura 9. En todos los casos se aprecian dos claros picos de reducción con sus hombros correspondientes, el primero centrado entre

350 y 450 °C se asigna a la reducción del catión metálico Co^{3+} a Co^{2+} y la descomposición del oxígeno en exceso. Siendo la reacción representativa del proceso la mostrada a continuación:



Mientras que, el segundo pico se asigna a la reducción de Co^{2+} a Co^0 (600-650 °C) con la correspondiente destrucción de la estructura perovskita (Sun y cols., 2011):



La presencia de hombros se ha asignado a la reducción en primer lugar del Co superficial más débilmente enlazado seguida de la reducción del Co más inmerso en la estructura y por lo tanto con interacciones más estables. Adicionalmente se observa cómo en el caso de la muestra con relación de 1,5 hay una mayor diferencia entre el primer pico y su hombro lo que se asigna a una mayor estabilidad de la estructura por la mayor proporción de ácido cítrico empleada, lo que conlleva que sea más compacta y tenga menos vacantes o defectos que son las que promueven las interacciones de las especies metálicas con el gas del medio de reacción.

Adicionalmente, comparando las muestras entre sí, se puede observar cómo según se aumenta la relación de citrato/nitratos los picos se desplazan hacia temperaturas más bajas y el hombro

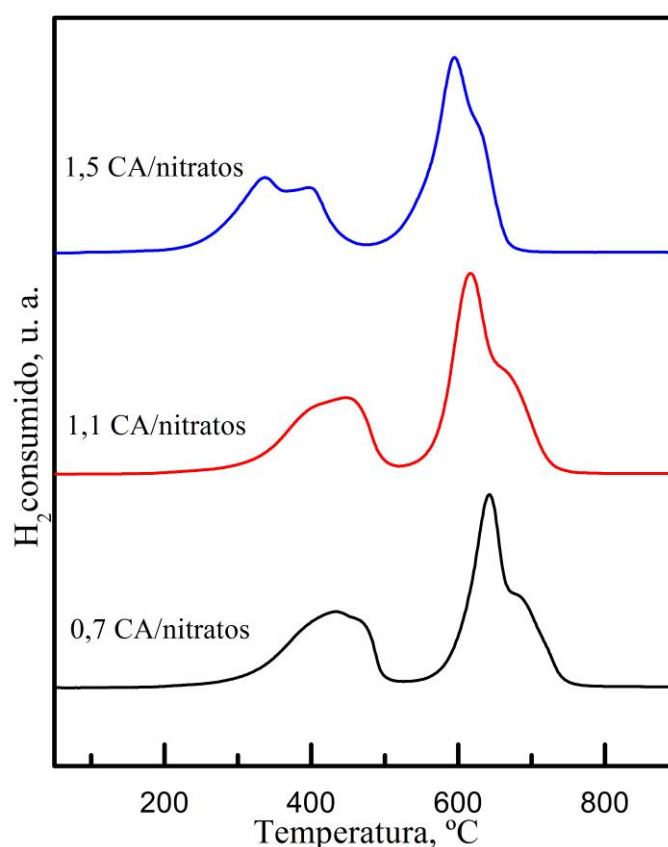


Figura 9. Perfiles de TPR de H_2 para muestras con relaciones de 0,7, 1,1 y 1,5 en orden ascendente.

del segundo pico tiende a desaparecer proporcionando un menor consumo de hidrogeno. Esto es interesante ya que a medida que los picos se desplazan hacia la izquierda y aumenta el área de los picos, el catalizador es más fácilmente reducible por lo cual tiene un poder oxidante mayor (Liang y cols., 2013).

4.1.2. Actividad para la oxidación NO a NO₂

Como se ha comentado anteriormente la etapa de la oxidación de NO a NO₂ es crucial y crítica para un buen comportamiento en el catalizador en el proceso NSR. Es por ello que para que las perovskitas sean una alternativa viable a los metales nobles, es necesario que ofrezcan una capacidad oxidante similar o superior a las formulaciones de Pt. Por ello, en este apartado se estudia la evolución de la oxidación de NO en el intervalo de temperaturas de operación del proceso NSR.

En la Figura 10 se pueden apreciar las curvas de conversión de los catalizadores sintetizados con diferentes relaciones de citrato/nitratos. Para todas las relaciones se aprecia una evolución de la conversión con la temperatura similar. En primer lugar, la conversión aumenta según se incrementa la temperatura (etapa controlada por la cinética), a continuación presenta un máximo alrededor de 325-350°C y por último baja con la conversión de equilibrio (etapa controlada por la termodinámica). Estos patrones de curvas son similares también a los observados en estudios anteriores por los catalizadores modelo de Pt/Ba/Al₂O₃.

Por otro lado, comparando los valores obtenidos para las distintas muestras entre sí, se puede apreciar que la relación de 0,7 presenta una conversión menor para todo el rango de temperaturas. Estos resultados eran de esperar, ya que este catalizador presenta una gran cantidad de impurezas y el valor de su área específica es aproximadamente la mitad que la de las otras dos relaciones.

Finalmente, comparando las relaciones de 1,1 y 1,5 entre sí no se pueden apreciar grandes diferencias. Para el rango de temperaturas de 225-275 °C se aprecia que la capacidad oxidante

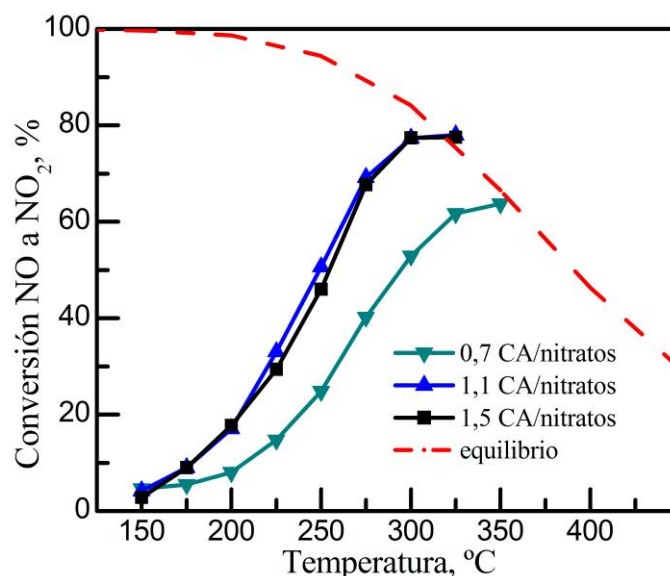


Figura 10. Conversiones para distintos catalizadores sintetizados con relaciones citrato/nitratos de 0,7, 1,1 y 1,5, representadas junto con la curva de equilibrio.

de la relación de 1,1 es algo superior a la mostrada por la muestra de relación 1,5, mientras que, para el resto de temperaturas la conversión es casi idéntica. Este comportamiento es de esperar puesto que la diferencia de la superficie específica es pequeña y las impurezas observadas también son menores que para la relación de 0,7.

4.2. INFLUENCIA DEL pH EN LA SÍNTESIS DE LA PEROVSKITA

Una vez se ha definido el valor óptimo de la relación citrato/nitratos metálicos se pasa a determinar cuál es el pH idóneo para su síntesis tanto para las perovskitas de cobalto como las de manganeso. De la misma manera que en el apartado anterior este estudio se realiza en dos fases. En un primer lugar, se analizan las propiedades físico-químicas de los catalizadores y en segundo lugar la actividad para la oxidación de NO a NO₂ con objeto de relacionar las posibles diferencias observadas en la caracterización con las observadas en el comportamiento catalítico.

Para llevar a cabo este estudio, se han preparado 10 catalizadores granulados, 6 de ellos de LaCoO₃ y 4 de LaMnO₃, sintetizados por el método del ácido cítrico a una relación de citrato/nitratos de 1,1 y calcinados a 700 ° C en aire estático en todos los casos. De este modo los valores de pH de la disolución de citrato con los nitratos metálicos son: 3, 4,5, 6, 7, 8 y 9 para la perovskita de cobalto y 4,5, 6, 7 y 8 para la de manganeso. Para ajustar el pH al valor deseado se ha empleado una disolución amoniacal, ya que la disolución de partida resultaba bastante ácida (pH=0,90).

4.2.1. Caracterización del catalizador

A lo largo de este apartado, se va a mostrar la caracterización de los catalizadores, de la misma manera que en el anterior apartado. El objetivo de esta caracterización es determinar las propiedades físico-químicas más relevantes, tales como la identificación de los máximos de difracción, la superficie específica disponible y la identificación de los picos de reducción atribuibles a las diferentes especies presentes con el objeto de evaluar la influencia del pH fijado sobre las mismas.

4.2.1.1. Termogravimetría (TG)

El seguimiento de las pérdidas de masa con la temperatura programada proporciona información interesante acerca de la influencia del pH sobre las diferentes etapas en el proceso de conformación de la estructura perovskita a partir de los geles correspondientes.

En la Figura 11 se muestran los perfiles de pérdida de masa y la derivada de las mismas con la temperatura para los geles con pH=3, 6 y 9. En este sentido, se vuelven a observar en todos los casos las etapas de conformación de la perovskita identificadas en la Figura 6, correspondientes a la pérdida del agua estructural, nitratos y ácido cítrico liberados durante el proceso de autocombustión, carbonatos residuales y conformación de la perovskita ordenados por orden creciente de temperatura.

Sin embargo, en función del pH empleado en cada uno de los casos se observan diferencias en la posición y magnitud de las pérdidas de masa identificadas. En el caso de la muestra ajustada a un pH=3 el proceso de autocombustión es mucho más rápido e intenso, mientras que en los otros dos casos es menos intenso y se da más lentamente. Adicionalmente, en el pico correspondiente a la liberación de los carbonatos residuales para las dos muestras de pH

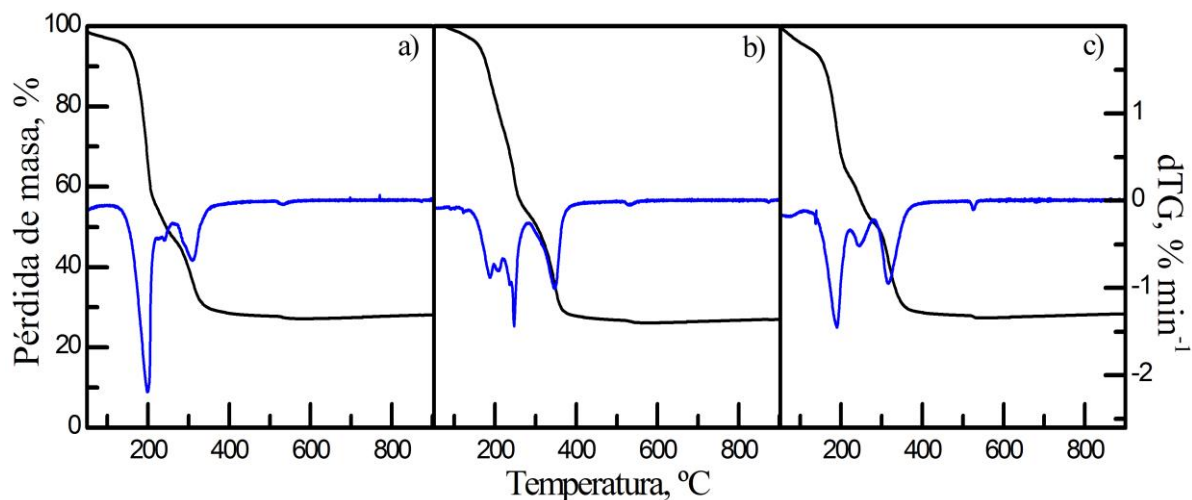


Figura 11. Termogavimetrías para geles preparados bajo diferentes valores de pH para la perovskita LaCoO_3 : (a) 3, (b) 6 y (c) 9.

mayor se observa una mayor magnitud del mismo, la cual puede ser consecuencia de la menor intensidad del proceso de autocombustión.

En la Figura 12 se recogen el perfil de pérdida de masa y la derivada de este para una muestra de LaMnO_3 ajustada a un pH de 4,5. Se observan tres pérdidas de masa principales, al igual que en la perovskita LaCoO_3 , la primera ($50\text{-}180^\circ\text{C}$) corresponde a la eliminación del agua libre residual y al agua estructural adsorbida sobre los precursores. La segunda pérdida de masa ($200\text{-}370^\circ\text{C}$) es la más intensa de todas y se asigna a la reacción de los nitratos con el ácido cítrico. Por último, se da una pequeña pérdida de masa a partir de los 400°C que se asocia a la descomposición de los carbonatos residuales. A continuación, se presenta la reacción representativa del proceso de auto-combustión ocurrido durante el proceso de conformación de la perovskita:

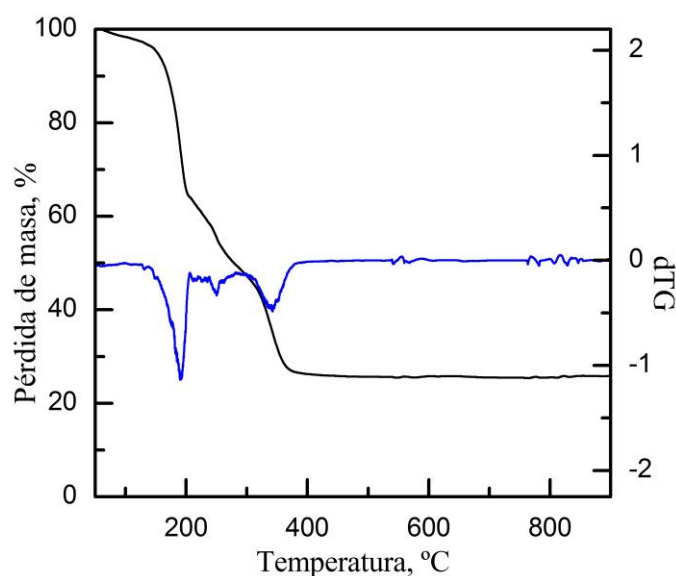
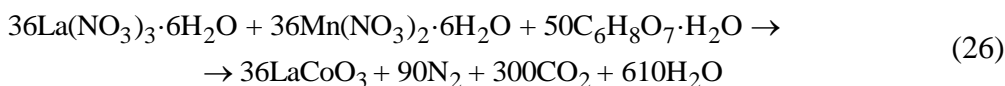


Figura 12. Termogavimetría para un gel de LaMnO_3 preparados bajo un valor de 4,5.



Para terminar este apartado, cabe indicar que el tipo de catión B presente en la estructura perovskita no influye significativamente en su proceso de formación, tal como se puede apreciar en la similitud de las Figuras 11 y 12.

4.2.1.2. Difracción de rayos X (XRD)

Una vez estudiado el proceso de conformación de la perovskita, se han obtenido los difractogramas para las muestras de LaCoO_3 y LaMnO_3 preparadas con diferentes pH durante el proceso de acomplejamiento. De este modo, en la Figura 13 se pretende identificar la posible influencia de este parámetro sobre la conformación de la estructura cristalina de cada una de las perovskitas y a su vez las posibles diferencias en función del catión B empleado (Co o Mn) durante la preparación del óxido tipo perovskita.

Los picos principales para la perovskita LaCoO_3 son los mismos que los identificados en el apartado 4.1.1.2, en el caso de la perovskita de LaMnO_3 se encuentran para valores de 2θ : $22,9^\circ$, $32,5^\circ$, $32,8^\circ$, $40,1^\circ$, $46,8^\circ$, $58,2^\circ$ y $68,8^\circ$. Como se puede observar en la Figura 13 los picos para la perovskita de cobalto se encuentran desplazados hacia la derecha (mayores

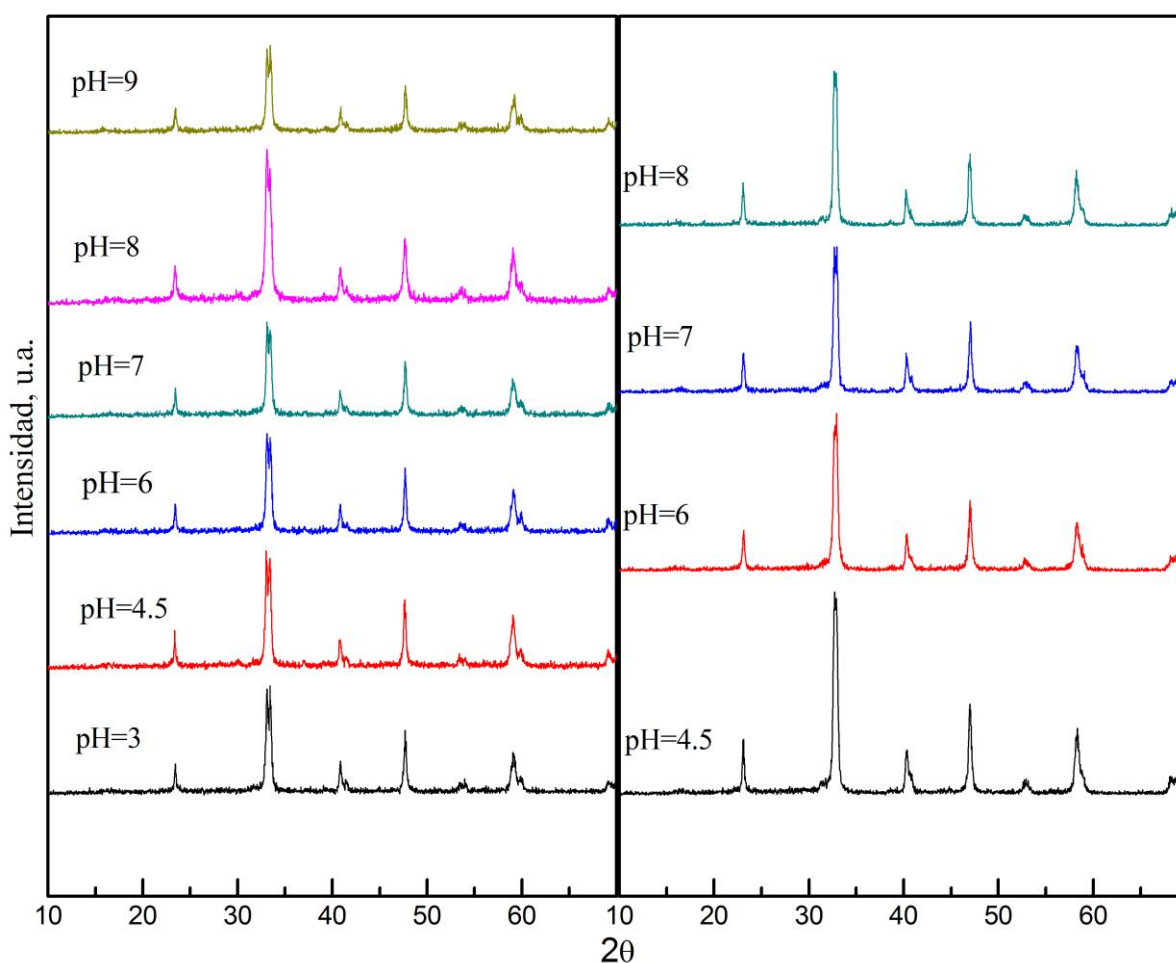


Figura 13. Difractogramas de rayos X para las muestras de LaCoO_3 y LaMnO_3 preparadas con diferentes pH.

valores de 2θ , es decir, espaciados d más pequeños) lo que indica que la estructura cristalina es más compacta como consecuencia de una celda unidad más pequeña por un menor radio atómico del Co, siendo ambas estructuras romboédricas.

Por otro lado, se observa cómo el valor del pH no afecta significativamente a la conformación de la estructura cristalina puesto que en todos los casos se identifican los mismos picos característicos para todas las muestras con una intensidad del mismo orden. Adicionalmente, en ninguno de los casos se aprecia ningún pico adicional correspondiente a impurezas, por lo que independientemente del pH se obtiene una fase cristalina pura. Estos resultados coinciden con los obtenidos por Dong y cols. (2014).

4.2.1.3. Propiedades texturales

En la Tabla 3 se recogen los valores de la superficie específica y de tamaño de cristal medio para perovskitas de cobalto y manganeso sintetizadas con diferentes pH. Se puede observar cómo en el caso de las perovskitas de Co no hay diferencia significativa en función del pH empleado, mostrando una superficie mayor las perovskitas de pH=8 y 9 ($12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Mientras que en el caso de la perovskita de manganeso se observa una influencia del pH mucho mayor variando los valores de superficie específica entre $25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=6) y $14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (pH=8).

Por otro lado, se observa cómo los tamaños medios de cristal de ambos tipos de perovskitas se encuentran dentro del intervalo situado entre 30-60 nm. Para las muestras de LaCoO_3 no se observa una relación clara entre las diferencias obtenidas en el tamaño de cristal estimado con las observadas en la superficie específica. Adicionalmente, se observa cómo para las muestras en las que el proceso de autocombustión (pH=3) ha sido más intenso, el tamaño de cristal es mayor como consecuencia de las mayores temperaturas alcanzadas durante el mismo, lo que origina una mayor aglomeración de las fases.

Sin embargo, para el caso de la perovskita de Mn se observa una clara correlación entre la evolución del tamaño medio de cristal estimado y la evolución de la superficie específica, puesto que a mayores valores de superficie específica le corresponden menores tamaños de cristal.

Tabla 3. Propiedades texturales para las perovskitas LaCoO_3 y LaMnO_3 con preparadas diferente pH inicial.

pH	LaCoO ₃		LaMnO ₃	
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _c (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _c (nm)
3	11	57	---	---
4,5	10	45	21	42
6	9	44	25	30
7	11	41	22	44
8	12	37	14	51
9	12	45	---	---

Finalmente, si se comparan las dos perovskitas entre sí, se aprecia que el tipo de catión B utilizado tiene influencia sobre la superficie específica obtenida, siendo ésta siempre mayor para el caso del manganeso, en todo el intervalo de pH empleados.

4.2.1.4. Reducción a temperatura programada (H₂-TPR)

Los perfiles de reducción con hidrogeno a temperatura programada obtenidos para las muestras sintetizadas con diferentes pH se muestran en la Figura 14. Para el caso de las perovskitas de Co se observan los mismos picos que los identificados en el Apartado 4.1.1.4, no observándose diferencias significativas en función del pH empleado en cada uno de los casos.

En el caso de la perovskita de Mn se aprecian dos claros picos de reducción. El primero de los picos muestra un máximo característico entre 300-350 °C en función del pH empleado y adicionalmente un hombro a la derecha del mismo. Esto se asigna a la descomposición del oxígeno no-estequiométrico y a la reducción del catión metálico Mn⁴⁺ a Mn³⁺. Las dos reacciones ilustrativas del proceso de reducción de ambas especies se muestran a continuación:

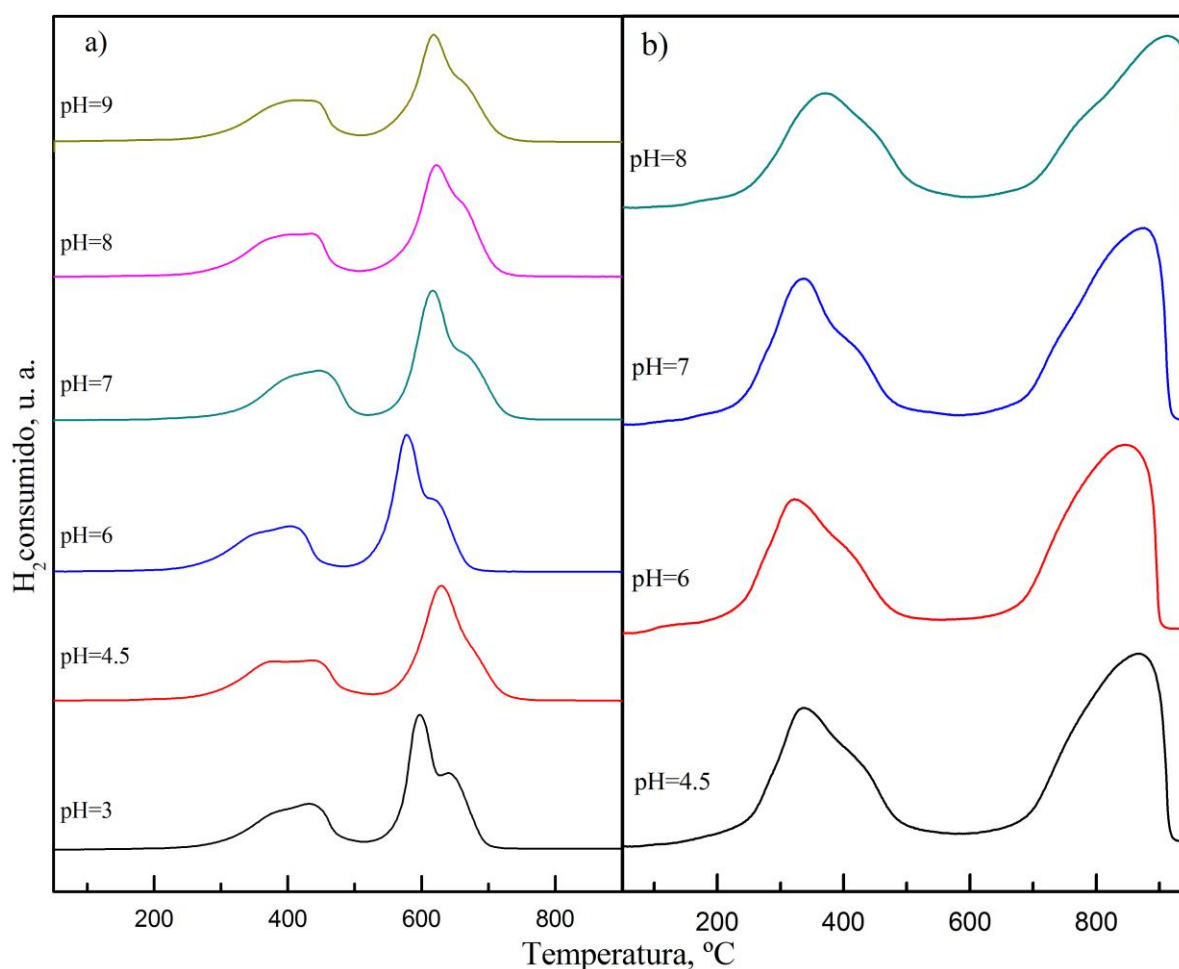
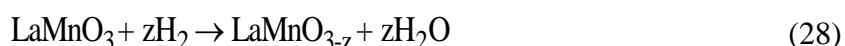
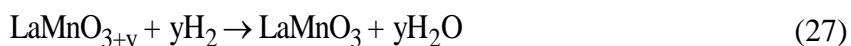
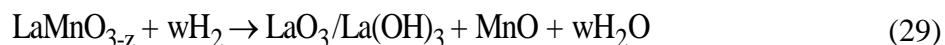


Figura 14. Perfiles de TPR de H₂ para muestras sintetizadas con distintos valores de pH para las perovskitas: (a) LaCoO₃ y (b) LaMnO₃.



Tras este pico todavía se mantiene la estructura perovskita al igual que ocurría con la perovskita de cobalto en el apartado 4.1.1.4, siendo de igual modo el segundo pico de reducción (830-900°C) el correspondiente a la reducción de Mn^{3+} a Mn^{2+} con la correspondiente destrucción de la estructura perovskita (Najjar y cols., 2011):



Por otro lado, en la Figura 14 se aprecian para todos los valores de pH unos perfiles de consumo de hidrógeno bastante parecidos. Sin embargo, para el caso de pH=6, tanto para las perovskitas LaCoO_3 como para las LaMnO_3 , estos perfiles se desplazan hacia temperaturas más bajas, lo que indica un poder oxidante mayor. Este desplazamiento de los picos concuerda con la mayor superficie específica y menores tamaños medios de cristal observados para ambas muestras, lo que indica la presencia de partículas de Co y Mn más dispersas, lo cual está íntimamente relacionado con su capacidad para reducirse por presentar unas interacciones más débiles.

Finalmente, cabe destacar que el pico de reducción correspondiente a la destrucción de la perovskita LaMnO_3 se encuentra situado a mayores temperaturas, lo que indica una mayor estabilidad de la estructura en ambientes reductores. Este hecho resulta muy interesante en su posible aplicación en el proceso NSR, puesto que como se ha comentado anteriormente, cíclicamente se inyectará un agente reductor durante los periodos ricos del proceso con objeto de reducir los nitratos o nitritos almacenados.

4.2.2. Actividad para la oxidación de NO a NO₂

Una vez analizadas las principales propiedades físico-químicas de ambas perovskitas en función del pH empleado e identificadas las diferencias en función del catión B empleado, en este apartado se va a proceder a estudiar la influencia del pH sobre el comportamiento catalítico en la oxidación de NO a NO₂, con el objetivo de proponer un pH óptimo para cada una de las perovskitas e identificar posibles relaciones con las diferencias observadas en la caracterización.

En la Figura 15 se muestra la evolución con la temperatura de la conversión de oxidación de NO a NO₂ para ambos tipos de perovskitas (Co o Mn) en función del pH empleado. El intervalo de temperaturas analizado es igual al utilizado para el caso del estudio de la relación óptima, 150-450 °C, manteniéndose el resto de condiciones de reacción en los valores fijados en la sección 3.5.

Para ambas perovskitas se observa la misma evolución con la temperatura que la observada en el apartado 4.1.2. Inicialmente aumenta la conversión hasta temperaturas de 325-350 °C donde se alcanza un máximo, para posteriormente a partir de esta temperatura seguir el perfil de la conversión de equilibrio, puesto que el proceso pasa de estar limitado por la cinética a estarlo por la termodinámica.

En relación con las diferencias observadas en función del pH empleado para la perovskita de Co, en la Figura 15 (a) se observa que independientemente del pH todos los catalizadores tienen una capacidad de oxidación similar lo cual concuerda con las pequeñas diferencias

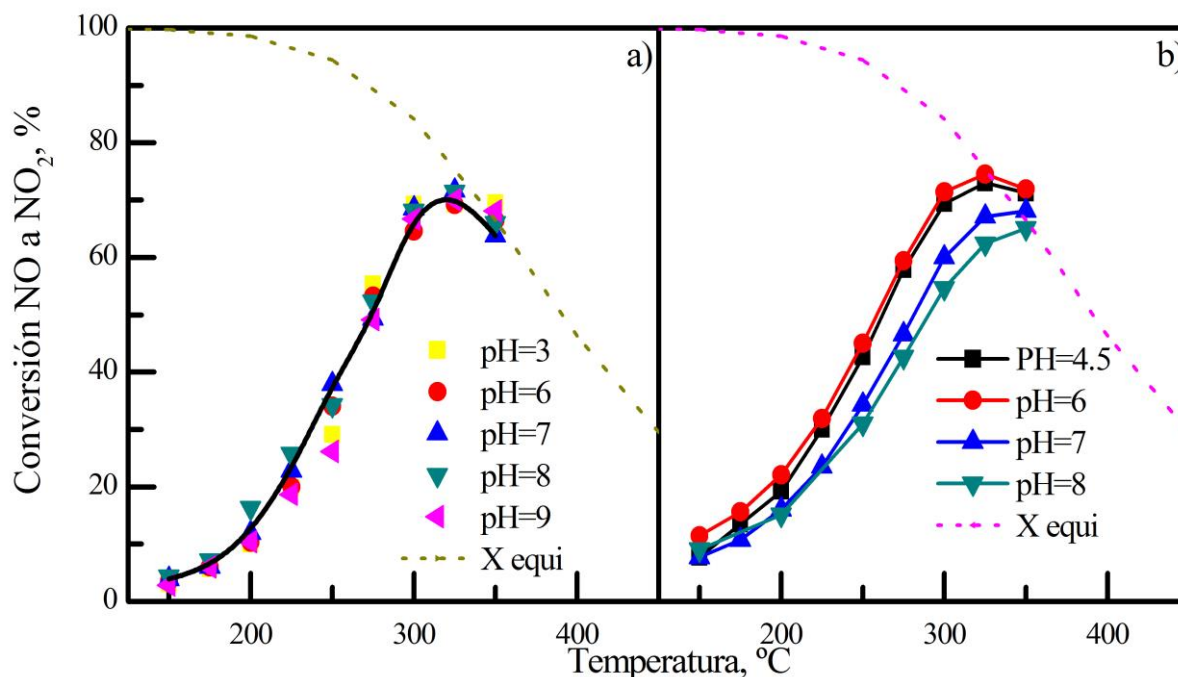


Figura 15. Conversiones para distintos valores de pH en la síntesis para perovskitas: a) LaCoO_3 y b) LaMnO_3 .

observadas durante la caracterización de los catalizadores. En este sentido se propone un pH en torno 7-8 como el óptimo para la oxidación de NO (Dong y cols., 2014).

Por otro lado, en el caso de las perovskitas de Mn representadas en la Figura 15 (b) si se observan mayores diferencias en función del pH empleado. En concordancia con las diferencias observadas en la caracterización de los catalizadores, la perovskita de pH=6 es la que mayor capacidad oxidante muestra en todo el intervalo de temperaturas, mientras que la de pH=8 es la que peor comportamiento muestra en todo el intervalo. Este hecho se asigna a las mayores superficies específicas y menores diámetros medios de cristal observados en el primer caso, como consecuencia de las mayores dispersiones obtenidas en el primer caso (pH=6), las cuales a su vez se ven reflejadas directamente con las mayores reducibilidades observadas.

Finalmente, comparando ambos tipos de perovskita en función del catión B empleado, se observa cómo las capacidades oxidantes para las perovskita de Co son parecidas a las de Mn. Por lo que el tipo de catión B no influye significativamente en la actividad. Sin embargo, para poder hacer una elección más precisa es necesario hacer un estudio para el proceso NSR completo.

4.3. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE CALCINACIÓN

En este apartado se estudiará la influencia de la temperatura de calcinación y el medio de calcinación empleados. Para ello, a partir de los valores óptimos de la relación citrato/nitratos y de pH obtenidos en los apartados anteriores se prepararon lotes de catalizadores que fueron sometidos a diferentes temperaturas de calcinación con flujo de 5% O_2 en He o en aire estático.

Para ello se analizan las distintas propiedades físico-químicas de los catalizadores calcinados con diferentes temperaturas de calcinación y diferentes protocolos de calcinación (aire estativo y flujo de 5% O₂/He). A continuación se analiza la actividad para la oxidación de NO a NO₂, relacionándola con las diferencias obtenidas durante la caracterización.

Para realizar el estudio, se han preparado 10 catalizadores granulados de LaCoO₃, 4 de ellos para el estudio de la temperatura de calcinación ($T_{\text{cal}} = 600, 700, 800$ y 900°C) sintetizados con un valor de pH de 7 y los 6 restantes para el estudio del protocolo de calcinación, en el cual se han elegido tres valores de pH (3, 6 y 9) y se han calcinado en aire estático y flujo de 5% O₂/He a 700°C . Todos los catalizadores se han sintetizado por el método del ácido cítrico con una relación de citrato/nitratos de 1,1.

4.3.1. Caracterización del catalizador

A lo largo de este apartado, de la misma manera que para los apartados de influencia de la relación citrato/nitratos e influencia del pH, se va a mostrar la caracterización de los catalizadores. Se determinaron las propiedades físico-químicas más importantes y se evaluó cómo afectan la temperatura de calcinación y el protocolo de calcinación sobre las principales propiedades del catalizador para las perovskitas de cobalto.

4.3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

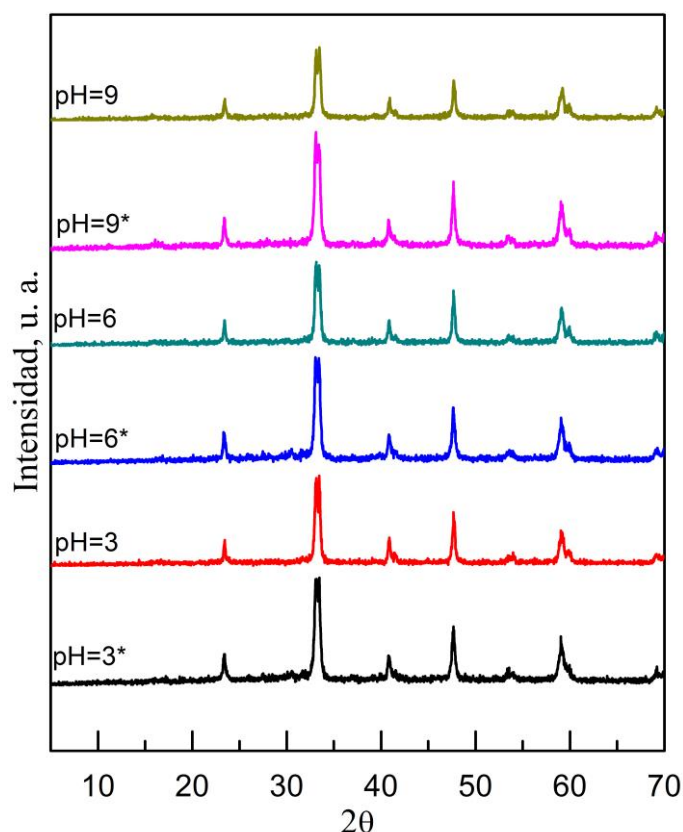


Figura 16. Difractogramas de rayos X para muestras de LaCoO₃ calcinadas con aire estático y con flujo de 5% O₂/He, señaladas con (*), para diferentes combinaciones de pH calcinadas a 700°C .

La Figura 16 muestra los difractogramas de muestras calcinadas a 700 °C tanto en aire estático como en flujo de 5% de O₂/He para los pH de 3, 6 y 9. En todos los casos se identifican los mismos picos de difracción característicos de la perovskita LaCoO₃, de igual modo que lo ya observado en los apartados 4.2.1.2. y 4.1.1.2. Adicionalmente, en ninguno de los casos se identifican picos adicionales correspondientes a posibles impurezas, por lo que con ambos tipos de medios de calcinación se obtienen perovskitas puras como es deseado.

Cabe destacar que para todos los valores de pH la intensidad de los picos en las muestras calcinadas con flujo de 5% de O₂/He es mayor, lo que indica una cristalinidad más alta de la estructura perovskita. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Ma y cols. (2014).

Por otro lado, en la Figura 17 se muestran los difractogramas correspondientes para un mismo lote de perovskita LaCoO₃ de pH=7 y una relación de ácido cítrico, con respecto a los nitratos metálicos totales de 1,1 calcinado a 600, 700, 800 y 900°C.

En primer lugar se puede observar como de nuevo en todos los casos se identifican los picos de difracción correspondientes a la fase cristalina LaCoO₃ y que su intensidad aumenta a medida que lo hace la temperatura de calcinación a la que fueron sometidas las muestras. El aumento de la intensidad se asigna a la posible sinterización o aglomeración de los catalizadores la cual aumenta según se calinen a una temperatura mayor. Sin embargo, cabe destacar que para la muestra calcinada a 600 °C se observan impurezas correspondientes a la fase La(OH)₃.

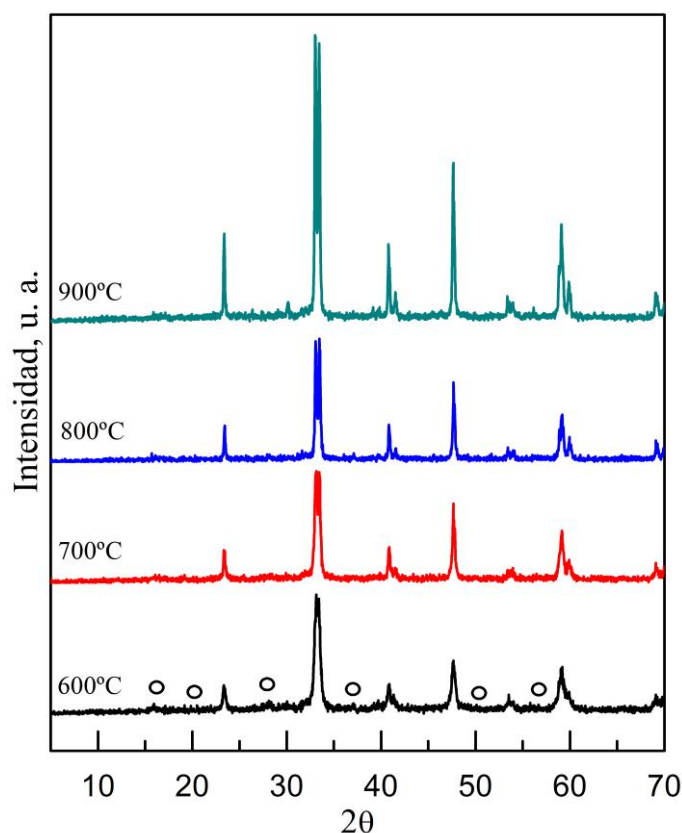


Figura 17. Difractogramas de rayos X para muestras de LaCoO₃ calcinadas con aire estático a diferentes temperaturas: 600, 700, 800 y 900°C en sentido ascendente. Representando los círculos huecos (○) a impurezas de La(OH)₃.

En consecuencia, de los resultados obtenidos en la Figura 17 se puede concluir que para obtener una estructura perovskita libre de impurezas es necesaria una calcinación a 700°C o superior, ya que a 600°C aparecen impurezas en forma de hidróxido de lantano, señaladas por un círculo hueco en la figura. También es posible que por debajo de esa temperatura queden pequeñas cantidades de nitratos sin descomponer que no se lleguen a apreciarse en los difractogramas (Dong y cols., 2014).

4.3.1.2. Propiedades texturales

A continuación se va a analizar la posible influencia del protocolo de calcinación empleado sobre las propiedades texturales del catalizador. Como se ha visto en anteriores apartados, las propiedades físicas están íntimamente relacionadas con la actividad catalítica del catalizador para la oxidación de NO, por lo tanto el estudio de las mismas será de gran importancia.

En la Tabla 4 se muestran las superficies específicas y los diámetros medios de cristal estimados mediante la ecuación de Scherrer para los catalizadores calcinados en diferentes condiciones de calcinación. En primer lugar se observa como a medida que aumenta la temperatura de calcinación la superficie específica disminuye, mientras que el tamaño medio de cristal aumenta. De este modo, la mayor superficie corresponde para la perovskita calcinada a 600°C ($14 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y la menor para la calcinada a 900°C ($4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este hecho se asigna a la sinterización o aglomeración de partículas por efecto de las elevadas temperaturas.

Por otro lado, si se comparan perovskitas con las mismas condiciones de síntesis, sólo variando el medio de calcinación (aire estático o con flujo de 5% O₂/He), se aprecia que para todos los casos el valor de la superficie específica es mayor para la calcinación con flujo y a su vez el tamaño medio de cristal es menor. Este resultado era de esperar, ya que si se calcina con un flujo pasante a través del lecho catalítico, éste permite eliminar con mayor facilidad el calor producido durante la autocombustión y que la sinterización producida sea menor (Ma y

Tabla 4. Propiedades texturales para las perovskitas LaCoO₃ calcinadas a distintas temperaturas y condiciones.

pH	T _{cal} (°C)	aire estático		flujo de 5% O ₂ /He	
		S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _c (nm)	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	d _c (nm)
3	700	11	57	14	33
6	700	9	44	10	22
7	600	14	24	-	-
7	700	11	41	11	39
7	800	7	164	-	-
7	900	4	212	-	-
9	700	12	45	15	34

cols., 2014), además de proporcionar una mayor dispersión de los diferentes compuestos.

Además la calcinación con flujo tiende a formar una menor cantidad de carbonatos y los que se forman están mejor dispersos a través de la matriz de la perovskita debido a que el flujo continuo puede purgar mejor el CO_2 producido durante la auto-combustión (Xian y cols., 2010).

Esta cantidad de carbonatos es pequeña, por lo cual no aparecen picos en los difractogramas, aunque se podrían detectar por FT-IR o comparando los valores de conversión de NO a NO_2 entre los catalizadores calcinados con aire estático y flujo pasante.

4.3.1.3. Reducción a temperatura programada (H_2 -TPR)

En la Figura 18 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno para las muestras calcinadas a diferentes temperaturas de calcinación junto con la calcinada con flujo de 5% O_2/He . En primer lugar, se pueden apreciar dos claros picos de reducción para la perovskitas de LaCoO_3 , correspondientes por un lado a la reducción del oxígeno en exceso y la reducción del catión Co^{3+} a Co^{2+} , y por otro lado a la reducción del catión Co^{2+} a Co^0 con la correspondiente destrucción de la estructura perovskita como se ha explicado anteriormente.

El primero de los picos se desplaza hacia temperaturas más altas al aumentar la temperatura de calcinación, lo que indica una menor dispersión de las especies reducibles y por consiguiente una menor actividad en la oxidación de NO a NO_2 , como se indicará más

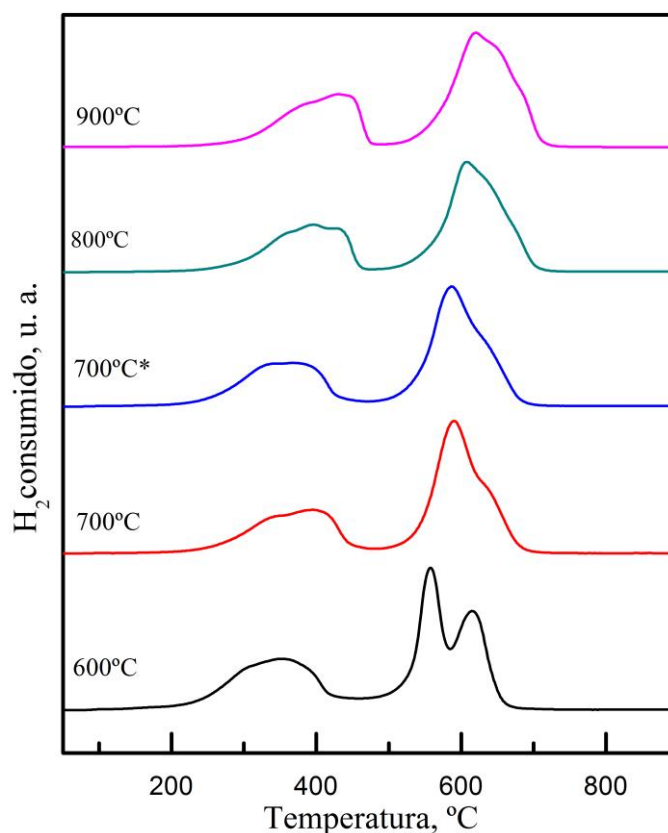


Figura 18. Perfiles de TPR de H_2 para muestras calcinadas a diferentes temperaturas. La muestra marcada con un asterisco (*) corresponde a una calcinación con flujo de 5% O_2/He .

adelante (apartado 4.3.2) (Dong y cols., 2014). Adicionalmente, se observa cómo el primero de los hombros correspondiente a la reducción del oxígeno en exceso disminuye con el aumento de temperatura de calcinación, lo que indica la disminución de esta especie por efecto de la alta temperatura.

Por otro lado, si se comparan los perfiles de consumo de hidrógeno para muestras calcinadas con aire estático o con flujo de 5% O_2/He , se observa cómo el primero de los picos se desplaza a más bajas temperaturas. Este hecho se asigna a las mayores dispersiones y superficies específicas obtenidas por efecto de la corriente oxidante que limita las temperaturas alcanzadas durante el proceso de autocombustión.

Adicionalmente, se observa cómo el pico correspondiente a la reducción del oxígeno en exceso aumenta de magnitud cuando el catalizador es calcinado con flujo de 5% O_2/He . Esto indica que por efecto del flujo inyectado hay mayor proporción de oxígeno no estequiométrico.

4.3.2. Actividad para la oxidación de NO a NO_2

En la Figura 19 se representa la evolución de la conversión para muestras calcinadas con distinto protocolo de calcinación (aire estático y flujo de 5% O_2/He) para los valores de pH 3, 6 y 9. La tendencia general es la esperada, en un primer lugar aumenta la conversión a medida que lo hace la temperatura (proceso controlado por la cinética), para posteriormente presentar un máximo (325-350°C) y por último disminuir limitada por la termodinámica.

Al comparar las muestras calcinadas con aire estático y flujo de 5% O_2/He , se aprecia claramente que para todas las temperaturas y para cada valor de pH los valores de conversión son mayores para el caso del flujo de 5% O_2/He . Estos resultados son lógicos y concuerdan con las propiedades físico-químicas analizadas anteriormente: los difractogramas de las muestras calcinadas con flujo muestran unos picos más altos, lo que nos indica una

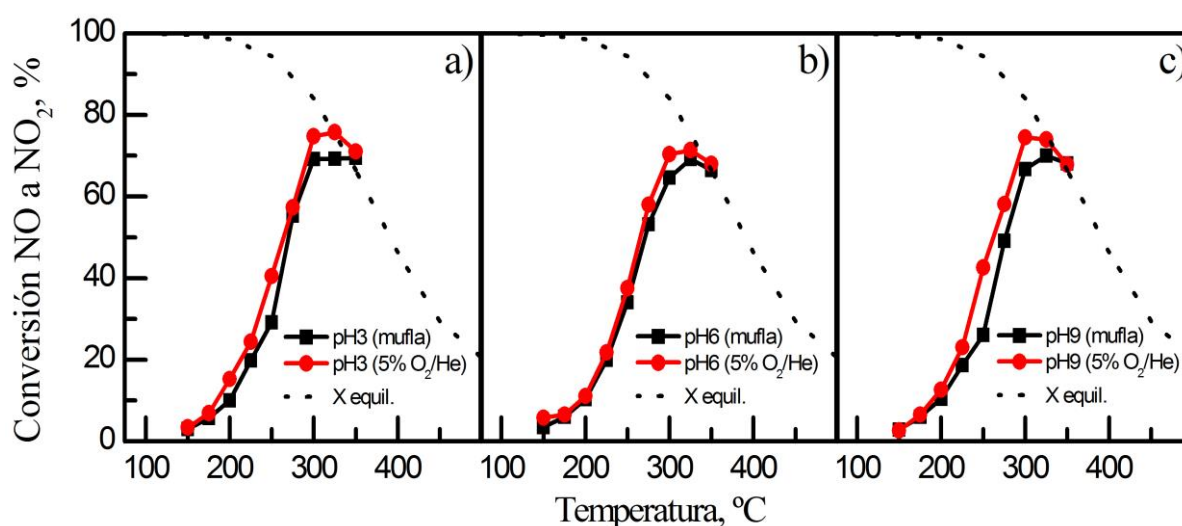


Figura 19. Conversiones para distintos catalizadores calcinados en mufla con aire estático (cuadrado negro) y flujo de 5% O_2/He (círculo rojo), representadas junto con la curva de equilibrio para geles preparados bajo diferentes valores de pH para la perovskita $LaCoO_3$: (a) 3, (b) 6 y (c) 9.

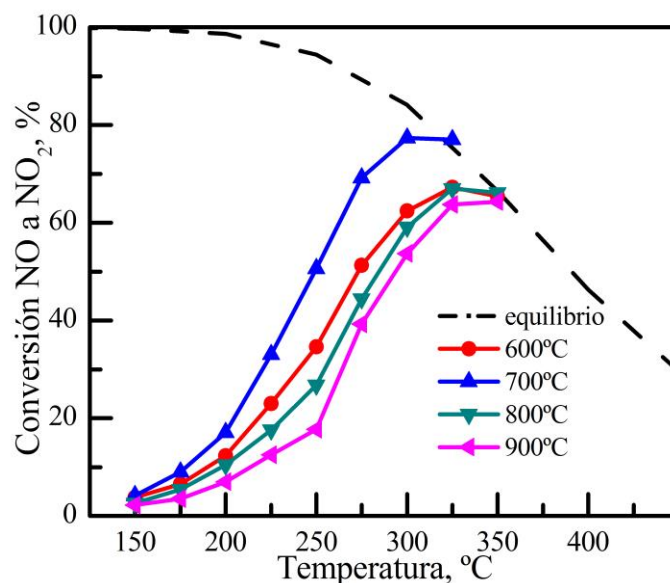


Figura 20. Conversiones para distintos catalizadores calcinados a diferentes temperaturas: 600, 700, 800 y 900°C representadas junto con la curva de equilibrio.

cristalinidad mayor, los valores de superficie específica son más altos; los tamaños de cristal más bajos; y a su vez el primer pico de reducción asignado al oxígeno en exceso y la reducción de Co^{+3} a Co^{+2} directamente relacionado con el poder oxidante se da a temperaturas más bajas para todas las muestras.

Por lo tanto, se puede concluir que las propiedades texturales y el oxígeno en exceso a su vez íntimamente relacionado con la capacidad redox del catalizador, están directamente relacionados con la capacidad oxidante de los catalizadores.

Paralelamente, en este apartado se estudia la influencia de la temperatura de calcinación en la actividad para la oxidación de NO a NO_2 . Estos resultados se recogen en la Figura 20. En este sentido, en primer lugar se puede apreciar claramente que la muestra calcinada a 700 °C es la que mayor conversión presenta en todo el intervalo de temperaturas estando muy por encima del resto de curvas de conversión

La muestra calcinada a 900 °C es la que menor actividad presenta, lo que concuerda con su bajo valor de superficie específica $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, elevado tamaño de cristal y menor capacidad redox. Esto es debido a la elevada sinterización producida como consecuencia de la alta temperatura de calcinación, la cual provoca la presencia de menor oxígeno en exceso y una menor dispersión de las diferentes fases.

Por otro lado, si se comparan las curvas calcinadas a 600 y 800 °C se puede apreciar una actividad parecida. Este hecho se asigna a que el efecto negativo de la presencia de impurezas para la muestra calcinada a 600°C se compensa por las mayores superficies específicas obtenidas como consecuencia de las menores temperaturas de calcinación empleadas. En cualquier caso, ambas muestras presentan menores valores de conversión que las calcinadas a 700°C en todo el intervalo de temperatura.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

La creciente contaminación atmosférica y el cambio climático son hechos evidentes en la sociedad de hoy en día, y su producción está relacionada íntimamente con los vehículos motorizados, ya que se consideran la mayor fuente de agentes contaminantes atmosféricos.

Debido a esta situación crítica y a una mayor concienciación social, las normativas de control de emisiones impuestas por los gobiernos son cada vez más estrictas y difíciles de cumplir. La Euro 6, que entró en vigor en septiembre de 2014, impuso la reducción de las emisiones de NO_x a 0,08 g/km.

Para el cumplimiento de esta normativa en los motores diésel se están desarrollando tecnologías como la reducción selectiva catalítica (SCR) o el almacenamiento y reducción de NO_x (NSR), siendo esta última la más prometedora. Los catalizadores NSR necesitan tener centros para la adsorción de NO_x (metales alcalinos y alcalinotérreos), centros para la oxidación/reducción (metales nobles) y un soporte (material poroso) para incrementar su área superficial. De esta manera, surge como catalizador óptimo hasta la fecha el 1,5% Pt, 15% Ba soportado sobre alúmina (Pt-BaO/ AlO_3).

Sin embargo, estos catalizadores tienen como desventajas el alto coste derivado de la utilización de metales nobles y su baja estabilidad térmica. En este contexto, surgen como alternativa para sustituir a los metales del grupo PGM las perovskitas del tipo LaMO_3 (con M como Co, Mn, Ni, etc.) por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno, adecuada oxidación de NO y elevada durabilidad térmica.

Una de las etapas del proceso NSR que requieren mayores cargas de metal noble (Pt) es la oxidación de NO a NO_2 , la cual es una etapa indispensable para un buen almacenamiento de los NO_x en el periodo pobre para su posterior liberación y reducción durante el periodo rico mediante la inyección del correspondiente agente reductor.

De entre todas las perovskitas, las que mejor actividad en la oxidación presentan son las de lantano como componente A y cobalto o manganeso como componente B. Sin embargo, las condiciones de síntesis en el método del ácido cítrico influyen significativamente en las propiedades y en la actividad del catalizador, es por ello que se han elegido para su estudio en el presente TFG.

En primer lugar, se ha analizado la influencia de la relación citrato/nitratos con el fin de obtener una relación óptima por ser una variable crítica para la conformación de la estructura perovskita pura. Para ello se han preparado catalizadores con diferentes relaciones de ácido cítrico con respecto a los cationes metálicos totales ($\text{CA/nitratos metálicos} = 0,7, 1,1 \text{ y } 1,5$).

Una vez se ha fijado una relación óptima, se ha estudiado la influencia del valor del pH de la disolución de partida sobre las propiedades de la perovskita y su actividad catalítica a objeto de determinar un valor óptimo para la perovskita de LaMnO_3 y otro para la de LaCoO_3 .

Finalmente, una vez se ha fijado la relación óptima y el valor del pH, se ha estudiado la influencia de las condiciones de calcinación sobre la conformación de la estructura perovskita, sus propiedades y actividad catalítica. Para ello, se han fijado un valor de pH y un valor de relación de citrato/cationes metálicos y se ha sometido diferentes porciones de un mismo lote

a diferentes protocolos de calcinación, variando la temperatura de calcinación y medio de calcinación en cada caso.

5.2. CONCLUSIONES

Como conclusiones más relevantes del presente trabajo de investigación pueden destacarse las siguientes:

- Como relación citrato/nitratos óptima se ha elegido 1,1 debido a que una relación mayor provoca la aparición de impurezas y segregaciones, reduce el número de agentes oxidantes y provoca un aumento tanto del comienzo de la ignición, como la de formación de la perovskita. Además eleva excesivamente la cristalinidad y reduce significativamente los defectos estructurales, lo cual provoca una menor interacción con las especies del medio de reacción.

Por otro lado, una relación menor conduce también a la aparición de impurezas y segregaciones debido a un defecto del ácido cítrico insuficiente para acomplejar la perovskita, la superficie específica es aproximadamente la mitad que la de la relación 1,1 y la actividad para la oxidación de NO a NO₂ es mucho menor.

- Para la perovskita LaCoO₃ se ha fijado un valor de pH del gel idóneo para su síntesis de 7-8, para que no tenga un proceso de combustión excesivamente rápido e intenso. Sin embargo, en relación a la capacidad para la oxidación de NO a NO₂ no se han observado diferencias significativas en función del pH empleado como consecuencia de las pequeñas diferencias observadas en las propiedades físico-químicas, obteniéndose para todos los casos una perovskita libre de impurezas y segregaciones.

En relación con las perovskitas LaMnO₃, se fija un valor de pH idóneo de 6. En este caso se observa una influencia significativa del mismo sobre las principales propiedades físico-químicas y en la actividad para la conversión de NO a NO₂. Cabe destacar que la estructura cristalina está libre de impurezas y segregaciones para todos los valores de pH; sin embargo, en el caso de la superficie específica se puede observar un claro máximo para el valor de pH=6. Esto también se ve reflejado en la reducibilidad del catalizador, ya que tiene los picos más desplazados hacia más bajas temperaturas lo que nos indica unas mayores propiedades redox. Finalmente, las diferencias observadas en la caracterización se ven reflejadas en la mayor actividad para la oxidación de NO a NO₂.

- En cuanto al protocolo de calcinación, se observa influencia significativa sobre la conformación de la perovskita y sus principales propiedades físico-químicas, que a su vez se ven reflejadas sobre la actividad de la oxidación. En los catalizadores calcinados con flujo de 5% de O₂/He se observa una mayor cristalinidad, así como superficies específicas y dispersiones de los diferentes componentes lo cual se refleja sobre la actividad en todos los casos que se ha empleado este medio de calcinación. Por lo cual, se selecciona la calcinación con flujo de 5% de O₂/He frente a la calcinación con aire estático.

Por otra parte, en cuanto a la influencia de la temperatura de calcinación se observa cómo temperaturas menores de 700 °C no son suficientes para la formación de una perovskita pura libre de impurezas y segregaciones, y para temperaturas mayores

influyen negativamente sobre las propiedades texturales reduciendo significativamente la superficie específica y la actividad para la oxidación de NO a NO₂.

6. NOMENCLATURA

6.1. ABREVIATURAS Y ACRONIMOS

- CA: Citric Acid (Ácido cítrico)
- FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
- HC: Hidrocarburos.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
- Ln: Elemento de tierras raras.
- Me: Metal de transición.
- NO_x: Óxidos de nitrógeno (NO+NO₂).
- NSR: NO_x Storage and Reduction (Almacenamiento y Reducción de NO_x).
- PAN: Nitrato de peroxiacetileno.
- PBN: Nitrato de peroxibenzonilo.
- PLC: Programmable Logic Controller (Controlador Lógico Programable)
- PM: Particulate Matter (Materia Particulada).
- PGM: Platinum Group Metals (Grupo del Platino).
- QMS: Quadruple Mass Spectrometry (Espectrómetro de Masas Cuadripolar).
- SCR: Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva).
- TFG: Trabajo de Fin de Grado
- TCD: Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica)
- TQSA: Tecnologías químicas para la sostenibilidad ambiental.
- TPR-H₂: H₂ Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con H₂).
- XRD: X-ray Diffraction (Difracción de rayos X).

6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

- A/C: Relación aire/combustible.
- A_m: Área de la sección transversal del adsorbato (nm²).
- C: Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

- d : Espaciado entre planos cristalinos.
- D_{ext} : Diámetro exterior del reactor (mm).
- D_{int} : Diámetro interior del reactor (mm).
- d : Espaciado entre planos de una misma familia.
- d_c : Diámetro medio de cristal (Å).
- K : Factor de forma.
- L : Longitud del reactor (mm).
- m : Masa (g).
- n : Múltiplo de la longitud de onda.
- N_A : Número de Avogadro: $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.
- P : Presión (KPa).
- P_0 : Presión de saturación del adsorbato (KPa).
- R_A : Radio iónico del catión A (m).
- R_B : Radio iónico del catión B (m).
- R_O : Radio iónico del oxígeno (m).
- S_{BET} : Área específica BET ($m^2 g^{-1}$)
- S_{N_2O} : Selectividad de conversión de NO_x a N_2O (%.)
- T : Temperatura ($^{\circ}C-K$).
- T_{cal} : Temperatura de calcinación ($^{\circ}C-K$).
- t : Factor de tolerancia.
- V_{ads} : Volumen de N_2 adsorbido ($cm^3 g^{-1}$).
- V_m : Volumen de gas adsorbido en la monocapa ($cm^3 g^{-1}$).
- V_{mol} : Volumen molar del gas ($cm^3 mol^{-1}$).
- X_{NO_2} : Conversión de NO_2 a NO (%).

6.3. SÍMBOLOS GRIEGOS

- β_{obs} : Ensanchamiento neto del pico de difracción observada (radianes).
- β_{ins} : Ensanchamiento neto del pico de difracción instrumental (radianes).

- θ : Ángulo de incidencia de la radiación ($^{\circ}$).
- λ : Longitud de onda (nm).

7. BIBLIOGRAFÍA

Bosch H. y F. Janssen, 1988. "Formation and control of nitrogen oxides". *Catalysis Today* 2: 369–79.

Can, Fabien, Xavier Courtois, Sébastien Royer, Gilbert Blanchard, Séverine Rousseau y Daniel Duprez, 2012. "An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO_x reduction from lean exhaust gas". *Catalysis Today* 197 (1): 144 – 155.

Chang Hwan Kim, Gongshin Qi, Kevin Dahlberg, Wei Li (2010). Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diésel Exhaust. *Science*.

De La Torre, U., Pereda-Ayo, B., & González-Velasco, J. R. (2012). Cu-zeolite NH₃-SCR catalysts for NO_x removal in the combined NSR–SCR technology. *Chemical Engineering Journal*, 207–208(0), 10-17.

Deganello, F., Marci, G., & Deganello, G. (2009). Citrate–nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(3), 439-450.

Del Toro, R., Hernández, P., Díaz, Y., & Brito, J. L. (2013). Synthesis of La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ perovskites nanocrystals by pechini sol–gel method. *Materials Letters*, 107(0), 231-234.

Dong, Y., Xian, H., Lv, J., Liu, C., Guo, L., Meng, M., et al. (2014). Influence of synthesis conditions on NO oxidation and NO_x storage performances of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ perovskite-type catalyst in lean-burn atmospheres. *Materials Chemistry and Physics*, 143(2), 578-586.

Epling, W. S., Campbell, L. E., Yezerets, A., Currier, N. W., & Parks, J. E., (2004). Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 46, 163-245.

Folinsbee, L. J., (1993). Human health effects of air pollution, *Environ. Health Perspect*, 100, 45-56.

Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L., & Tronconi, E., (2006). NO_x removal catalysis under lean conditions, *Catal. Today* 117, 316-320.

García Colín, L., Varela Ham, J.R. Contaminación atmosférica. *El Colegio Nacional*, México (1966).

Grassian, Vicki H., 2005. *Environmental Catalysis*, Taylor & Francis, Boca Raton.

Hammami, R., Aïssa, S. B., & Batis, H. (2009). Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO_{3+y}. *Applied Catalysis*

Kahn-Ribeiro, S., Kobayadhi, S., Beuthe, M., Gasca, J., Greene, D., Lee, D. S., Muromachi, Y., Newton, P.J., Plotkin, S., Sperling, D., Wit, R., Zhou, P. J. Transport and its infrastructure. *Climate Change: Mitigation*, eds., *Cambridge University Press*, (2007).

Klugg, H. P., & Alexander, L. E., (1977). X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, *John Wiley*, Nueva York.

Koebel, M., M. Elsener y T. Marti, 1996. "NO_x-reduction in diésel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction". *Comb. Sci. Technol* 121: 85-102.

Li, Y., Xue, L., Fan, L., & Yan, Y. (2009). The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO₃ powders. *Journal of Alloys and Compounds*, 478(1-2), 493-497.

Liang, H., Hong, Y., Zhu, C., Li, S., Chen, Y., Liu, Z., et al. (2013). Influence of partial mn-substitution on surface oxygen species of LaCoO₃ catalysts. *Catalysis Today*

Ma, A., Wang, S., Liu, C., Xian, H., Ding, Q., Guo, L., et al. (2014). Effects of fe dopants and residual carbonates on the catalytic activities of the perovskite-type La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{1-x}Fe_xO₃ NO_x storage catalyst. *Applied Catalysis*

Mazarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., Liguori, G., Angelillo, I. F., & Cazzola, M., (2007). Effects of diésel exhaust particles on human lung epithetal cells: *An in vitro study*, *Respir. Med.* 101, 1155-1162.

Najjar, H., Lamonier, J., Mentré, O., Giraudon, J., & Batis, H. (2011). Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO_{3+y} catalysts in methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106(1-2), 149-159.

Oliveira, F. S., Pimentel, P. M., Oliveira, R. M. P. B., Melo, D. M. A., & Melo, M. A. F. (2010). Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate crystals synthetized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*, 64(24), 2700-2703.

Oskoui, S.A., Niaei, A., Tseng, H-H., Salari, D., B., and Hosseini, S. A.(2013) Modeling Preparation Condition and Composition-Activity Relationship of Perovskite-Type La_xSr_{1-x}FeyCo_{1-y}O₃ Nano Catalyst. *ACS catalysis*.

Parravano, G. J. *Chem. Phys.* (1952) Ferroelectric Transitions and Heterogenous Catalysis. 20, 342-343.

Pereda-Ayo, B., Duraiswami, D., Delgado, J. J., López-Fonseca, R., Calvino, J. J., Bernal, S., et al. (2010). Tuning operational conditions for efficient NO_x storage and reduction over a Pt-Ba/Al₂O₃ monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3-4), 329-337.

Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., Illán-Gómez, M. J., Bueno-López, A., & González-Velasco, J. R. (2014). Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO_x with NH₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147(0), 420-428.

Roy, S., & Baiker, A., (2009). NO_x Storage-reduction catalysis: from mechanism and materials properties to storage-reduction performance, *Chem. Rev.* 109, 4054-4091.

Royer, S., Duprez, S., Can, F., Courtois, X., Batiot-Dupeyrat, C., Laassiri, S., and Alamdar, H. (2014) Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality. *Chemical reviews*.

Sun, S., Yang, L., Pang, G., & Feng, S. (2011). Surface properties of mg doped LaCoO₃ particles with large surface areas and their enhanced catalytic activity for CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*, 401(1–2), 199-203.

Xian, H., Zhang, X., Li, X., Zou, H., Meng, M., Zou, Z., et al. (2010). Effect of the calcination conditions on the NO_x storage behavior of the perovskite BaFeO_{3-x} catalysts. *Catalysis Today*, 158(3–4), 215-219.

Yarbay, R.Z., Figen, H.E. and Baykara, S.Z. (2011) Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxides Prepared by the Sol-Gel Citrate Method. *ACTA PHYSICA POLONICA A*.

Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., Xu, X., Yang, X, Li J. (2014). Perovskite oxides: Preparation, characterizations, and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis*, 4(9), 2917-2940.