

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Influencia de la formulación perovskítica en catalizadores Pd-La_{1-x}A_xBO₃/Al₂O₃ (con A⁺=Sr o Ba y B=Co o Mn) desarrollados para la eliminación de NO_x en motores diésel.

Autor:

Iñigo Cabrejas Cobo

Directores:

Jon Ander Onrubia Calvo

Juan Ramón González Velasco

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. FUENTES, EFECTOS Y LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE LAS EMISIONES DE NO _x	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 internacional para el control de NO _x atmosférico.....	4
1.2. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE NO _x PROVENIENTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIÉSEL.....	5
1.2.1. Reducción catalítica selectiva de NO _x (SCR).....	5
1.2.2. Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR)	6
1.3. PEROVSKITAS	8
1.3.1. Características generales de las perovskitas.....	8
1.3.2. Métodos de preparación de perovskitas	10
1.3.3. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la eliminación de NO _x . 11	
2. OBJETIVOS.....	14
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS	15
3.1. MATERIALES Y REACTIVOS	15
3.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	16
3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR	17
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	17
3.3.2. Adsorción física de gases	19
3.3.3. Adsorción química de gases	22
3.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	24
3.3.5. Desorción de O ₂ a temperatura programada (TPD-O ₂)	25
3.3.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES).....	25
3.4. SISTEMA DE REACCIÓN	26
3.4.1. Sistema de alimentación	27

3.4.2. Sistema de reacción.....	27
3.4.3. Sistema de análisis	28
3.5. CONDICIONES OPERACIONALES PARA LA EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES	29
4. RESULTADOS.....	32
4.1. INFLUENCIA DEL DOPAJE CON Ba EN PEROVSKITAS DEL TIPO $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ SOBRE LA OXIDACIÓN DE NO Y ALMACENAMIENTO DE NO_x	32
4.1.1. Caracterización de los catalizadores preparados.....	32
4.1.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	32
4.1.1.2. Propiedades texturales	34
4.1.1.3. Desorción de O_2 a temperatura programada.	35
4.1.2. Actividad catalítica en el proceso NSR en los catalizadores dopados con Ba....	37
4.1.2.1. Actividad para la oxidación de NO a NO_2	37
4.1.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO_x	38
4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN PEROVSKÍTICA SOBRE EL ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x	40
4.2.1. Caracterización del catalizador	40
4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	40
4.2.1.2. Propiedades texturales, contenido metálico y dispersión del Pd	42
4.2.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2).....	44
4.2.2. Actividad en el proceso NSR.....	47
5. CONCLUSIONES	52
6. NOMENCLATURA	54
7.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	54
7.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS	55
7.3. SÍMBOLOS GRIEGOS.....	56
7. BIBLIOGRAFÍA.....	57
8. APÉNDICE	61

1. INTRODUCCIÓN

El aumento de la demanda de automóviles, especialmente en los países en vías de desarrollo es una de las principales causas del aumento de la contaminación atmosférica a lo largo de los últimos años (Kahn-Ribeiro y cols., 2007). Sin embargo, la mayor concienciación de la sociedad en torno a la problemática ambiental derivada (García y Varela, 1966), junto con las mayores restricciones impuestas en el control de las emisiones, está conllevando la necesidad de 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) y monóxido de carbono (CO) provenientes 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 la 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 provenientes de motores de gasolina, se han venido desarrollando diversos sistemas basados en tecnología catalítica. Los países pioneros en implantar los sistemas catalíticos para motores de gasolina fueron: en primer lugar Estados Unidos y Japón (1975-1976). Posteriormente, Europa comenzó con su implementación a partir de 1986, tras observar los efectos positivos derivados de su utilización. En la actualidad, estas tecnologías están totalmente consolidadas en todos los países desarrollados. Sin embargo, 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 de mezcla pobre. La principal diferencia reside en las relaciones de aire/combustible (A/C) empleadas. En este sentido, los motores de mezcla pobre o diésel operan con relaciones A/C superiores ($A/C \rightarrow 20:1-65:1$) con 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, la operación en condiciones netamente oxidantes hace que los catalizadores de tres vías (TWC's), ampliamente consolidados en los motores de gasolina, no resulten eficientes para la reducción de los NO_x . Este hecho, junto a las normativas cada vez más restrictivas impuestas por el control de los contaminantes, conlleva la necesidad de desarrollo de nuevas alternativas tecnológicas.

Las alternativas tecnológicas más prometedoras desarrolladas, implican una reducción selectiva con un agente reductor como puede ser: CO, H_2 , HC o NH_3 . La tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x , también conocida como NSR (*NO_x Storage Reduction*), y la reducción catalítica selectiva o proceso SCR (*Selective Catalytic Reduction*) son las más desarrolladas hasta la fecha.

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

La contaminación atmosférica ha sido un gran problema para la humanidad a lo largo de la historia debido a sus efectos adversos sobre la salud y los ecosistemas. Tal como se ha comentado anteriormente, los principales contaminantes generados del uso de los automóviles

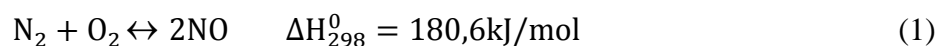
son CO, NO_x e hidrocarburos. En los vehículos propulsados por combustión de mezcla pobre o combustible diésel, la eliminación de los NO_x continúa siendo un desafío tecnológico.

NO_x es un término genérico para los óxidos con un átomo de nitrógeno, NO y NO₂, producidos durante procesos de combustión a elevadas temperaturas. 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.

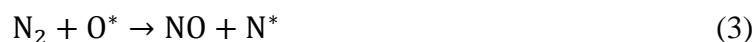
1.1.1. Fuentes de NO_x

La mayor parte de los óxidos de nitrógeno proviene de la combustión de combustibles fósiles, p.ej. motores de vehículos de transporte, o carbón proveniente de 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 ellos 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 NO₂. El primer mecanismo, conocido como formación térmica de NO_x, ocurre por la oxidación de N₂ 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 destacar 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.

El segundo mecanismo es conocido como formación inmediata de NO_x, en el mismo los óxidos de nitrógeno se forman cuando las moléculas de nitrógeno (N₂) en el aire reaccionan con radicales libres de hidrocarburos (Grassian, 2005). En este caso, los NO_x se originan 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. En cualquier caso, se puede afirmar que se forma mucho más NO por fijación térmica que por formación inmediata.

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, NH₃ 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 el 20-50% de las emisiones totales del NO_x a la atmosfera, dependiendo de las condiciones de combustión. Sus emisiones pueden ser limitadas, bien disminuyendo la concentración de compuestos nitrogenados en el combustible o bien operando en el quemador con una alimentación más rica en combustible.

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

En el ámbito de la contaminación atmosférica se emplea la denominación óxidos de nitrógeno (NO_x), concepto que engloba diferentes compuestos.

- *Monóxido de dinitrógeno, N_2O* . Es un gas incoloro, no tóxico y no interviene en procesos fotoquímicos troposféricos.
- *Monóxido de nitrógeno, NO* . Es un gas incoloro, tóxico e interviene en procesos fotoquímicos troposféricos, a través de los cuales se produce un equilibrio de interconversión entre NO y NO_2 .
- *Dióxido de nitrógeno, NO_2 (en equilibrio con el dímero N_2O_4)*. Es un gas pardo-rojizo, tóxico y que interviene en procesos fotoquímicos troposféricos. Es el causante de las boinas de contaminación anaranjadas en las grandes urbes, contribuye sustancialmente a la formación de smog fotoquímico, reduciendo sensiblemente la visibilidad.

Principalmente se conocen cuatro consecuencias directas derivadas de las emisiones de NO_x : efectos negativos sobre la salud humana, generación de lluvia ácida, reducción de la capa de ozono estratosférico y disminución de la visibilidad.

En relación a la salud humana, en los últimos años ha crecido de manera importante la preocupación por las consecuencias derivadas del aumento de la concentración de los óxidos de nitrógeno. Chauhan y cols. (1998) descubrieron que los NO_x aumentaban la probabilidad de desarrollar infecciones respiratorias. Chaloulakou y cols. (2008) demostraron que las personas aquejadas de enfermedades de las vías respiratorias eran susceptibles a empeoramiento con altas concentraciones de NO_2 . Clark y cols. (2010) encontraron un fuerte vínculo entre el NO ambiental y los ataques de asma infantiles. De forma aún más preocupante, Nafstad y cols. (2004) relacionaron la exposición a NO_x con el desarrollo de tumores pulmonares.

Por otra parte, los NO_x son los precursores de nitratos en materia particulada, la cual de la misma forma que otros contaminantes, puede causar muerte prematura a través de diversas enfermedades e incluso cáncer.

Otro mecanismo en el que participan los NO_x , concretamente el NO , es la destrucción de la capa de ozono estratosférico. Los óxidos de nitrógeno producidos por el hombre, están compuestos principalmente de NO y estas especies son fácilmente oxidables a NO_2 , promoviendo la destrucción de la capa de ozono, según las reacciones:



Además, es causante de la lluvia ácida (Mazarella y cols., 2007) cuando el NO_2 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. El NO_2 contribuye a este fenómeno absorbiendo la franja azul-verde del espectro visible de la radiación solar. Como consecuencia de esta absorción, la atmósfera de las grandes ciudades adquiere una coloración amarillaparduzca.

1.1.3. Legislación internacional para el control de NO_x atmosférico

Como consecuencia del mayor conocimiento de los efectos negativos de los distintos compuestos de emisión de los motores de los vehículos, se han ido introduciendo una serie de legislaciones para controlar y limitar estas emisiones, con el objetivo de mitigar los efectos sobre la salud y el medio ambiente.

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)

Tabla 1. Límites máximos de emisión de contaminantes para turismos en la Unión Europea y su evolución con las diferentes legislaciones Euro, g km^{-1} .

Norma	Fecha	CO	HC	HC+ NO_x	NO_x	MP
Límite de emisiones para turismos con motores gasolina						
Euro 1	1 jul de 1992	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	1 ene de 1996	1,00	-	0,70	-	0,08
Euro 3	1 ene de 2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	1 ene de 2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	1 sep de 2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	1 sep de 2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
Límite de emisiones para turismos con motores diésel						
Euro 1	1 jul de 1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	1 ene de 1996	2,20	-	0,50	-	-
Euro 3	1 ene de 2000	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	1 ene de 2005	1,00	0,10	-	0,08	-
Euro 5	1 sep de 2009	1,00	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	1 sep de 2014	1,00	0,10	-	0,06	0,005

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 en Europa para vehículos de pasajeros equipados con motores gasolina y diésel (Estándares Europeos de las emisiones de vehículos de gasolina y diésel) denominadas como: Euro 1 (1992), Euro 2 (1996), Euro 3 (2000), Euro 4 (2005), Euro 5 (2009) y Euro 6 (2014) para NO_x, CO, HC y MP.

Cabe destacar, que hasta la década de los 90 la legislación Europea estaba retrasada con respecto a la implementada en EEUU y Japón. Por otro lado, hasta la aparición de la norma Euro 1 en 1992, los vehículos no requirieron la aplicación de sistemas catalíticos. A partir de esa fecha, estos sistemas han sufrido un desarrollo continuo, analizándose diferentes alternativas para el control de los contaminantes.

1.2. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE NO_x PROVENIENTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIÉSEL

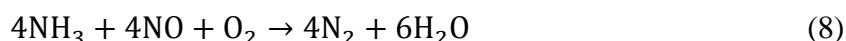
Para controlar las emisiones de NO_x en las fuentes móviles se han desarrollado numerosas alternativas. En el caso de los motores de mezcla rica los cuales operan con relaciones aire combustible próximas a la estequiométrica (A/C=14,63 en peso), la tecnología TWC (*Three Way Catalyst*) tiene un gran grado de desarrollo y está totalmente consolidada.

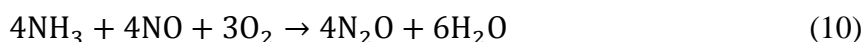
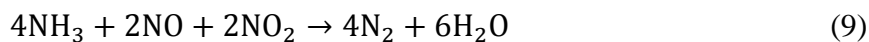
Sin embargo, en el caso de los motores de mezcla pobre la operación con relaciones aire/combustible superiores a la estequiométrica (A/C=20-60), conlleva que la eliminación de los NO_x siga siendo un reto tecnológico. Por ello, en los últimos años el desarrollo de alternativas para el control de estos contaminantes ha centrado el interés del mercado automovilístico. De las diferentes alternativas desarrolladas hasta la fecha, las tecnologías NSR y SCR son las más prometedoras. Ambos sistemas están basados en la reducción de NO_x mediante agentes reductores.

1.2.1. Reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR)

En la tecnología SCR se reduce las emisiones de NO_x en un entorno rico en oxígeno inyectando un agente reductor selectivo como el amoníaco, hidrocarburos, hidrógeno o monóxido de carbono. Esta alternativa ha sido preferentemente seleccionada en los últimos diez años para la eliminación de NO_x en los motores diésel de los vehículos pesados. Además, ha sido propuesta como una posible estrategia futura en vehículos diésel ligeros para la eliminación de NO_x, debido al amplio abanico de agentes reductores disponibles, tales como hidrocarburos, urea, hidrógeno, etanol o amoníaco (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 su elevada selectividad hacia N_2 en la reducción preferencial con NO y NO_2 , aunque también pueda obtenerse N_2O como subproducto no deseado. 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 requiere de un gran espacio, lo que supone una gran limitación para la implantación de la tecnología SCR en los vehículos ligeros. Otras limitaciones son la necesidad periódica de llenado del depósito y la posibilidad de congelación de la urea a bajas temperaturas (Kim y cols., 2010).

Los catalizadores necesarios para esta tecnología, deben poder absorber y almacenar NH_3 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% V_2O_5 /7% WO_3 /TiO₂, el cual opera con relaciones molares de NH_3/NO de 0,85 (Koebel y cols., 1996).

Otra alternativa menos extendida pero foco de una gran investigación en la actualidad, 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 NO_2 antes de su contacto con el catalizador SCR (Pereda-Ayo y cols., 2014). Junto con este sistema, suele ser común la colocación de un catalizador de oxidación diésel antes del convertidor SCR que oxide el NO a NO_2 . De esta forma la reducción de la mezcla $\text{NO} + \text{NO}_2$ (NO_x) se puede dar a temperaturas más bajas.

1.2.2. 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. A su vez, es en la que se van a centrar los estudios llevados a cabo a lo largo del presente trabajo de fin de grado (TFG).

La tecnología NSR fue propuesta por la empresa automovilística Toyota en la década de los 90 (Takahashi y cols., 1996) y ha sido sometida a diversas mejoras desde su introducción. Los catalizadores NSR trabajan de forma cíclica entre mezclas pobres (oxidantes) y ricas (reductoras) de combustible en aire. Durante el funcionamiento real en carretera deben emplearse condiciones pobres y ricas de forma alternativa (Epling y cols., 2009). Bajo condiciones pobres, con relaciones A/C elevadas, los NO_x se adsorben en forma de nitratos y/o nitritos sobre el catalizador, mientras que cuando las condiciones se tornan ricas ($A/C < 14,63$) se liberan y reducen los NO_x previamente almacenados, mediante reacción con el agente reductor inyectado cíclicamente sobre los centros activos.

Los centros para la adsorción y el almacenamiento de los NO_x suelen ser habitualmente metales alcalinos o alcalino-térreos como Ba, Ca, Sr, Na, K o Mg y la oxidación/reducción

sucede en presencia de metales nobles como Pt, Rh y Pd con contenidos entre 1-2%. La capacidad de almacenamiento viene determinada por la basicidad del metal, de tal forma que decrece en el siguiente orden a 350 °C, $K > Ba > Sr \geq Na > Ca > Li \geq Mg$ (Epling y cols., 2004).

Tanto los compuestos para la adsorción como los metales para la oxidación/reducción, deben estar dispersos sobre materiales porosos de elevada área superficial (Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , MgO) depositado todo sobre una estructura de tipo monolito. El catalizador propuesto como óptimo hasta la fecha, contiene 1,5% Pt y 15% de BaO soportados sobre alúmina y a su vez depositados sobre un monolito de cordierita (Pereda-Ayo y cols., 2010).

Actualmente, se asume que el mecanismo NSR se ajusta a las 5 etapas enumeradas a continuación (Roy y Baiker, 2009):

- Oxidación de NO a NO_2 (en atmósfera oxidante, periodo pobre).
- Adsorción de NO_x como nitritos o nitratos sobre los centros de almacenamiento (en atmósfera oxidante, periodo pobre).
- Inyección y evolución de los agentes reductores utilizados.
- Liberación de los óxidos de nitrógeno almacenados en la superficie a la corriente (atmósfera reductora, periodo rico).
- 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 descrito anteriormente para el catalizador base adoptado hasta la fecha (Pt-Ba/ Al_2O_3). Cabe destacar, que el rendimiento del proceso NSR es proporcional a la concentración del NO_2 en la corriente de los gases de escape, puesto que el almacenamiento

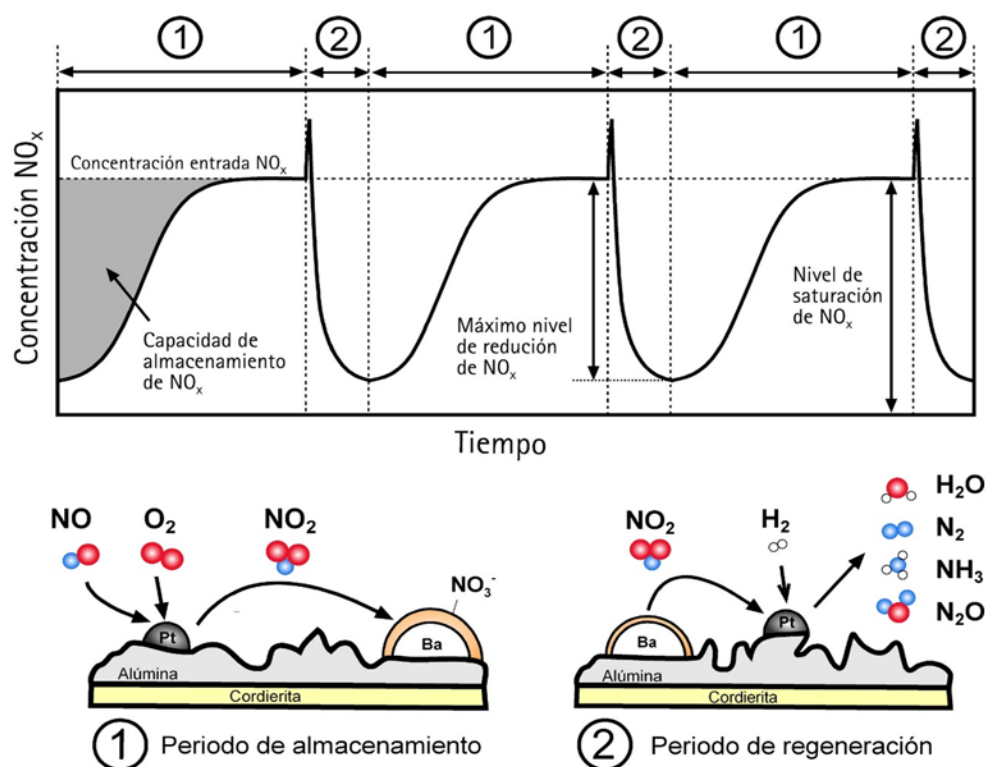


Figura 1. Curvas de concentración de NO_x durante los periodos de mezcla pobre y rica y esquema representativo del mecanismo propuesto del proceso NSR.

de NO_2 es más eficiente que el de NO . Sin embargo, es habitual que la cantidad de NO_2 de los gases de escape en motores diésel represente tan sólo el 5-10% de los NO_x totales, lo que sugiere la necesidad de una fase activa con elevada capacidad oxidante de NO a NO_2 como etapa crítica previa en el proceso NSR. Esto requiere habitualmente altas cargas de metal noble. Los más empleados son el platino, rodio y paladio con contenidos entre el 1-2% (Epling y cols., 2004). 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, sus escasas reservas y baja estabilidad térmica (3,5 g de platino por litro de catalizador monolítico).

Estos motivos son los que han impulsado la búsqueda de nuevas formulaciones catalíticas alternativas a lo largo de los últimos años. Recientemente, se han propuesto los óxidos tipo perovskita como una alternativa a los metales nobles en números procesos de la catálisis heterogénea; por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno y elevada estabilidad térmica. En este sentido, en el presente estudio se han analizado diferentes formulaciones perovskíticas como alternativa a los catalizadores basados en Pt, propuesto hasta la fecha para el proceso NSR, con el objetivo de conseguir la adopción definitiva y generalizada de esta tecnología en el creciente mercado de los automóviles diésel.

1.3. PEROVSKITAS

Las perovskitas son materiales cerámicos que por lo general forman estructuras cúbicas ordenadas. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas, da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas. Adicionalmente, presentan propiedades interesantes como superconductividad a alta temperatura, ferroelectricidad, ferromagnetismo, termoelectricidad, alta conductividad térmica y resistencia térmica a altas temperaturas, por lo que son considerados como materiales prometedores en los campos de la física de superconductores, semiconductores, dispositivos electrónicos y electromecánicos, desarrollo de nuevos sensores, detectores de gases, etc. Su uso industrial está en constante crecimiento y pueden llegar a suponer la sustitución de los metales nobles en numerosos procesos de la catálisis heterogénea.

1.3.1. Características generales de las perovskitas

Las perovskitas son minerales abundantes en la tierra con fórmula general ABO_3 , donde A se refiere a un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, bismuto o plomo y B 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).

La unidad básica de las perovskitas se puede representar por un catión B, que está en el centro de una estructura cúbica, los cationes A ocupando los vértices y los oxígenos localizados en el centro de cada una de las caras. Esta estructura cúbica si bien es la representación más común, no es la única geometría posible para las perovskitas, ya que pueden cristalizar en diversas geometrías, siendo precisamente la cúbica la menos habitual.

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). Este parámetro define la simetría del sistema y afecta significativamente a las propiedades dieléctricas,

además de determinar la estabilidad del sistema. Una perovskita ideal por tanto, presentará un factor de tolerancia muy próximo a la unidad con todos los núcleos de la estructura ocupados.

El factor t viene determinado por la Ecuación 13, en la que R_A , R_B y R_O representan los radios iónicos del catión A, B y del oxígeno respectivamente.

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

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.

Una fuente habitual de no-idealidad en la estructura son los defectos puntuales generados por vacantes en la estructura, que pueden estar relacionadas tanto con los cationes A y B, como con el oxígeno. Las vacantes de oxígeno estructurales están asociadas a las propiedades redox, las cuales son una de las características más importantes para la reactividad de las perovskitas. Se pueden distinguir cuatro especies de oxígeno (Zhu y cols., 2014). Por orden creciente de fuerza de interacción con la superficie de la perovskita, se tiene: oxígeno fisisorbido sobre la superficie (O_2), el quimisorbido superficialmente (O_2^-), el adsorbido en las vacantes (O^-) y oxígeno estructural (O^{2-}).

Debido a sus propiedades estructurales, las perovskitas pueden acomodar alrededor del 90% de los metales de la Tabla Periódica en los cationes A y B sin desestabilizar la estructura, permitiendo su utilización en numerosos procesos de la catálisis heterogénea. De manera general, el catión B juega un papel esencial en la alteración de la estructura electrónica del óxido tipo perovskita, por ello, es considerado como el responsable de modificar el comportamiento en el proceso catalítico. Este efecto está controlado por la fuerza de enlace entre las especies B y las oxigenadas. Por otro lado, el catión A es considerado como el responsable de proporcionar la estabilidad a la estructura cristalina. Además, su elevada estabilidad térmica e hidrotermal les permite participar en reacciones catalíticas en fase gas o sólida a altas temperaturas, o en reacciones líquidas llevadas a cabo a baja temperatura (Zhu y cols., 2014).

A su vez, los cationes A y B se pueden sustituir parcialmente por otros elementos de la Tabla Periódica. El amplio abanico de posibles sustituciones catiónicas en la familia de las perovskitas, genera una gran flexibilidad en cuanto a la estructura, permitiendo ajustarla adecuadamente al proceso catalítico deseado. 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 la 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).

Actualmente, los óxidos tipo perovskita más estudiados son aquellos con el catión A ocupado por lantano, ya que proporciona estabilidad a la estructura. Este tipo de estructura basada en lantano, ha demostrado una actividad muy importante en diferentes aplicaciones catalíticas. (Zhu y cols., 2015). Además, 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. 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.

1.3.2.1. Síntesis de perovskitas másicas

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. 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 (Voorhoeve y cols., 1976).

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. Utilizar un medio acuoso, garantiza una mejor homogenización de los precursores, disminuyendo por lo tanto la temperatura de calcinación, lo que supone un menor crecimiento de los granos y menor pérdida de área específica (Zhang y cols., 1990). 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 aglomeraciones, con alta pureza, cristalinidad y estequiometría. Sin embargo, el principal inconveniente del método son las bajas áreas superficiales obtenidas.

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, es de vital importancia el control de las condiciones de síntesis con el objetivo de obtener unas perovskitas con unas propiedades adecuadas para su aplicación futura.

Sin embargo, las propiedades texturales obtenidas con estos métodos son todavía limitadas para su aplicación en los procesos de catálisis heterogénea. Esto sucede como consecuencia de las altas temperaturas necesarias para conformar la estructura cristalina. Por ello, en la

actualidad se están investigando nuevas alternativas de síntesis, con el objetivo de conseguir unas mejores propiedades físicas de la perovskita (Royer y cols., 2014).

1.3.2.2. Síntesis de perovskitas soportadas

El empleo de soportes de elevada superficie específica (SiO_2 , $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}$, MgO o Al_2O_3) para distribuir el óxido tipo perovskita, es una de las alternativas más eficientes para disminuir el tamaño de partícula y dificultar su aglomeración.

Para llevar a cabo este mecanismo de síntesis, los precursores han de ser sales solubles que puedan ser disueltos y posteriormente ser impregnados homogéneamente sobre el soporte. De forma complementaria, la superficie del soporte ha de ser inerte al contacto con los precursores. Durante la etapa de homogenización, puede añadirse un acomplejante orgánico que actúe como director de estructura (ácido cítrico), que garantice una mejor dispersión de los iones metálicos, así como un acabado más fino de los mismos, facilitando la formación de perovskitas con una adecuada superficie específica.

Como ventaja común de todos los métodos de impregnación, la carga de perovskita se puede controlar satisfactoriamente calculando la masa necesaria de cada uno de los precursores. Adicionalmente, se reduce la temperatura de formación de la perovskita y se alteran sus propiedades fisicoquímicas por la interacción con el soporte, derivando habitualmente en una mejor accesibilidad de la fase activa y una promoción de las propiedades catalíticas. Su principal desventaja, es la limitación de la introducción de la fase activa en el interior de los poros del soporte, lo cual dificulta una adecuada dispersión de la perovskita. Consecuentemente, la relación entre fase activa e inactiva puede resultar baja e ineficiente en catálisis.

El soporte comercial más empleado es la alúmina, debido a su excelente actividad térmica y su amplio espectro de propiedades físicas y catalíticas (área específica entre $0,5$ y $600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, amplia distribución de poros y diferentes niveles de acidez superficial). La más utilizada es la γ -alúmina, debido a su elevada superficie específica, $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, estabilidad térmica hasta 1173 K y buena capacidad para formar extruidos mecánicamente estables. Estas propiedades, junto con su baja reactividad frente a los óxidos tipo perovskita, la hacen un soporte excelente para numerosos procesos de la catálisis heterogénea.

1.3.3. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la eliminación de NO_x

Como se ha mencionado en apartados anteriores, la oxidación de NO a NO_2 es una etapa crítica previa del proceso NSR, puesto que el almacenamiento de NO_x se verá favorecido por una mayor concentración de NO_2 . Los catalizadores NSR modelo, requieren altos contenidos de Pt para lograr altas conversiones de NO a NO_2 . Este hecho, limita la total implementación de este sistema catalítico por ser un metal noble de alto coste, limitadas reservas y baja estabilidad térmica. Estos motivos son los que han impulsado la búsqueda de nuevas formulaciones catalíticas, alternativas a las basadas en Pt a lo largo de los últimos años. Una de las alternativas más prometedoras son las formulaciones perovskíticas.

Estudios previos realizados por el grupo TQSA, se centraron en analizar y comparar la influencia de las condiciones de síntesis (pH, relación ácido cítrico/nitratos, protocolo de calcinación, etc) y de la sustitución parcial del catión A (La) por Sr sobre la actividad en la oxidación de NO a NO_2 de perovskitas de LaCoO_3 y LaMnO_3 (Onrubia y cols., 2017). Se observó cómo las condiciones de síntesis tenían gran influencia sobre las propiedades físico-

químicas y la capacidad oxidante de estas formulaciones. En este sentido, se propuso una relación de ácido cítrico/nitratos de 1,1, un pH de 6 para las perovskitas de Mn y de 8 para la de Co y unas temperaturas de calcinación de 600-650 °C en flujo de 5% O₂/He.

Adicionalmente, se observó cómo el dopaje con Sr mejoraba las propiedades texturales y estructurales de las perovskitas, lo que se traducía en un aumento de la movilidad de oxígeno y de su intercambio con el medio. Finalmente, esto resultaba en una mejora de la capacidad de oxidación y de almacenamiento de NO_x. Se propusieron como dopajes óptimos los del 10% y 30% para las perovskitas de Mn (La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃) y Co (La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃) respectivamente (Onrubia y cols., 2017).

Sin embargo, tras estos avances se observó que las propiedades texturales de las perovskitas desarrolladas hasta ese punto aún eran insuficientes para un adecuado almacenamiento de los NO_x durante el ciclo oxidante. Por ello, en un estudio más reciente se analizaron la impregnación sobre Al₂O₃ y la síntesis de perovskitas mesoporosas por nanocasting con SBA-15 como alternativas de mejora. En este sentido, se observó cómo la síntesis de perovskitas soportadas con una carga óptima del 30% en peso sobre Al₂O₃, mejoraba significativamente la actividad catalítica en el proceso NSR. Por ello, se ha seleccionado este método de preparación como punto de partida en este TFG.

Las formulaciones desarrolladas hasta ese punto proporcionan valores de capacidad oxidante y/o almacenamiento similares o incluso superiores a los obtenidos para la formulación modelo 1,5% Pt-15% BaO/Al₂O₃. Sin embargo, poseen una función reductora inferior a la mostrada por los catalizadores basados en Pt. Por ello, en una etapa más avanzada se propuso la incorporación de Pd como una alternativa de mejora de la capacidad reductora.

El Pd (un 70% más barato que el Pt) habitualmente proporciona una adecuada actividad en la oxidación de HC y CO, mejora la capacidad de almacenamiento a bajas temperaturas (Su y cols., 2007), la resistencia térmica, al envenenamiento con S y al taponamiento de sus centros con alimentaciones complejas. De este modo, la incorporación de pequeñas cantidades de Pd en las formulaciones perovskíticas surge como una alternativa prometedora para mejorar la reducción de los NO_x hacia N₂ (Li y cols., 2013) y (Say y cols., 2014). En este sentido, dos son las alternativas de síntesis propuestas para la incorporación de Pd: i) dopaje con paladio en sustitución parcial del catión B (Sartitpi y cols., 2008), ii) impregnación del metal noble sobre la propia perovskita previamente soportada sobre la Al₂O₃ (Dacquin y cols., 2008).

Tras finalizar el estudio, se propuso la impregnación del Pd como el método de incorporación más adecuado para maximizar la reducción de los NO_x mediante el proceso NSR. Este hecho fue asignado a una mejor distribución y accesibilidad de este compuesto, lo que a su vez posibilita un mayor efecto sinérgico con la formulación perovskítica. Adicionalmente, se propuso un contenido del 1-1,5% en Pd como el más adecuado para el proceso, mostrando la formulación final propuesta (1,5% Pd-30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/Al₂O₃) actividades catalíticas similares al catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% BaO/Al₂O₃).

Sin embargo, hasta la fecha no se ha analizado la influencia del tipo de perovskita sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR de las formulaciones completas desarrolladas hasta la fecha, basadas en un 30% de perovskita soportada sobre Al₂O₃, con un 1,5% en Pd incorporado por impregnación sobre estos. Por ello, en el presente estudio se han desarrollado catalizadores variando el tipo de perovskita, partiendo de las formulaciones que mejores conversiones de NO a NO₂ y almacenamiento de NO_x mostraban en estudios previos (La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃ y La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃).

Adicionalmente, tomando como referencia el efecto promotor observado del dopaje con Sr para ambos cationes (Co o Mn) y en base a las adecuadas propiedades del Ba como elemento dopante en las perovskitas y compuesto de almacenamiento en los catalizadores NSR, se ha propuesto el dopaje con Ba como una alternativa para la obtención de formulaciones perovskíticas con una actividad catalítica similar o superior a las dopadas con Sr.

Para ello, en una primera etapa se han desarrollado formulaciones másicas con diferentes dopajes en Ba, con el objetivo de analizar el efecto de la incorporación de contenidos crecientes en este compuesto sobre la formulación más activa (LaCoO_3). Finalmente, a partir del catalizador propuesto, se desarrollarán formulaciones perovskíticas completas a comparar con las basadas en Sr propuestas hasta la fecha, para así poder analizar la influencia del tipo de perovskita sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR.

2. OBJETIVOS

La principal problemática derivada de los vehículos diésel, es el control de las emisiones NO_x debido a las condiciones de operación netamente oxidantes. Actualmente, una de las tecnologías más prometedoras desarrolladas para el control de emisiones de NO_x en vehículos ligeros, es la conocida como NSR (*NO_x Storage and Reduction*). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes para su total implementación, son las altas cargas de metales nobles (habitualmente Pt) necesarias para conseguir una adecuada oxidación de NO a NO_2 , la cual es considerada como etapa crítica previa para el almacenamiento de NO_x . La razón principal es el elevado coste, limitadas reservas y baja estabilidad térmica de este compuesto.

Una alternativa a estos catalizadores, son las perovskitas (ABO_3) por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno, adecuada oxidación de NO y elevada resistencia térmica. En estudios previos se establecieron las condiciones de síntesis de y el dopaje en Sr óptimo para perovskitas de Co ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$) o Mn ($\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$). Posteriormente, se propuso la impregnación de un 30% de perovskita sobre Al_2O_3 como una alternativa para la mejora de las propiedades texturales y como consecuencia, de la capacidad de almacenamiento de NO_x . Finalmente, mediante la impregnación de un 1,5% Pd (1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) se obtuvieron actividades catalíticas en la reducción de NO_x a N_2 similares a las del catalizador modelo.

Sin embargo, hasta este punto no se ha analizado la influencia del tipo de perovskítica sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR, para la formulación completa desarrollada hasta la fecha. Con los antecedentes y motivaciones anteriormente expresados, surge como objetivo fundamental de este TFG la preparación, caracterización y evaluación del comportamiento NSR de formulaciones basadas en un 30% de diferentes formulaciones perovskíticas, soportadas sobre alúmina, con un 1,5% en Pd.

Como consecuencia de dicho objetivo fundamental surgen los siguientes objetivos concretos:

- Estudiar la influencia de la sustitución parcial de La^{+3} por Ba^{+2} sobre las propiedades físico-químicas y la actividad en la oxidación de NO a NO_2 , así como el almacenamiento y reducción de NO_x de la perovskita másica de Co (LaCoO_3). El objetivo final, es proponer un dopaje en Ba que proporcione un mejor compromiso entre las propiedades físico-químicas y el comportamiento catalítico.
- A partir de la formulación óptima obtenida en el anterior apartado, se analiza la influencia del tipo de formulación perovskítica empleada sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR, en términos de oxidación de NO a NO_2 y posterior almacenamiento de NO_x . Para ello, se ha mantenido la carga de perovskita (30%) y de Pd (1,5%) en todos los casos, variando la formulación perovskítica entre la propuesta en el anterior apartado y las establecidas en estudios previos ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$).
- Comparar los resultados de actividad obtenidos para la formulación óptima propuesta, con los observados para el catalizador modelo desarrollado hasta la fecha (1,5% Pt-15% $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$), con el objetivo de analizar la viabilidad de las formulaciones basadas en perovskita y las posibles áreas de mejora del comportamiento catalítico.

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 utilizados. 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 ha estudiado el comportamiento catalítico en el proceso NSR.

3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Materiales utilizados para la preparación de las perovskitas:

- Los precursores utilizados han sido el nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 99%, el nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 98%, nitrato de manganeso tetrahidratado ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 98,5% de la casa *Merck*, el nitrato de estroncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) con una pureza del 99% y el nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) con una pureza del 99% de la casa *Sigma-Aldrich*. Como precursor del Pd, nitrato de tetraminpaladio (II) ($(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) con una pureza del 99,9% de la casa *Alfa Aesar*. La elección en forma de nitratos es debida a su buen comportamiento como 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 una buena homogenización (Yarbay y cols., 2011).
- Se ha seleccionado como agente acomplejante, combustible y dispersante de los óxidos metálicos el ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 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 homogeneidad de los diferentes compuestos en superficie.
- La alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) empleada como soporte para la dispersión de la perovskita, ha sido suministrada por la casa *Saint Gabain* de nombre comercial SA6173 en forma de pellets de 3 mm. Según las especificaciones del proveedor, tiene una superficie BET de $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y un diámetro de poro de 67 \AA .
- Para ajustar el pH de la disolución inicial, se emplea una base fuerte (disolución amoniacal, 28-30%) de la casa *Sigma Aldrich*.
- Los gases utilizados a lo largo de la preparación, técnicas de caracterización y ensayos de reacción han sido los siguientes:
 - Durante la etapa de calcinación para la preparación de los catalizadores se utiliza un flujo de O_2 y He provenientes de botellas calibradas en 5% O_2/He de la casa *Praxair*.

- Los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido H₂, N₂ y He del 99,999% y provenientes de botellas calibradas de 5% O₂/He y 5% H₂/Ar, todas ellas suministradas por la casa *Praxair*.
- Los gases empleados para los ensayos de reacción, han sido Ar del 99,8% y una mezcla del 10% de NO en Ar suministrados por *Air Liquide* e H₂ del 99,99% y O₂ del 99,99% de pureza suministrado por *Praxair*.

3.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método de preparación de la perovskita, es la fase de mayor importancia y donde más precisión y cuidado se debe tener para lograr un adecuado comportamiento del catalizador en polvo. Para la preparación de las perovskitas como se ha mencionado anteriormente, se ha optado por el método del ácido cítrico por su relativa sencillez, rapidez, economía y productividad por encima de otros métodos. Como agente acomplejante, se emplea el ácido cítrico en una relación molar 1,1 respecto al total de los nitratos metálicos. Esta relación fue fijada en estudios anteriores por ser la que proporcionaba una distribución más homogénea de los componentes y una estructura más porosa.

Como las perovskitas deseadas son estequiométricas, se calcula la cantidad necesaria de los precursores de los cationes metálicos A, A', B y B'. Para ello, inicialmente se pesa la cantidad requerida de los precursores de los elementos del óxido de perovskita, conociendo la relación molar deseada de La y Ba o Sr como cationes A y Co o Mn como catión B.

Los precursores se disuelven por separado en una pequeña cantidad de agua destilada y se añaden a un vaso de precipitados colocado en una placa magnética con fuerte agitación (300 rpm) durante 30 minutos para garantizar una buena homogenización de los mismos. En primer lugar, se añade el precursor de La, a continuación el de Ba o Sr, posteriormente el de Co o Mn, con intervalos de 10 minutos para asegurar una correcta disolución de las distintas sales.

A continuación, 30 minutos después de añadir el último precursor, se pesa la cantidad necesaria de ácido cítrico para conseguir la relación citrato/nitrato que asegura un acomplejamiento de la estructura con una mayor promoción de las propiedades texturales, como se ha mencionado anteriormente (CA/N=1,1). De igual manera que con los precursores metálicos, se disuelve en una pequeña cantidad de agua destilada y se añade a la disolución junto al resto de sales disueltas, enjuagando el vaso para minimizar pérdidas del producto pesado. Seguidamente, se añade la cantidad de agua destilada necesaria para ajustar el valor de la molaridad de la disolución, establecido en los cálculos estequiométricos. En el caso de las muestras máxicas, el valor de concentración establecido es 0,475 mol/L y para las muestras soportadas 0,95 mol/L. Posteriormente, la disolución resultante se deja otros 30 minutos con fuerte agitación.

El siguiente paso consiste en ajustar la disolución hasta un valor de pH 8 en el caso de las formulaciones de Co y un valor de pH 6 en las de Mn, mediante la adición, gota a gota y manteniendo siempre la agitación de la disolución, de una disolución amoniacal al 25%. Una vez alcanzado el valor de pH deseado, se deja homogeneizar la disolución durante 1 hora.

Transcurrido el tiempo de homogenización de la disolución, para las muestras máxicas preparadas a partir de sustituciones crecientes de La por Ba se procede con la evaporación lenta de la disolución hasta la obtención de un gel viscoso. En cambio, para las muestras

soportadas, se lleva a cabo la impregnación húmeda del soporte mesoporoso $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Previamente, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ha sido sometida a un tratamiento de molienda mecánica y tamizado hasta tamaños de partícula menores a 300 μm y a una calcinación de a 700 °C (4h) para su estabilización térmica, sin penalizar sus propiedades texturales

Para realizar la impregnación húmeda del soporte se ha seguido el procedimiento que consta de las siguientes etapas:

- En primer lugar, se pesa el contenido de alúmina necesaria para cada preparación.
- Posteriormente, se comienza con el proceso de impregnación húmeda en un rotavapor modelo *B-480* de la casa *Büchi*.
- A continuación, se procede a la evaporación lenta del agua de la disolución hasta la obtención de un gel viscoso, el cual se seca en estufa a 120 °C durante toda la noche, para eliminar la humedad residual.

Por otro lado, para obtener la estructura cristalina tipo perovskita y descomponer el agente acomplejante, los nitratos de los precursores y el amoníaco, hay que someter la mezcla a una calcinación a alta temperatura. Para ello, se emplea un horno tubular horizontal con un flujo de 5% O_2/He de 400 mL/min, para mitigar la formación de impurezas y la agregación de partículas (Xian y cols., 2010). La calcinación se lleva a cabo a una temperatura de 650 °C durante 4 h (rampa 2,75 °C/min), tanto para las muestras másicas como para las soportadas. Destacar, que todas las condiciones de preparación fueron fijadas en un estudio previo por ser las que mejor optimizaban las propiedades físico-químicas y el comportamiento catalítico de estas formulaciones.

La muestra obtenida tras el protocolo de calcinación, es un polvo negro que ha sido posteriormente molido y tamizado hasta tamaños de grano entre 300 y 500 μm para evitar grandes pérdidas de carga en el lecho catalítico.

Finalmente, el Pd es incorporado sobre las perovskitas soportadas por impregnación húmeda. Para ello, se coloca en el balón del rotavapor la masa de perovskita/alúmina deseada y se le añade la cantidad de precursor de Pd deseada. A continuación, se deja homogenizar la mezcla durante 30 minutos y se procede a la evaporación lenta de la disolución. Por último, se realiza una calcinación en aire estático a 500 °C durante 4 h (rampa 1°C/min) para obtener el anclaje adecuado de las partículas de Pd sobre la estructura de la perovskita/alúmina.

3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DEL CATALIZADOR

A lo largo de este apartado se describen las principales técnicas empleadas para la caracterización del catalizador, así como los equipos empleados para ello. A través de técnicas como la difracción de rayos X (DRX), quimisorción de H_2 , adsorción/desorción de N_2 , reducción a temperatura controlada por hidrógeno (TPR- H_2) y desorción de oxígeno a temperatura controlada (TPD- O_2), se obtiene información sobre las propiedades físico-químicas más relevantes de los catalizadores.

3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

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).

La difracción de Rayos X se usa desde 1912 como una técnica analítica para identificar no solo cualitativa sino también cuantitativamente, los compuestos constituyentes de una sustancia. 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:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (14)$$

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 las muestras en polvo, ya que la dispersión de las partículas dispuestas al azar permite que todas las posibles orientaciones queden representadas en la superficie. La muestra en polvo por tanto va girando, con lo que el ángulo de incidencia también lo hace y a su vez el detector realiza un barrido girando un ángulo 2θ . Como consecuencia, se crean una serie de máximos correspondientes a los rayos X difractados, originándose un espectro llamado difractograma.

3.3.1.1. Equipo y procedimiento experimental

El equipo empleado para medir la estructura cristalina del catalizador ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con un 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 procedimiento experimental para el tratamiento de las muestras es el siguiente:

- En primer lugar, se debe homogenizar la granulometría de una parte representativa de la muestra mediante una molienda manual.
- Posteriormente, la muestra ha sido llevada en un portamuestras a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco. Las condiciones de operación a las que se somete la muestra son:
 - 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, se recogen los resultados de los difractogramas característicos de los compuestos presentes en cada una de las muestras.

Para el análisis del tamaño de cristal de las perovskitas sintetizadas, se emplea la ecuación de Scherrer, la cual proporciona la dimensión media del cristal en la dirección perpendicular al plano de reflexión. Cabe destacar que esta ecuación se emplea para tamaños de cristal inferiores a 10000 Å.

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

donde:

d_c : tamaño medio del cristal (Å)

K : factor de forma

λ : longitud de onda de la radiación X utilizada (1,5418 Å 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:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2 \quad (\text{Según Warren}) \quad (16)$$

$$\beta = \beta_{obs} - \beta_{ins} \quad (\text{Según Scherrer}) \quad (17)$$

donde:

β_{obs} : anchura observada experimental (Å)

β_{ins} : anchura instrumental (Å)

Por último, 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.

3.3.2. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases conocida también como fisisorción, es el método más común para la obtención de las propiedades texturales de los catalizadores. Esta técnica concretamente, proporciona información explícita sobre la superficie específica del catalizador o de cualquier sólido poroso, así como el tamaño y volumen específico de los poros.

La fisisorción se basa en el principio de los sólidos que presentan fuerzas a escala molecular en la superficie exterior, lo cual genera fuerzas de atracción con respecto a moléculas gaseosas (adsorbato), formándose fuerzas de Van de Waals entre las mismas. Durante este proceso, se tiende a formar una monocapa de moléculas de adsorbato sobre la superficie del sólido, que depende de la cantidad de moléculas en la monocapa y del tamaño de la molécula de adsorbato, siendo el adsorbato más empleado el N₂ con un valor medio de sección transversal de 0,162 nm², el cual opera en ensayos isotermos a su temperatura normal de ebullición (-196 °C) (De la Torre, 2015).

Para la obtención del volumen necesario de adsorbato, para el recubrimiento de toda la superficie del sólido en forma de monocapa y como consecuencia de la superficie accesible del catalizador, se realizan las isotermas de adsorción. Estas isotermas son una representación

del volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, en función de la presión relativa del gas a adsorber. En función de las características de dicho sólido, Brunauer, Emmett, y Teller propusieron cinco modelos diferentes de isoterma, a los que posteriormente, Sing añadió un último modelo.

Para la caracterización de los catalizadores, surgen cuatro modelos típicos de isoterma, a partir de las seis mostradas en la Figura 2, las cuales se han clasificado a continuación según el tamaño de poro de forma decreciente:

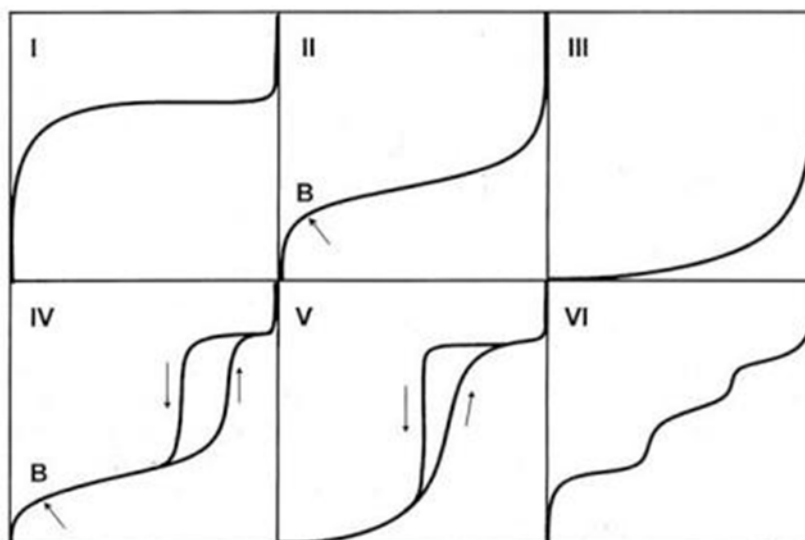


Figura 2. Representación de las 6 isoterma más comunes según la IUPAC, donde el eje X representa la presión relativa (P/P_0) y el eje Y la cantidad adsorbida.

- *Isoterma tipo II*: es característica de sólidos macroporosos o no porosos con un tamaño de poro > 50 nm, cuyo interés en la catálisis es prácticamente despreciable.
- *Isoterma tipo IV*: corresponde a sólidos mesoporosos con tamaño de poro entre 2 y 50 nm, estando la alúmina empleada a lo largo de este proyecto dentro de este grupo.
- *Isoterma tipo I*: correspondiente a sólidos microporosos, con tamaño de poro menor a 2 nm.
- *Isoterma tipo VI*: corresponde a los sólidos ultramicroporosos con tamaño de poro regular.

Para el cálculo del área superficial se emplea el ajuste que representa la ecuación de BET (Brunauer y cols., 1938), cuya forma linealizada y simplificada viene representada por la siguiente ecuación:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C C_0} P \quad (18)$$

donde:

V_{ads} : volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

P : presión (KPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (KPa).

C : parámetro función de las entalpias 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:

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_m \quad (19)$$

donde:

S_{BET} : superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

V_{mol} : volumen molar del adsorbato ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

V_m : volumen del gas adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

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

N_A : número de Avogadro.

m : masa de la muestra (g).

Por otro lado, cuando se produce la adsorción del gas (isoterma de adsorción) a una temperatura y presión relativa específicas, no es la misma que la cantidad desorbida (isoterma de desorción) a la misma presión y temperatura. Esto se conoce como el fenómeno de la histéresis, el cual ofrece una idea de la microporosidad de la muestra del sólido. Cuanto menor sea la histéresis o lo que es lo mismo, cuanto menor sea el área comprendida entre las dos curvas, mayor será la microporosidad.

Para el cálculo del volumen de poros, V_p , y de la distribución del tamaño medio de poro para el caso de los sólidos mesoporosos, uno de los métodos más utilizados es el propuesto por Barrer, Joyner y Halenda, conocido como el método BJH y se basa en la siguiente ecuación:

$$r_p = \frac{2\Psi V_{ads} \cos(\nu)}{RT \ln \frac{P}{P_0}} 10^3 + e \quad (20)$$

donde:

r_p : radio de poro (nm).

T : temperatura (K).

R : constante de los gases ideales ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).

e : espesor de la capa adsorbida (nm).

Ψ : la tensión superficial del adsorbato (nm).

ν : ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.

3.3.2.1. Equipo y protocolo

Para la medición experimental de la superficie específica de las muestras de catalizador, se ha empleado el equipo *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 m², por lo que la masa de muestra adecuada a analizar se debe estimar consultando datos de superficie específica de la bibliografía. En el caso de las perovskitas soportadas sobre alúmina y siguiendo las referencias bibliográficas consultadas, se preparan muestras con una masa de 0,3 g. Mientras que en el caso de las perovskitas másicas debe ser entre 1-1,2 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.

Para obtener una medida correcta de la superficie BET y el tamaño de poro de las muestras, es necesario seguir el protocolo que se muestra a continuación:

- En primer lugar, se debe limpiar el reactor de cuarzo con abundante acetona en ultrasonidos y seguidamente secarlo en la estufa. Una vez limpio y seco, se procede al pesaje de la muestra correspondiente.
- Desgasificación de la muestra a vacío (<1 Pa) a 300 °C durante 8 horas, con el objetivo de eliminar la humedad, el aire y las posibles impurezas.
- Una vez desgasificada la muestra, se vuelve a pesar la muestra para medir la pérdida de masa.
- A continuación, 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, para que el reactor se mantenga a la temperatura deseada, se coloca el recipiente isoterma con nitrógeno líquido en el elevador y se inicia 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.

3.3.3. Adsorción química de gases

En el presente Trabajo Fin de Grado se ha trabajado con metales soportados sobre óxidos, con lo que este procedimiento es de gran utilidad para determinar la relación entre átomos superficiales metálicos (N_s) y los totales que hay en el catalizador (N_{TOT}), ya que solamente los primeros intervienen en la reacción. El parámetro que nos da la reacción correspondiente es la dispersión metálica (D).

Las características fundamentales de este procedimiento son la alta interacción energética entre gas-metal, la elevada especificidad de la quimisorción y la difícil reversibilidad del proceso (Lemaitre, Menon & Delannay, 1984).

El procedimiento consiste en ir añadiendo un gas que se adsorba de forma selectiva (pudiéndose llegar a formar incluso una disociación en átomos del gas adsorbido) sobre la muestra, de manera que la presión aumente progresivamente de forma isoterma. El proceso

finaliza cuando se forma una monocapa de molécula sobre la superficie de la muestra, pero en las condiciones de análisis no volumétrico ocurre que también hay una adsorción no selectiva (fisisorción), con lo que la isoterma obtenida corresponde al proceso conjunto de quimisorción y fisisorción. Para obtener exclusivamente la cantidad quimisorbida, el proceso va seguido de una evacuación a vacío, con lo que se retira lo fisisorbido originándose su isoterma correspondiente, siendo la diferencia entre ambas isotermas, exclusivamente lo quimisorbido.

Para la obtención de la dispersión metálica se sigue el siguiente procedimiento:

- En primer lugar, se procede a calcular el número de átomos superficiales del catalizador (N_S):

$$N_S = \frac{V_m N_A X}{V_{mol}} \quad (21)$$

Donde:

X : es la relación del número de átomos de gas adsorbidos por átomo de metal accesible.

N_A : es el número de Avogadro.

V_m : es el volumen molar de gas ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).

V_{mol} : volumen molar de gas.

- Posteriormente, con la siguiente expresión se puede determinar la dispersión metálica y de ahí el número de átomos metálicos totales:

$$D = \frac{N_S}{(GN_A)/M_m} = \frac{N_S}{N_{TOT}} \quad (22)$$

Donde:

G : es el contenido metálico del catalizador ($\text{g}_{\text{metal}} \text{g}^{-1}$).

M_m : es la masa molecular del metal.

N_{TOT} : es el número de átomos metálicos por gramo de catalizador.

A la hora de realizar los ensayos de quimisorción, el gas más empleado es el hidrógeno, que como ventajas presenta su escasa adsorción sobre el soporte, así como, la escasa fisisorción sobre el metal.

3.3.3.1. Equipo y protocolo

Para la obtención de la dispersión de la fase metálica (Pd) se ha empleado la técnica de quimisorción estática de hidrógeno, evaluándose el volumen adsorbido del mismo.

El equipo empleado para ello es el modelo *ASAP 2020C* de la casa *Micromeritics*, con su accesorio *Chemisorption Controller*, que permite realizar la quimisorción en las condiciones necesarias, así como, permite realizar el pretratamiento necesario a la misma. Siendo el conjunto de etapas por las que pasa el protocolo de actuación las mostradas a continuación:

- Desgasificación de la muestra a vacío ($<1 \text{ Pa}$) inicialmente a T^a ambiente, posteriormente a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ (durante 60 min) y a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ (durante 480 min) para favorecer

la vibración de las moléculas no deseadas y así su desprendimiento. Por último, se enfría de nuevo a 110 °C (durante 30 min).

- Reducción de la muestra por adición de un flujo de hidrógeno a 110 °C durante 30 min y finalmente a 350 °C durante 120 min, para que así el hidrógeno consumido durante la quimisorción sea únicamente debido a este proceso.
- Desgasificación a vacío, para así quitar el posible hidrógeno adsorbido a 350 °C durante 90 min y posteriormente a 110 °C durante 30 min.
- Una vez realizadas todas las etapas de pretratamiento, se realiza un enfriamiento hasta la temperatura de quimisorción (30 °C) y una vez alcanzada, se introduce un flujo de H₂ de manera isoterma, construyéndose así la isoterma de quimisorción + fisisorción.
- Finalmente, se realiza una evacuación, realizándose así la isoterma de fisisorción (siendo la diferencia entre ambas lo quimisorbido).

3.3.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H₂)

Esta técnica se basa en la detección de distintas especies reducibles que pueden originarse tras el tratamiento de una muestra con un agente reductor. Como consecuencia, tras el tratamiento de la muestra se obtiene información acerca del número y naturaleza de especies reducibles presentes en la misma, tanto cualitativa como cuantitativamente. Además, se puede obtener información acerca del estado de oxidación en el que se encuentran los óxidos en el catalizador, lo cual sirve para conocer la actividad de muchos catalizadores, ya que ésta depende del estado de oxidación en el que se presenten los óxidos.

3.3.4.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para evaluar la reducibilidad de las diferentes especies de los óxidos de perovskita ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo emplea hidrógeno como agente reductor, además de otros gases para el pretratamiento de la muestra. Dispone de un reactor de lecho fijo en forma de U donde se deposita la muestra, junto a un detector de la conductividad térmica.

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

- El primer paso consta de 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. Tras este tratamiento, la muestra queda completamente oxidada y libre de posibles impurezas.
- La siguiente etapa consiste en enfriar 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 lo que se conoce como trampa o papilla, que se trata de

una mezcla de N₂ líquido y alcohol isopropílico, hasta que la mezcla alcance una textura como la del 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 los 950 °C.

3.3.5. Desorción de O₂ a temperatura programada (TPD-O₂)

Esta técnica permite determinar las diferentes especies de oxígeno presentes en los catalizadores, haciendo especial hincapié en la cantidad de vacantes de O₂ que se generan a partir de la introducción del Ba en la estructura de la perovskita, para el caso de las muestras másicas. La sustitución de Ba⁺² por La⁺³ genera una descompensación de la carga neta de la perovskita y por este motivo, el comportamiento de la perovskita para compensar ese déficit de carga puede ser la generación de vacantes de O₂ en la estructura o la oxidación de algún elemento de la estructura (Co, Mn). Ambos comportamientos se pueden apreciar mediante un análisis TPD-O₂.

3.3.5.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir las diferentes especies de oxígeno desorbidas, ha sido el *Autochem II* de la casa *Micromeritics*. El protocolo empleado para medir la generación de vacantes de O₂ de las muestras es el siguiente:

- El primer paso consta de una etapa de limpieza del catalizador. Durante la misma, pasa una corriente de 5% O₂/He de 50 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. Tras este tratamiento, la muestra queda completamente oxidada y libre de posibles impurezas.
- La siguiente etapa consiste en enfriar hasta una temperatura de 50 °C con la misma corriente de 5% O₂/He de 30 cm³ min⁻¹.
- 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 lo que se conoce como trampa o papilla, que se trata de una mezcla de N₂ líquido y alcohol isopropílico, hasta que la mezcla alcance una textura como la del hielo roto.
- Finalmente, se pasa el flujo de 50 mL min⁻¹ de He por la muestra a la vez que hay una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta los 900 °C.

3.3.6. Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES)

El análisis químico de una muestra comprende la determinación cuantitativa de los elementos que la constituyen, tanto si se encuentran a nivel mayoritario, como minoritario o en trazas. Actualmente, la mayoría de los análisis químicos para determinar los elementos constituyentes de una muestra, se abordan por espectroscopía de absorción o emisión atómica, fluorescencia de rayos X o técnicas electroquímicas, técnicas cuya señal es proporcional a la concentración atómica y permiten elaborar las correspondientes curvas de calibración.

La espectroscopía de emisión atómica estudia la emisión de radiación por átomos o iones libres en estado excitado. La longitud de onda de la radiación emitida es específica para cada elemento, lo que permite la identificación de cada uno de ellos. Por otra parte, la intensidad de la radiación a esa longitud de onda característica, es proporcional a la cantidad del elemento que se encuentra presente en la muestra.

La técnica de emisión atómica se basa en la generación de radiación por parte de los átomos presentes en un material que es sometido a una serie de procesos consecutivos de disolución, nebulización y ruptura de enlaces para obtener átomos en estado de excitación. Cuando un átomo excitado vuelve de forma espontánea a su estado fundamental, emite una radiación. Estas radiaciones pueden cuantificarse y para ello, es necesario disponer del elemento en forma de átomo en su estado excitado, lo que se consigue efectuando un aporte energético mediante una llama, un horno de grafito, plasma, etc. El plasma es un estado de la materia compuesto por una mezcla de partículas neutras (átomos y moléculas) y una fracción significativa de partículas cargadas (iones y electrones), siendo estas últimas las responsables de las propiedades particulares del plasma. Un plasma es, por tanto, un gas altamente ionizado, aunque globalmente neutro, que emite radiación. El gas empleado generalmente para formar plasma es argón, por ser un gas monoatómico que proporciona un espectro de emisión muy simple, por su escasa reactividad y su elevada energía de ionización.

3.3.6.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado en los análisis es el modelo *ARL FISIONS 3410+*, que utiliza Ar para generar el plasma. De todas las posibles líneas a diferentes longitudes de onda, se seleccionan aquellas que originan una intensidad relativa con respecto al background de 10 para una concentración de 10 ppm.

El resultado del análisis de un material mediante espectroscopía de emisión atómica, depende considerablemente de la preparación de la muestra. Las determinaciones sólo serán posibles si los elementos a medir se encuentran en disolución o en forma adecuada para ser transportados al plasma, donde se romperían los enlaces quedando como átomos libres. Por lo tanto, las diferentes muestras sólidas se han disgregado en un medio ácido y con la aplicación de calor.

El procedimiento de disgregación ha consistido en añadir el ácido, concretamente 6 mL de HCl al 37% y 2 mL de HNO₃ al 65%, a la cantidad de muestra necesaria en un tubo de teflón para obtener una concentración que esté aproximadamente en el centro del intervalo lineal de absorbancia y concentración para cada metal. Seguidamente, se colocan los tubos en el carrusel de microondas *MARS 5 VERSION 194A07* y se calientan hasta 120 °C. A continuación, se vierte el contenido de los tubos en matraces de teflón y se le añaden dos gotas de HF al 48%. Se colocan los matraces que contienen las muestras con ácido sobre una placa calefactora a una temperatura de 230 °C durante 8 h para su disgregación total. Una vez disgregado el sólido, se procede a cuantificar el contenido metálico de la muestra. El análisis se ha llevado a cabo en los laboratorios del departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencia y Tecnología.

3.4. SISTEMA DE REACCIÓN

El estudio del comportamiento y la actividad de los catalizadores analizados en el presente TFG, se ha realizado en la bancada de reacción de control automatizado de las variables de proceso, presente en los laboratorios del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería Química, UPV-EHU, Leioa).

El equipo, que ha sido diseñado y constituido por el propio grupo de investigación, puede tratar un caudal máximo de 6000 mL min^{-1} y consta de 3 elementos principales:

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

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 del 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.

Es este trabajo fin de grado, la alimentación empleada en los ensayos de reacción NSR es de NO, O_2 y Ar para simular los periodos pobres y ricos que sucederían en el modelo real.

3.4.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción consiste en un reactor tubular de acero inoxidable con flujo de gases en sentido descendente. Los componentes principales del sistema son los siguientes:

- 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 ($D_{int}=35$ mm, $L=54$ 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, $D_{int}=15$ mm, $L =130$ mm). Este tubo de acero inoxidable se fija por la parte inferior del 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 en cada resistencia.

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 tres 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 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. El sistema presenta tres válvulas principales:

- La válvula de tres vías (V5), que permite la entrada de la muestra al analizador y es actuada por la electroválvula de tres 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 absorbancia con un espectrómetro FTIR, se debe obtener inicialmente la medida del fondo. 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 fondo, se obtiene la transmitancia a distintas frecuencias.

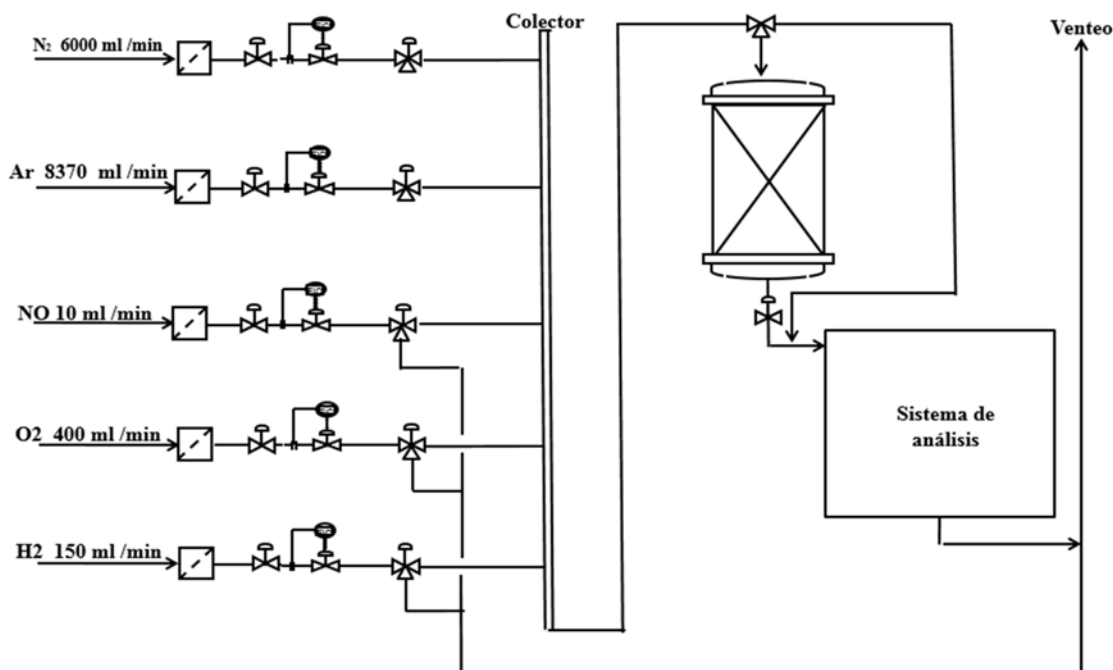


Figura 3. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

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. Consta de un sistema de toma de muestra, una fuente de iones, analizador de masas y detector.

Para que el analizador QMS proporcione datos precisos, debe generarse vacío con ayuda de bombas turbomoleculares. El objetivo es que 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 para el estudio del comportamiento catalítico 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 situado dentro del lecho catalítico. La temperatura de reacción se ha variado de $150\text{ }^\circ\text{C}$ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y se han tomado datos cada $50\text{ }^\circ\text{C}$.

Se han realizado dos tipos de experimentos: ensayos de oxidación de NO y ciclos NSR, alternando entre los periodos pobre (oxidante) y rico (reductor). De esta forma, es posible estudiar tanto la oxidación de NO como el almacenamiento de NO_x . La composición de los gases de entrada en el ciclo de almacenamiento ha sido de 500 ppm de NO, un 6% de O_2 y 3% de H_2 , utilizando Ar como gas de arrastre, mientras que en los ensayos de oxidación se opera con una alimentación continua de 500 ppm de NO, un 6% de O_2 y Ar como gas

portador. El caudal total se ha establecido en 1750 mL min^{-1} . Este caudal corresponde a una velocidad espacial de 120.000 h^{-1} para los catalizadores soportados, similar a las condiciones de operación reales. En el caso de las perovskitas másicas, como consecuencia de su mayor densidad, la velocidad espacial corresponde a un valor de 360.000 h^{-1} . Los gases han sido alimentados al reactor por controladores másicos y los perfiles de concentración detectados en el analizador infrarrojo a la salida, han sido registrados de forma continua.

En cada temperatura se ha dejado evolucionar al sistema hasta alcanzar el estado estacionario, hecho identificado por una repetición de dos ciclos sucesivos de almacenamiento y reducción en los ensayos NSR y por la señal constante de NO y NO_2 a la salida en los de oxidación.

Para evaluar la capacidad oxidante de las perovskitas de alta superficie preparadas, se ha determinado la conversión de NO a NO_2 mediante la siguiente ecuación:

$$X_{NO \rightarrow NO_2} (\%) = \frac{NO^{ent} - NO^{sal}}{NO^{ent}} \times 100 \quad (23)$$

La cantidad total de NO_x almacenada (NO_x^{alm}) durante el ciclo pobre se define como:

$$NO_x^{alm} (\mu\text{molNO}) = (NO^{ent})_p - (NO_x^{sal})_p \quad (24)$$

Los parámetros de las Ecuaciones 23 y 24 se calculan mediante la integración de las expresiones correspondientes de sus funciones con el tiempo:

$$(NO^{ent})_p = F_{NO}^{ent} t_p \quad (25)$$

$$(NO_x^{sal})_p = \int_0^{t_p} F_{NO_x}^{sal}(t) dt \quad (26)$$

$$(NO_2^{sal})_p = \int_0^{t_p} F_{NO_2}^{sal}(t) dt \quad (27)$$

La conversión de NO total durante los dos ciclos por lo tanto se define como:

$$X_{NO} (\%) = \frac{[\int_0^{t_p} [F_{NO}^{ent} - F_{NO}^{sal}](t) dt + F_{NO}^{ent} t_R] - \int_{t_p}^{t_p+t_R} F_{NO}^{sal}(t) dt}{F_{NO}^{ent} (t_p + t_R)} \times 100 \quad (28)$$

Siendo t_p y t_R los tiempos de los periodos pobre y rico respectivamente.

Por último, se definen las productividades de los compuestos nitrogenados formados durante las dos etapas: NO_2 , N_2O , NH_3 y N_2 . La productividad de cada compuesto se define como la cantidad total de cada uno de ellos detectada a la salida del reactor, con respecto a la cantidad de NO alimentada, excepto para el N_2 que se realiza por balance.

$$Y_{NO_2} (\%) = \frac{\int_0^{t_p+t_R} F_{NO_2}^{sal}(t) dt}{F_{NO}^{ent} (t_p + t_R)} \times 100 \quad (29)$$

$$Y_{N_2O}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} F_{N_2O}^{sal}(t) dt}{F_{NO}^{ent}(t_P+t_R)} \times 100 \quad (30)$$

$$Y_{NH_3}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} F_{NH_3}^{sal}(t) dt}{F_{NO}^{ent}(t_P+t_R)} \times 100 \quad (31)$$

$$Y_{N_2}(\%) = X_{NO} - Y_{NO_2} - Y_{N_2O} - Y_{NH_3} \quad (32)$$

4. RESULTADOS

Este apartado se divide en dos bloques principales. En un primer bloque, se estudia la influencia de la sustitución parcial de La^{+3} por Ba^{+2} en la perovskita LaCoO_3 . Para ello, se han preparado catalizadores con contenidos crecientes en bario (obteniéndose formulaciones del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$). A continuación, se han analizado las diferencias observadas de las propiedades físico-químicas y la oxidación de NO a NO_2 y almacenamiento de NO_x . El objetivo es proponer un dopaje en Ba que promueva la actividad catalítica en el proceso NSR.

En un segundo bloque, el estudio se ha centrado en analizar la influencia del tipo de formulación perovskítica sobre la actividad catalítica en el almacenamiento y reducción de NO_x . Para ello, partiendo de los resultados obtenidos en anteriores estudios en los que se estableció la impregnación de un 30% de perovskita del tipo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ sobre Al_2O_3 y la incorporación de un 1,5% en Pd por impregnación, como alternativas de mejora del comportamiento catalítico, se han comparado las formulaciones perovskíticas propuestas en el primer bloque, con los dopajes óptimos en Sr propuestos en estudios previos ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$) (Onrubia y cols., 2017). El objetivo de este bloque es proponer una formulación basada en perovskita, que maximice la eliminación de NO_x mediante la tecnología de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR).

Finalmente, se han comparado las formulaciones perovskíticas desarrolladas, con el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% Ba/ Al_2O_3), con el objetivo de analizar la viabilidad de las mismas como alternativa económica al catalizador base propuesto hasta la fecha.

4.1. INFLUENCIA DEL DOPAJE CON Ba EN PEROVSKITAS DEL TIPO $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ SOBRE LA OXIDACIÓN DE NO Y ALMACENAMIENTO DE NO_x .

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la incorporación de diferentes cargas de Ba^{+2} en sustitución parcial del La^{+3} , se han preparado 6 catalizadores másicos por el método del ácido cítrico, descrito en el apartado 3.2. De este modo, se han obtenido formulaciones del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (con $x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ y $0,5$).

A continuación, se ha realizado la caracterización de los catalizadores preparados mediante las diferentes técnicas descritas en la apartado 3.3, con el objetivo de observar las posibles diferencias en sus propiedades físico-químicas, derivadas del acomodamiento de contenidos crecientes en bario, en sustitución del lantano en la estructura cristalina tipo perovskita.

Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en forma granulada ($d_p=0,3-0,5$ mm) en el sistema de reacción descrito en el apartado 3.4, con el fin de establecer la carga de Ba que proporcione la mayor conversión de NO a NO_2 y almacenamiento y reducción de NO_x . A su vez, los resultados extraídos de los ensayos catalíticos, se relacionan con las diferencias observadas en las principales propiedades físico-químicas tras el proceso de caracterización.

4.1.1. Caracterización de los catalizadores preparados

4.1.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La primera técnica indispensable para la caracterización de las formulaciones perovskíticas sintetizadas es la difracción de Rayos X. Esta técnica, permite identificar la presencia de la

estructura cristalina deseada, su grado de cristalinidad, así como, la presencia de otras fases adicionales en forma de impurezas o segregaciones no deseadas.

En este sentido, La Figura 4 muestra los difractogramas correspondientes a las 5 formulaciones con cargas crecientes en Ba, junto con el obtenido para la muestra de partida (sin dopar). En el caso de la perovskita sin Ba (LaCoO_3), se aprecian picos intensos y estrechos identificados con círculos huecos (\circ) y situados en torno a $23,1^\circ$, $32,7^\circ$, $40,7^\circ$, $47,0^\circ$ y $58,9^\circ$ 2θ . Estos máximos de difracción, son característicos de una estructura cristalina tipo perovskita (LaCoO_3) con estructura romboédrica, de alto ordenamiento y baja porosidad. Para las muestras dopadas con cargas crecientes en Ba, se vuelven a identificar estos máximos de difracción con una disminución progresiva de la intensidad. Este fenómeno se asigna a la disminución de la cristalinidad de la estructura, como consecuencia del acomodamiento del Ba^{+2} en el interior de la misma, lo que se traduce en una distorsión de la estructura de partida y por tanto una disminución de su ordenamiento (Bhavani y cols., 2013). Estas afirmaciones se ven soportadas por el progresivo ensanchamiento y desplazamiento hacia menores ángulos 2θ del pico más intenso situado en torno a $32,7^\circ$ 2θ (Figura 5) (Nagabhushana y cols., 2005).

Sin embargo, para dopajes superiores al 10% se identifican picos adicionales, lo que indica la presencia de segregaciones no deseadas. Estas impurezas aparecen en forma de $\text{BaCoO}_{2,93}$ (ortorrómbico) con máximos de difracción en torno a $26,11^\circ$, $31,75^\circ$ y $41,5^\circ$ 2θ identificados con triángulos huecos (Δ) y/o BaCO_3 (ortorrómbico) con máximos de difracción en torno a $23,90^\circ$ y $24,29^\circ$ 2θ identificados con cuadrados rellenos (\blacksquare). La intensidad de los picos característicos correspondientes a estas segregaciones aumenta con el dopaje en Ba, lo que se

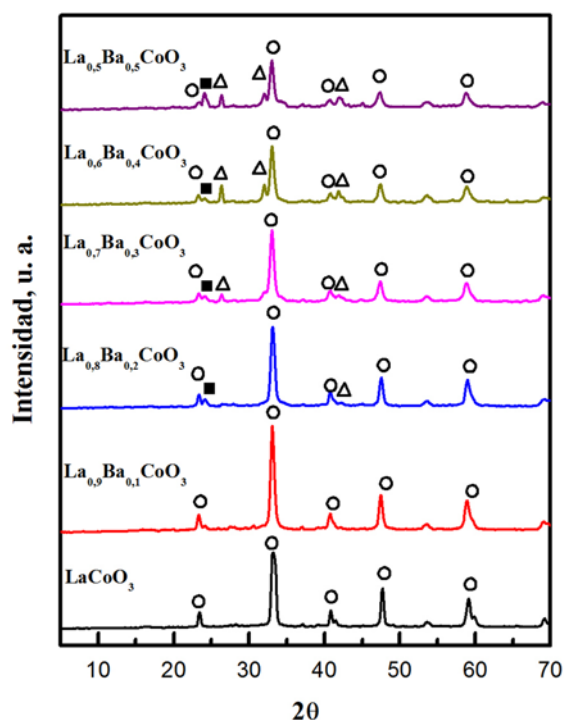


Figura 4. Difractogramas de rayos X para perovskitas másicas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (con $x=0-0,5$). Representando los triángulos huecos (Δ) los picos correspondientes a las impurezas de $\text{BaCoO}_{2,93}$ (ortorrómbico), los cuadrados rellenos (\blacksquare) los picos correspondientes a las impurezas de BaCO_3 (ortorrómbico) y los círculos huecos (\circ) los correspondientes a la perovskita másica (LaCoO_3).

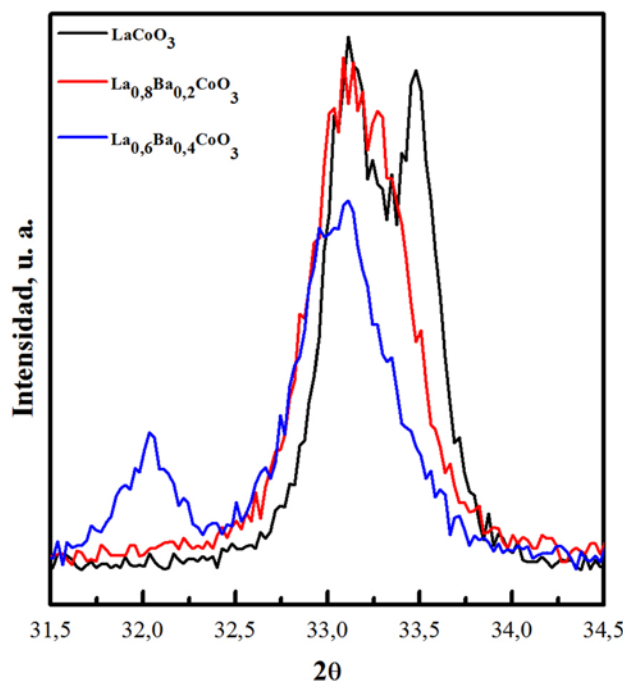


Figura 5. Aumento de la zona específica desde $31,5^\circ$ a $34,5^\circ$ 2θ de la Figura 4, para las muestras másicas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (con $x=0, 0,2$ y $0,4$).

asigna a un incremento en la proporción de estas especies, debido a que el Ba a partir de un cierto grado de sustitución no es capaz de acomodarse en el interior de la estructura, segregándose en la superficie.

4.1.1.2. Propiedades texturales

En este apartado se comparan las propiedades físicas de las muestras con contenidos crecientes en Ba, para así identificar el dopaje que proporciona una mayor mejora de las propiedades texturales (S_{BET} , volumen medio de poro y tamaño de cristal).

La figura S1 recoge a modo ilustrativo las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -196°C para la perovskita dopada con un 30% en Ba. La forma característica es similar a la de la isoterma del tipo IV, según la clasificación de la IUPAC, lo que indica que se corresponden con sólidos mesoporosos. Además, la presencia para presiones relativas altas, de un ciclo de histéresis tipo H1, indica que los poros son regulares en forma y tamaño (Chagas y cols., 2012). El tipo de isoterma y la histéresis es el mismo para el resto de formulaciones, independientemente del dopaje en Ba empleado en cada caso.

Posteriormente, a partir de las isotermas obtenidas para cada caso mediante el correspondiente tratamiento de los resultados descrito en la sección 3.3.2, se han obtenido los valores numéricos de superficie específica (S_{BET}) y volumen de poros (V_p) correspondientes. En la Tabla 2, se observan las propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción de N_2 y el tamaño medio de cristal estimado a partir de la aplicación de la ecuación de Scherrer sobre el pico más intenso de los difractogramas mostrados en la Figura 4 para cada uno de los dopajes en Ba preparados.

En relación a los valores de superficie específica obtenidos a partir de las correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N_2 , inicialmente se observa un aumento progresivo desde

Tabla 2. Superficie BET, volumen y tamaño de poros y tamaño de cristal para la perovskita del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ (con $x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ y $0,5$).

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	d_c, nm
LaCoO_3	12,6	0,08	58
$\text{La}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{CoO}_3$	17,1	0,10	28
$\text{La}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{CoO}_3$	17,7	0,10	23
$\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$	20,3	0,10	21
$\text{La}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{CoO}_3$	16,3	0,09	16
$\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$	16,1	0,09	13

un valor de $12,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra sin dopar (LaCoO_3), a $20,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra con un dopaje del 30% ($\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$). Este aumento es proporcional al incremento de volumen de poro y a la disminución del tamaño medio de cristal, lo que se asigna a una disminución de la cristalinidad, derivada del acomodamiento del Ba dentro de la estructura, tal como fue revelado por DRX (Nagabhushana y cols., 2005). Este comportamiento, confirma la función de este compuesto como promotor textural. Sin embargo, para mayores contenidos en Ba, tanto la superficie específica, como el volumen de poros disminuyen hasta valores de $16,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para la muestra de $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$, a pesar de que el tamaño medio de cristal sigue disminuyendo. Esta tendencia se asigna al taponamiento progresivo de los poros, derivado del incremento de las segregaciones de bario.

4.1.1.3. Desorción de O_2 a temperatura programada.

Mediante esta técnica, se pretende determinar la cantidad de vacantes de oxígeno generadas por la incorporación de contenidos crecientes de bario en sustitución del lantano. Estas vacantes se generan para compensar el déficit de carga derivado de la sustitución parcial del La^{+3} por Ba^{+2} . Estudios previos han mostrado (Onrubia y cols., 2017) que este mecanismo es más favorable que el cambio del estado de oxidación del catión B (Co). Adicionalmente, se ha observado cómo la proporción de vacantes de oxígeno superficiales, es un factor clave en la reacción de oxidación de NO a NO_2 . Por lo tanto, una mayor actividad estará relacionada probablemente con una mayor proporción de estas especies.

En la figura 6, se pueden distinguir 2 regiones principales en los perfiles de desorción de oxígeno, las cuales son asignadas a diferentes especies de O_2 , denominados como: oxígeno α ($<550 \text{ }^\circ\text{C}$) y oxígeno β ($>550 \text{ }^\circ\text{C}$). El primero, se asigna a las especies de oxígeno débilmente enlazadas en la superficie y oxígeno estructural proveniente de dislocaciones o fronteras de grano. Mientras que la segunda, corresponde al proveniente de la estructura, inicialmente más próxima a la superficie y de capas más internas y por tanto con mayores fuerzas de enlace (Bhavani y cols., 2013). Adicionalmente, esta especie engloba el oxígeno proveniente de la descomposición de carbonatos de Ba generados. En general, se observa cómo para dopajes crecientes en Ba los picos correspondientes a ambas especies se desplazan a menores temperaturas y aumentan en proporción, lo cual indica un incremento de las especies correspondientes y una menor estabilidad de las mismas. Este fenómeno se asigna a un efecto conjunto de la descompensación de carga generada tras la inserción del Ba dentro de la estructura y a la formación de contenidos crecientes de segregaciones.

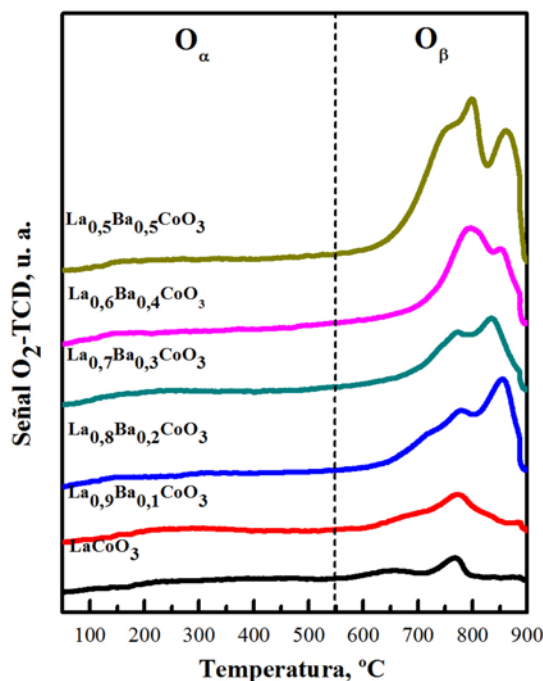


Figura 6. Perfiles de O_2 -TPD para perovskitas másicas del tipo $La_{1-x}Ba_xCoO_3$ (con $x=0-0,5$).

Por otro lado, en la Figura 7 se muestra la evolución con el dopaje en Ba (x) de la proporción de cada una de las especies de oxígeno identificadas. Los valores numéricos se han obtenido tras la deconvolución e integración de las contribuciones correspondientes. En primer lugar, se observa cómo la cantidad del O_2 quimisorbido superficial (O_2 - α) alcanza un máximo para un dopaje en Ba del 30% ($La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3$), lo que se asigna a una mayor proporción de vacantes de oxígeno superficiales o defectos estructurales promovidos por el defecto de carga positiva y el aumento de la superficie específica, generados por el acomodamiento del Ba^{+2} en la estructura. Sin embargo, mayores contenidos de Ba disminuyen la proporción de esta

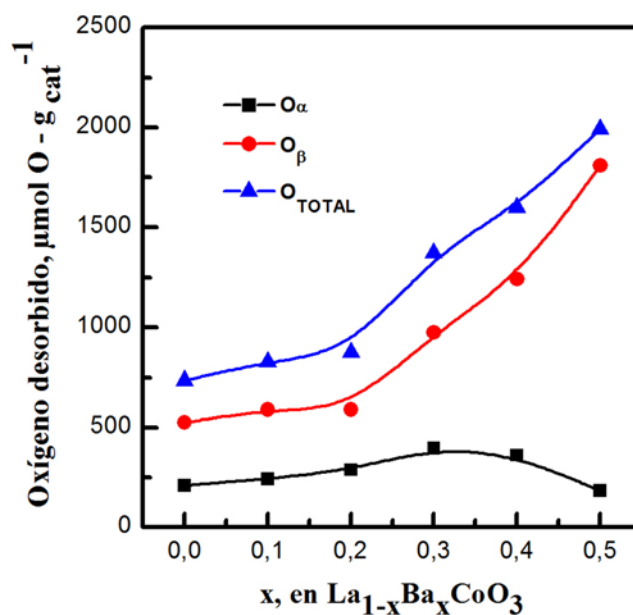


Figura 7. Evolución del oxígeno α , β y total desorbido con el grado de sustitución de La por Ba (x) para las perovskitas del tipo $La_{1-x}Ba_xCoO_3$.

especie por el taponamiento parcial de la superficie externa, derivada del incremento de segregaciones de Ba (Petkovic y cols., 2011). El incremento del O_2 - β , es continuo con el contenido en Ba, por un efecto conjunto de una mayor capacidad de intercambio de oxígeno estructural derivada del acomodamiento del Ba^{+2} dentro de la estructura y una mayor proporción de carbonatos de Ba ($BaCO_3$) en forma de segregación. Este último punto, explica el incremento significativo de la señal TCD por encima de 600 °C para altos contenidos en Ba, puesto que como se observó por DRX, la estructura no es capaz de acomodar contenidos en Ba por encima del 20-30%.

En conclusión, el incremento y el desplazamiento de ambas especies derivadas del acomodamiento del bario dentro de la estructura, se asignan al comportamiento de éste como compuesto promotor estructural.

4.1.2. Actividad catalítica en el proceso NSR en los catalizadores dopados con Ba

Para el estudio de la actividad catalítica de estas formulaciones, se han realizado dos tipos de experimentos en la bancada de reacción descrita en el apartado 3.4. Por un lado, se han realizado ensayos de oxidación de NO a NO_2 , y por otro lado, ciclos de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR), con las condiciones operacionales descritas en el apartado 3.5. De esta forma, se podrá determinar la influencia del dopaje con cargas crecientes en Ba sobre el comportamiento catalítico, para así poder definir una formulación óptima para la eliminación de NO_x mediante el proceso NSR.

4.1.2.1. Actividad para la oxidación de NO a NO_2

La oxidación de NO a NO_2 es una etapa crítica previa indispensable en el proceso NSR, puesto que el almacenamiento de NO_x es proporcional a la concentración de NO_2 en el medio de reacción. Como se ha observado anteriormente, el Ba actúa como promotor textural y estructural en las perovskitas de $LaCoO_3$. Por lo tanto, es de esperar que la actividad en la oxidación de NO a NO_2 se vea promovida mediante el dopaje con Ba.

La Figura 8a muestra la evolución de la conversión de NO a NO_2 con la temperatura para todas las formulaciones preparadas. El patrón de curva obtenido es similar en todos los casos. Inicialmente, la conversión aumenta progresivamente hasta alcanzar un máximo en torno a 350 °C (etapa controlada por la cinética), para posteriormente a mayores temperaturas, disminuir siguiendo la conversión de equilibrio (etapa controlada por la termodinámica). Esta evolución coincide con lo observado en estudios anteriores para otras formulaciones perovskíticas (Wang y cols., 2010).

Comparando los valores obtenidos para cada una de las formulaciones desarrolladas, se puede observar una mejora significativa de la capacidad oxidante, con el dopaje en contenidos crecientes en Ba, con respecto a la obtenida para la muestra de partida ($LaCoO_3$). En este sentido, se pasa de valores de conversión del 57% a la temperatura óptima de operación (350 °C) para la muestra sin dopar, a valores superiores al 65% para sustituciones del 20% y 30% de La^{+3} por Ba^{+2} ($La_{0,8}Ba_{0,2}CoO_3$ o $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3$). La mejora observada para los distintos dopajes, se asigna al comportamiento del Ba acomodado como promotor estructural y textural, lo cual se traduce en un aumento de las vacantes de oxígeno superficiales y de la superficie específica, respectivamente. Estudios previos revelaron que la variable que mayor relevancia tenía sobre la oxidación de NO a NO_2 era la promoción de vacantes de oxígeno superficiales, puesto que sirven como centros de adsorción y activación de oxígeno del medio para la posterior oxidación del NO a NO_2 . Por lo tanto, las mejores capacidades oxidantes se

asocian con una mayor movilidad del oxígeno y capacidad de intercambio entre el oxígeno estructural y el de la corriente de alimentación, lo cual concuerda con la evolución del O_2 - α observada en los perfiles de O_2 -TPD. Sin embargo, dopajes en Ba por encima del 30% tienen un efecto negativo sobre la oxidación de NO a NO_2 , lo que se asigna a la saturación estructural en Ba, limitando así su acomodamiento. Finalmente, esto conlleva la formación de mayores proporciones de segregaciones superficiales poco activas para la oxidación de NO a NO_2 .

4.1.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO_x

En la Figura 8b se puede observar la evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) con la temperatura durante el ciclo pobre, para las distintas formulaciones preparadas. En todos los casos se observa un aumento de la adsorción de NO_x hasta temperaturas en torno a 350 °C-400 °C. Sin embargo, a mayores temperaturas los patrones de curvas varían ligeramente en función del dopaje empleado en cada caso, lo que indica que el mecanismo de almacenamiento difiere en función de la formulación. Para sustituciones de La^{+3} por Ba^{+2} al 20%, se observa una disminución de la adsorción de NO_x durante el ciclo pobre por encima de esta temperatura, mientras que para contenidos superiores, ésta se mantiene prácticamente constante para posteriormente volver a aumentar a mayores temperaturas. Estudios previos sugieren que los NO_x son almacenados en forma de nitritos y/o nitratos sobre la superficie de la perovskita, siendo la formación de los nitritos mayoritaria a menores temperaturas de operación, mientras que a mayores temperaturas se favorece la ruta de los nitratos, la cual es considerada como la más eficiente de las dos (Mahzoul y cols., 1999, Constantinou y cols., 2013). Cabe destacar que mientras que los nitritos se almacenan directamente sobre los centros de adsorción de la perovskita, la formación de los nitratos requiere la oxidación previa de NO a NO_2 . Por ello, con el objetivo de aumentar el almacenamiento de NO_x , es necesario maximizar la capacidad de oxidación de NO a NO_2 para finalmente promover la ruta de los nitratos (Forzatti y cols., 2006).

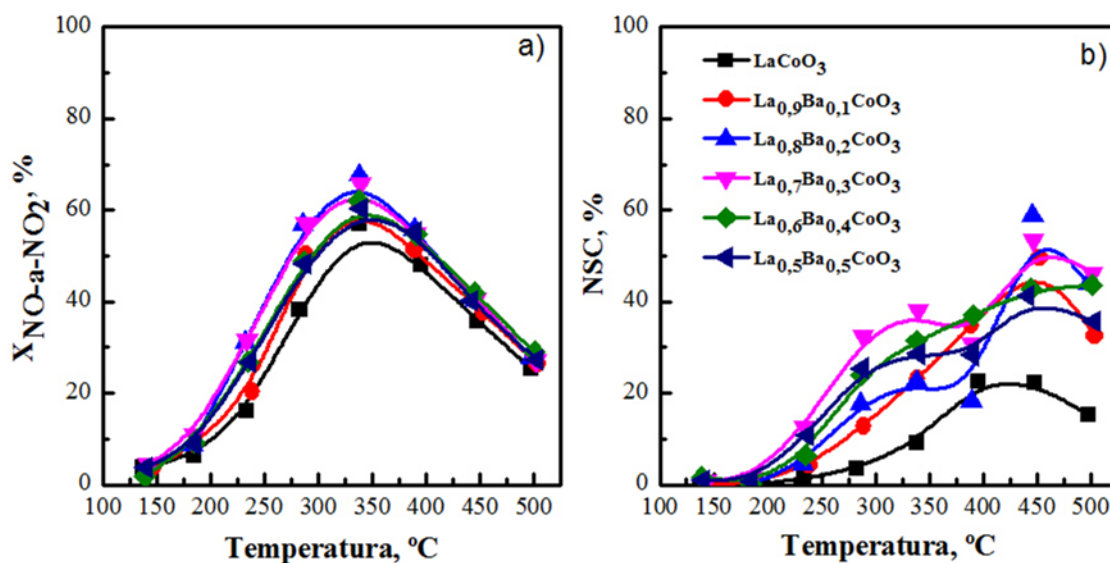


Figura 8. Evolución con la temperatura de: a) capacidad de oxidación de NO a NO_2 y b) capacidad de almacenamiento, para las muestras dopadas con distintas cargas de Ba ($x=0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4$ y $0,5$).

En este sentido, el descenso experimentado a temperaturas superiores a 350 °C para bajos dopajes en Ba se atribuye a un efecto conjunto de la disminución de la capacidad de oxidación de NO a NO₂ por efecto del equilibrio termodinámico, junto con la desestabilización de los nitratos almacenados. Sin embargo, para altos contenidos en Ba el incremento de la capacidad de almacenamiento observado a altas temperaturas, se asigna a la migración progresiva del Ba hacia la superficie con la temperatura, lo que origina un enriquecimiento de compuestos de Ba (BaCO₃) que compensa el descenso de la capacidad oxidante de NO a NO₂.

Finalmente, comparando las capacidades de almacenamiento de NO_x (NSC) obtenidas para cada una de las muestras, se observa de nuevo como el dopaje con Ba promueve la adsorción de NO_x. En este sentido, todas las formulaciones con Ba muestran una clara mejora de la adsorción de NO_x con respecto al catalizador sin dopar (LaCoO₃), obteniéndose los mayores valores de NSC para la muestra con una sustitución de La por Ba del 30% (La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃). En este caso, el valor de NSC a la temperatura óptima de operación (400 °C) se sitúa próximo al 60%, muy por encima del mostrado para la muestra sin dopar (22,6%).

Las diferencias observadas, se explican en base a los posibles mecanismos de almacenamiento sobre los óxidos de tipo perovskita. En este sentido, los NO_x pueden almacenarse por tres rutas principales: sobre las vacantes de oxígeno superficiales, como iones nitrato libre en los centros de bario estructurales cercanos a la superficie o en sustitución del CO₂ quimisorbido en forma de carbonatos de Ba segregados en la superficie (Figura 9) (Li y cols., 2013).

Por lo tanto, un mejor almacenamiento de NO_x (NSC) se asigna a un mejor compromiso entre oxidación de NO a NO₂ y una mayor proporción de centros de almacenamiento superficiales (vacantes de oxígeno, Ba estructural y en forma de segregación) (Ueda y cols., 2009). En base a estos resultados, se propone la perovskita (La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃) como formulación adicional a comparar en el siguiente bloque de resultados. Adicionalmente, a pesar de no mostrar el mejor comportamiento catalítico en la oxidación de NO y el almacenamiento de NO_x, se va a comparar la formulación con el máximo contenido en Ba (La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃), por ser la que mayor proporción de centros de almacenamiento superficiales proporciona, los cuáles como se ha comentado anteriormente, tendrán una gran importancia en el comportamiento catalítico del proceso NSR global.

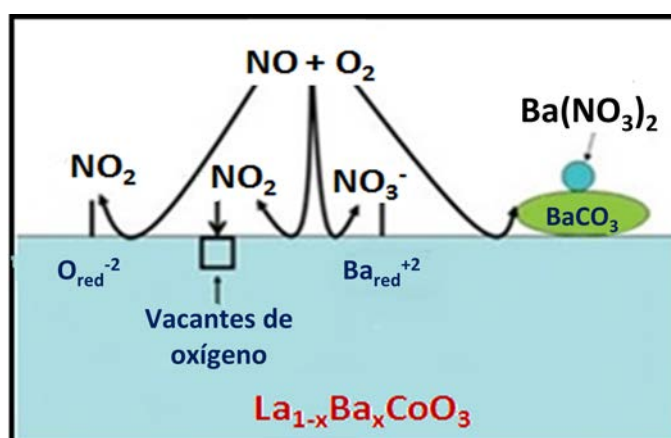


Figura 9. Rutas posibles de almacenamiento de NO_x sobre las perovskitas del tipo La_{1-x}Ba_xCoO₃

4.2. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA FORMULACIÓN PEROVSKÍTICA SOBRE EL ALMACENAMIENTO Y REDUCCIÓN DE NO_x

En este apartado, se analiza la influencia del tipo de formulación perovskítica sobre las propiedades físico-químicas y la actividad catalítica en el almacenamiento y reducción de NO_x. Para ello, se han comparado catalizadores con el mismo contenido en perovskita (30%) y en Pd (1,5%), variando de una muestra a otra la composición del óxido tipo perovskita. Para ello, se ha empleado la formulación propuesta como óptima en el anterior bloque (La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃), la que mayor proporción de centros de almacenamiento superficiales mostraba (La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃) y los dopajes en Sr óptimos propuestos en un estudio previo para perovskitas de Co (La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃) y Mn (La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃).

Por lo tanto, se han preparado 4 catalizadores por impregnación secuencial de un contenido nominal del 30% en perovskita sobre alúmina (Al₂O₃) y de un 1,5% de paladio (Pd) sobre ambos. De este modo, se han obtenido las siguientes 4 formulaciones finales: 1,5% Pd-30% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/Al₂O₃, 1,5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃, 1,5% Pd-30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/Al₂O₃ y 1,5% Pd-30% La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃/Al₂O₃. Como el contenido teórico en Pd y perovskita se ha mantenido constante y con el objetivo de facilitar el seguimiento del estudio y simplificar la nomenclatura, los catalizadores han sido denominados como: Pd-LBCO (0,5)/Al₂O₃, Pd-LBCO (0,3)/Al₂O₃, Pd-LSCO (0,3)/Al₂O₃ y Pd-LSMO (0,1)/Al₂O₃, respectivamente. En primer lugar, se ha realizado la caracterización de los catalizadores preparados mediante las diferentes técnicas descritas en la sección 3.3, con el objetivo de observar las posibles diferencias en las principales propiedades físico-químicas.

A continuación, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en forma granulada en el sistema de reacción descrito en el apartado 3.4, con el fin de establecer la formulación perovskítica que proporcione un mejor comportamiento en el almacenamiento y reducción de NO_x. A su vez, los resultados extraídos de los ensayos catalíticos se relacionan con las principales diferencias observadas en las propiedades físico-químicas tras el proceso de caracterización.

4.2.1. Caracterización del catalizador

En este apartado se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización de los diferentes catalizadores. El objetivo de la misma, es determinar las principales propiedades físico-químicas de cada una de las formulaciones desarrolladas, tales como la composición química, la estructura cristalina, las propiedades texturales y las propiedades redox.

4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La Figura 10 muestra los difractogramas correspondientes al soporte Al₂O₃, a la formulación perovskítica correspondiente soportada sobre la alúmina y a la misma tras la incorporación secuencial del 1,5% en Pd. Adicionalmente, se muestra la perovskita másica correspondiente a cada muestra (La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃, La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃, La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃ y La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃) a modo de referencia.

En la Figura 10a se muestra el difractograma correspondiente a las diferentes etapas de preparación de la perovskita 1,5% Pd-30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/Al₂O₃ (Pd-LSCO (0,3)/Al₂O₃). Inicialmente, para el soporte alúmina (Al₂O₃) se observan tres máximos de difracción principales, anchos y poco intensos en torno a 37,6°, 45,9° y 67° 2θ. Estos picos son característicos de una alúmina cúbica de baja cristalinidad, lo que coincide con lo que cabría

esperar para este compuesto y su uso como soporte catalítico poroso. Los máximos de difracción principales identificados para la alúmina, se mantienen para el resto de las muestras soportadas y han sido identificados mediante un triángulo relleno (\blacktriangle).

Por otro lado, para la muestra correspondiente a la perovskita soportada LSCO (0,3)/Al₂O₃ se observan picos adicionales a los de la alúmina, en torno a 23,1°, 32,7°, 40,7°, 47°, 58,9° y 69,2° 2 θ . Estos máximos de difracción son estrechos e intensos y coinciden en posición con los observados para la perovskita másica de referencia (LSCO (0,3)), por lo cual se pueden asignar a la misma estructura cristalina tipo perovskita LaCoO₃ romboédrica. Cabe destacar, que con respecto a la muestra másica de referencia, estos picos han disminuido en intensidad y se han ensanchado significativamente, lo que se atribuye a una inhibición de la aglomeración de las partículas de perovskita durante la calcinación por su distribución sobre

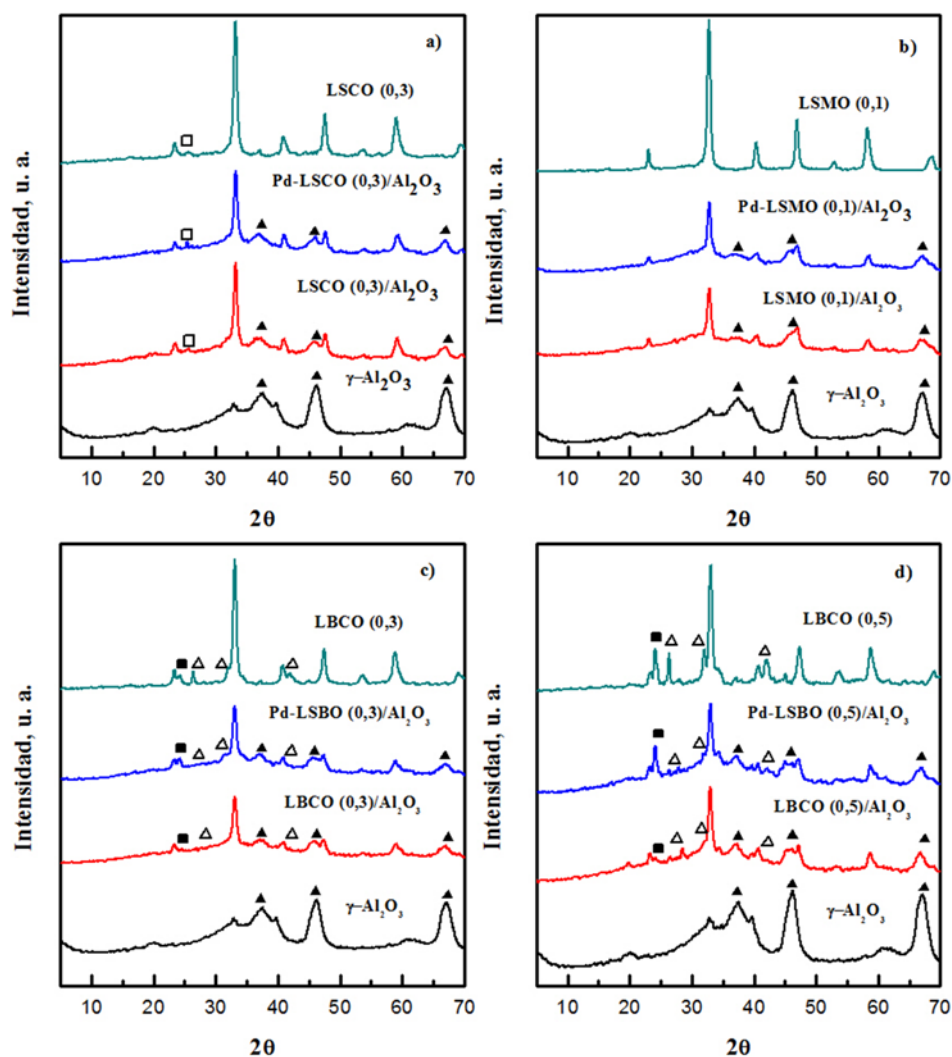


Figura 10. Difractograma de rayos X para las siguientes formulaciones a lo largo de las distintas etapas de preparación: a) 1,5% Pd-30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/Al₂O₃, b) 1,5% Pd-30% La_{0,9}Sr_{0,1}MnO₃/Al₂O₃ c) 1,5% Pd-30% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/Al₂O₃ y d) 1,5% Pd-30% La_{0,5}Ba_{0,5}CoO₃/Al₂O₃. Representando los triángulos rellenos (\blacktriangle) los picos correspondientes a la alúmina (Al₂O₃), los triángulos huecos (\triangle) los correspondientes a la perovskita del tipo (BaCoO_{2,93}) y los cuadrados huecos (\square) y los rellenos (\blacksquare) los correspondientes a impurezas de carbonato de estroncio (SrCO₃) y de bario (BaCO₃ ortorrómbico), respectivamente.

el soporte mesoporoso. Adicionalmente, se puede observar otro pico adicional de menor intensidad en torno a $26,0^\circ 2\theta$, identificado mediante un cuadrado hueco (\square), característico de una estructura más amorfa, asignada a segregaciones de carbonato de estroncio (SrCO_3). Finalmente, para la muestra tras la incorporación de 1,5% Pd no se observan picos adicionales, lo que se asigna a una elevada dispersión del Pd sobre la superficie de la perovskita soportada sobre alúmina.

En la Figura 10b se muestra el difractograma correspondiente a las diferentes etapas de preparación de la perovskita 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3). Para esta formulación, se vuelve a observar a lo largo de las sucesivas etapas de preparación, los picos correspondientes al soporte de alúmina descritos anteriormente. En cuanto a los picos correspondientes a la perovskita másica sin soportar (LSMO (0,1)), se aprecian de nuevo picos estrechos e intensos, situados en este caso en torno a $23,3^\circ$, 33° , $40,6^\circ$, $47,5^\circ$, $59,2^\circ$ y $68^\circ 2\theta$, característicos de nuevo de una estructura muy ordenada y cristalina, con baja porosidad, correspondientes en este caso a la perovskita $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ romboédrica. Al contrario que para la muestra de Co, no hay presencia de picos adicionales correspondientes a impurezas o segregaciones, lo que se asigna a un efecto conjunto de un mayor acomodamiento de Sr, junto con el menor dopaje en este compuesto (Onrubia y cols., 2017). La intensidad de estos picos vuelve a bajar para la muestra soportada (LSMO (0,1)/ Al_2O_3) como consecuencia de la inhibición de la aglomeración de la perovskita, derivada de la distribución de esta fase sobre el soporte. Por último, la ausencia de picos del Pd indica de nuevo una elevada dispersión de este compuesto.

Finalmente, en las Figura 10c y 10d se muestran los difractogramas correspondientes a las diferentes etapas de preparación de las perovskitas dopadas con Ba propuestas en el anterior apartado. En primer lugar, se vuelven a identificar en ambos casos los picos correspondientes de la alúmina de baja cristalinidad, observados para el resto de las formulaciones. En relación a los picos de las perovskitas másicas sin soportar (LBCO), se aprecian picos intensos y estrechos, característicos de una estructura muy ordenada y cristalina, con baja porosidad, del tipo $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ y $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3$, respectivamente. Estos máximos se encuentran ligeramente desplazados a menores ángulos 2θ con respecto a los identificados anteriormente para la perovskita de LaCoO_3 . Adicionalmente, como fue descrito en el anterior apartado, se aprecian picos característicos correspondientes a segregaciones de BaCO_3 (ortorrómbico) en torno a $23,90^\circ$ y $24,29^\circ 2\theta$ indicados con un cuadrado relleno (\blacksquare) y de perovskita del tipo $\text{BaCoO}_{2,93}$ (ortorrómbica) identificados con un triángulo hueco (\triangle), situados en este caso en torno a $26,11^\circ$, $31,75^\circ$ y $41,5^\circ 2\theta$, cuya intensidad aumenta con el dopaje en Ba, como consecuencia de una promoción de la formación de segregaciones.

Al igual que para los anteriores casos, la intensidad de los picos asignados tanto a la perovskita como a las segregaciones, disminuyen para las muestras soportadas sobre Al_2O_3 como consecuencia de una inhibición de la aglomeración de estas especies. A su vez, si comparamos las muestras de Co con el mismo grado de sustitución en Sr ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$) y en Ba ($\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$), se observa cómo la generación de segregaciones es mayor para el bario, lo que se asigna a un menor grado de acomodamiento de este compuesto en la estructura. Finalmente, la ausencia en ambos casos de picos de difracción característicos del Pd, vuelve a indicar un alto grado de dispersión de este compuesto.

4.2.1.2. Propiedades texturales, contenido metálico y dispersión del Pd

La Tabla 3 muestra las principales propiedades texturales obtenidas a partir de las correspondientes isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C para cada una de las

formulaciones desarrolladas a lo largo de las diferentes etapas de preparación, junto con las obtenidas para el soporte alúmina. En la figura S1 se muestran a modo ilustrativo, las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes al soporte Al_2O_3 , el mismo tras la incorporación secuencial de un 30% de la perovskita $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3$ y un 1,5% en Pd por impregnación. A su vez, también se muestran las obtenidas para la perovskita másica, a modo de referencia. En primer lugar, se observa cómo las isotermas de adsorción-desorción, mostradas en la Figura S1, tienen una forma característica similar a la de la isoterma del tipo IV según la clasificación de la IUPAC, lo que indica que se corresponden con sólidos mesoporosos. Además, la presencia para presiones relativas altas de un ciclo de histéresis tipo H1, indica que los poros son regulares en forma y tamaño (Chagas y cols., 2012). Sin embargo, el volumen de N_2 adsorbido en cada caso y la distribución de tamaño de poro indica una variación de las propiedades texturales por efecto de la impregnación sucesiva de un 30% en perovskita y un 1,5% en Pd sobre la alúmina.

La tabla 3 muestra los valores de superficie específica obtenidos tras la incorporación de un 30% en perovskita sobre la alúmina. Se observa cómo en todos los casos, la S_{BET} disminuye desde valores de $186,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a valores entre $124,5-116,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para las muestras soportadas. Esto se asigna al solapamiento parcial o total de los poros del soporte por la incorporación de la perovskita sobre la superficie de la alúmina, lo que conlleva una disminución proporcional del volumen de poros desde un valor de $0,63 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, a valores entre $0,40-0,35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Cabe destacar que en cualquier caso, los valores obtenidos son muy superiores a los obtenidos para las muestras másicas ($35-16,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), no mostrados en este apartado. Esta tendencia, indica un elevado grado de dispersión tanto de la perovskita, como del Pd sobre la superficie de la alúmina.

Adicionalmente, se observa cómo la incorporación de un contenido nominal de un 1,5% en Pd no tiene influencia significativa sobre las propiedades texturales, observándose variaciones de la superficie específica de $1-4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ con respecto a las muestras sin Pd (situadas entre paréntesis en la Tabla 3). Esto se asigna a un efecto conjunto de las bajas cargas en Pd incorporadas y una adecuada distribución del mismo, sobre la superficie.

Analizando las propiedades texturales en función de la formulación perovskítica, se aprecia que el catalizador de Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3 es el que mayor superficie específica muestra ($124,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Este comportamiento se asigna a un mejor acomodamiento del Sr con respecto al Ba, como se observó mediante DRX, junto con una mayor capacidad del Sr acomodado a actuar como promotor textural, en comparación a las perovskitas basadas en Co.

Por otro lado, la Tabla 3 también muestra los contenidos metálicos reales en Pd obtenidos mediante ICP para cada una de las formulaciones sintetizadas. Para la determinación cuantitativa de cada compuesto inorgánico, se ha tenido en cuenta su estado de oxidación teórico y se ha contabilizado el oxígeno contenido en su composición. Como se puede observar, todos los catalizadores muestran un contenido en Pd entre el 1,9-2,0%, ligeramente superior al valor nominal (1,5%), lo que se puede asignar a un error experimental durante la preparación. En cualquier caso los valores obtenidos son similares entre sí, por lo que esto no influye significativamente a la hora de analizar la influencia del tipo de formulación perovskítica sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR.

Tabla 3. Superficie BET, volumen de poros y dispersión metálica del Pd para las diferentes formulaciones propuestas (LSMO, LSCO y LBCO) y la alúmina.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Pd, %	Pd disp, %
Al_2O_3	186,4	0,63	---	---
Pd-LSCO (0,3)/ Al_2O_3	116,7 (119,4)	0,36 (0,36)	1,9	24,9
Pd-LBCO (0,3)/ Al_2O_3	121,0 (122,5)	0,39 (0,40)	1,9	28,0
Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3	119,8 (116,1)	0,37 (0,35)	2,0	26,9
Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3	124,1 (124,5)	0,39 (0,40)	1,3	33,1

Finalmente, la Tabla 3 muestra los valores de dispersiones metálicas obtenidos a partir de isotermas de adsorción de hidrógeno a 70 °C, para las muestras con diferentes formulaciones perovskíticas. En este sentido, la dispersión metálica se obtiene de H_2 (quimisorbido) de manera irreversible. En primer lugar, se observa cómo todos los valores de dispersión se encuentran entre 24,9-33,1%. Estos valores indican un adecuado grado de distribución del Pd sobre la superficie de la perovskita y la alúmina, lo que coincide con la ausencia de picos de difracción característicos del paladio en la Figura 10 y las elevadas superficies específicas de estas formulaciones. En este sentido, se observa cómo el catalizador basado en la perovskita de Mn (Pd-LSMO (0,1)/ Al_2O_3) muestra mayores dispersiones metálicas (33,1%) que los basados en Co, lo que se asigna al efecto conjunto de las mejores propiedades texturales de esta formulación y a la ausencia de segregaciones. Estas propiedades posibilitan una distribución más homogénea de este compuesto sobre la superficie (Kaneeda y cols., 2009).

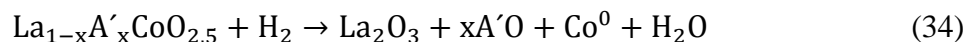
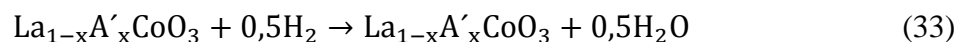
4.2.1.3. Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

La reducción a temperatura programada con H_2 como agente reductor, se ha realizado para analizar las propiedades redox de las diferentes especies reducibles presentes en cada una de las formulaciones. Además, se obtiene información de la influencia de la impregnación de Pd sobre la reducibilidad del catión B (Co o Mn), así como de las posibles interacciones entre ambos metales.

Los perfiles de reducción con hidrógeno a temperatura programada (TPR- H_2) obtenidos para las cuatro formulaciones preparadas (Pd-(LSMO (0,1), LSCO (0,3), LBCO (0,3) o LBCO (0,5))/ Al_2O_3), tanto previamente, como posteriormente a la impregnación de una carga del 1,5% en Pd, se muestran en la Figura 11.

En estudios anteriores (Onrubia y cols., 2017), se observó que para las perovskitas másicas de Co con dopajes crecientes en Sr, aparecen dos consumos de H_2 principales. El primero, centrado a 325 °C, ha sido relacionado con el oxígeno quimisorbido en vacantes superficiales, dislocaciones de red y fronteras de grano y a la reducción del catión metálico Co^{+3} a Co^{+2} , inicialmente más superficial y posteriormente de capas más internas (Ecuación 33). El segundo consumo, centrado a 500 °C ha sido atribuido a la reducción progresiva de Co^{+2} a

Co^0 , con la correspondiente destrucción de la perovskita (Ecuación 34). Las reacciones representativas del proceso son las siguientes:



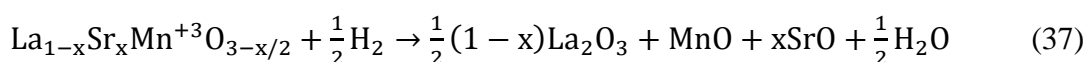
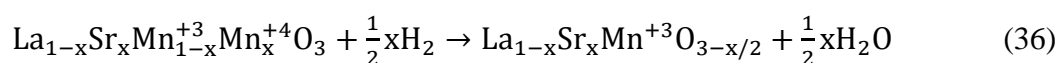
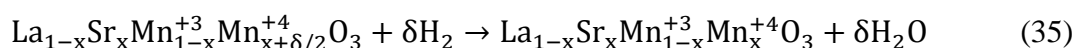
donde A' es Sr o Ba en función de la formulación analizada en cada caso.

Sin embargo, como se puede observar en la Figura 11a, los perfiles de reducción con H_2 de las muestras soportadas sobre Al_2O_3 , difieren significativamente con respecto a los observados para las muestras másicas. La incorporación sobre el soporte conlleva en todos los casos, un ensanchamiento y un desplazamiento a mayores temperaturas de las contribuciones correspondientes a cada especie. Este comportamiento indica un alto grado de interacción entre el Co de la perovskita y la alúmina (Ding y cols., 2013). Adicionalmente, se observan consumos de hidrógeno adicionales a los identificados para la muestra másica, lo que se asigna a la generación de nuevas especies reducibles por efecto del soporte.

En este sentido, el primer consumo centrado a 150 °C, se atribuye a la reducción de oxígeno quimisorbido superficialmente. En relación a la perovskita másica, esta contribución está desplazada a menores temperaturas, lo que está relacionado con una mayor promoción y accesibilidad de los defectos estructurales superficiales, derivada del alto grado de dispersión de la perovskita sobre la alúmina. El segundo consumo centrado a 300-350 °C, se asigna a la reducción de Co^{+3} a Co^{+2} superficial, mientras que el tercer pico, centrado entre 500 y 650 °C se asigna a la reducción de Co^{+3} a Co^{+2} , en mayor contacto con la alúmina. En este sentido, ambos picos se encuentran desplazados a mayores temperaturas con respecto a la muestra másica. Por último, se aprecia que por encima de 900 °C aparece el inicio de un consumo de H_2 inacabado, el cual se atribuye al inicio de reducción de Co^{+2} a Co^0 . La posición del pico de reducción, indica que parte del Co de la perovskita se difunde sobre la matriz de la alúmina formando un aluminato con estructura espinela (CoAl_2O_4), la cual es muy estable en ambientes reductores y por lo tanto poco reducible (Ammendola y cols., 2009).

En el caso de la perovskita másica de Mn, en estudios previos (Onrubia y cols., 2017) se han observado dos consumos de H_2 principales con sus correspondientes hombros. El primer consumo (por debajo de 550 °C) se puede deconvolucionar en 3 contribuciones, centradas a 175, 300 y 425 °C, las cuales han sido asignadas al oxígeno no estequiométrico en exceso acomodado en la estructura, a la reducción de Mn^{+4} a Mn^{+3} y del Mn^{+3} a Mn^{+2} por orden creciente de temperatura.

En cuanto al segundo consumo, centrado a mayor temperatura (800 °C), se asigna a la reducción total de Mn^{+3} a Mn^{+2} situado en capas más internas de la estructura (Najjar y cols., 2011) con la correspondiente destrucción de la misma. En este caso, las diferentes etapas de reducción vienen representadas por:



Sin embargo, en este caso para la muestra soportada de Mn (LSMO (0,1)/Al₂O₃) los cambios sufridos por los perfiles de reducción con H₂, son muy diferentes a los observados para las muestras de Co. En este caso, no hay aparición de contribuciones adicionales con respecto a las identificadas para las muestras másicas. En este sentido, los únicos cambios significativos son, por un lado el notable desplazamiento a menores temperaturas de ambos picos de reducción y por otro lado, la promoción significativa de las especies reducidas a menor temperatura. Este último punto, se asigna a la elevada dispersión de la perovskita sobre la alúmina, junto con una menor interacción de las especies reducibles (Mn⁺⁴ o Mn⁺³) con el soporte, en comparación con lo observado para el Co.

Por otro lado, analizando la influencia de la impregnación del Pd sobre la superficie del catalizador, se aprecia un desplazamiento de los picos a menores temperaturas, independientemente de la formulación perovskítica, lo que se asigna al favorecimiento de la reducción del Co o Mn de la perovskita (Zhou y cols., 2002) por su interacción con el Pd. Sin embargo, como consecuencia de las diferencias observadas en la interacción de la perovskita con el soporte, la variación de perfiles de consumo de hidrógeno para las formulaciones basadas en Co o Mn como catión B es distinta en cada caso.

En el caso de las muestras de Co dopadas con Sr o Ba, se observa inicialmente cómo los picos que aparecen a 300 °C y 600 °C en la Figura 11a, se desplazan a temperaturas en torno a 150 °C y 300 °C respectivamente, tras la incorporación de Pd (Figura 11b). Esto indica una mejora de las propiedades redox como consecuencia de la presencia del Pd. Adicionalmente, se observa un incremento significativo del primer pico con sus correspondientes hombros, como consecuencia de una reducción conjunta del PdO a Pd metálico y la reducción del Co⁺³ adyacente al Pd, por el fenómeno *spillover*. Este fenómeno consiste en la disociación del H₂ sobre la superficie del Pd y la posterior migración hacia el Co de la perovskita, conllevando su reducción. Mediante este mecanismo, la reducción del Co se ve favorecida, consiguiendo reducir el Co⁺³ a Co⁺² a menores temperaturas. El desplazamiento del segundo pico asignado a la reducción total de Co⁺³ a Co⁺², se asigna de nuevo al efecto sinérgico Pd-Co de la perovskita.

Por último, se observa que el consumo de H₂ inacabado mostrado en la Figura 11a por encima de 900 °C asignado a la reducción del Co⁺² a Co⁰, se desplaza a menores temperaturas. En este sentido, para la formulación con Pd se obtiene una reducción prácticamente total del Co, con la correspondiente destrucción de la perovskita. En ese sentido, es evidente que la presencia del Pd promueve las propiedades redox de la perovskita. Por lo tanto, la interacción Pd-perovskita puede tener gran importancia en el comportamiento catalítico en el proceso NSR.

Además, la ausencia del pico de desorción de H₂ a temperatura en torno a 40 °C, asignado a la descomposición del Pd-β-hidruro (Batista y cols., 2001), indica una alta interacción entre el Pd y el Co de la perovskita, derivada de la alta dispersión del primero (Tou y cols., 2013).

Por otro lado, en el caso de la formulación de Mn (1,5 % Pd-LSMO (0,1)/Al₂O₃) se observa una mayor influencia de la incorporación del Pd sobre la reducibilidad de la muestra. En este sentido, se observa una reducción casi completa por debajo de 300 °C de la muestra, mientras que en el caso de las muestras de Co (1,5% Pd-30% LBCO (0,5) o LBCO (0,3)/Al₂O₃ y 1,5 % Pd-LSCO (0,3)/Al₂O₃), se observaban dos regiones de reducción diferenciadas. Este comportamiento se asigna de nuevo a la menor interacción del Mn con la alúmina, en comparación con las perovskitas de Co, lo que facilita la interacción Pd-Mn como consecuencia de una mejor distribución del manganeso.

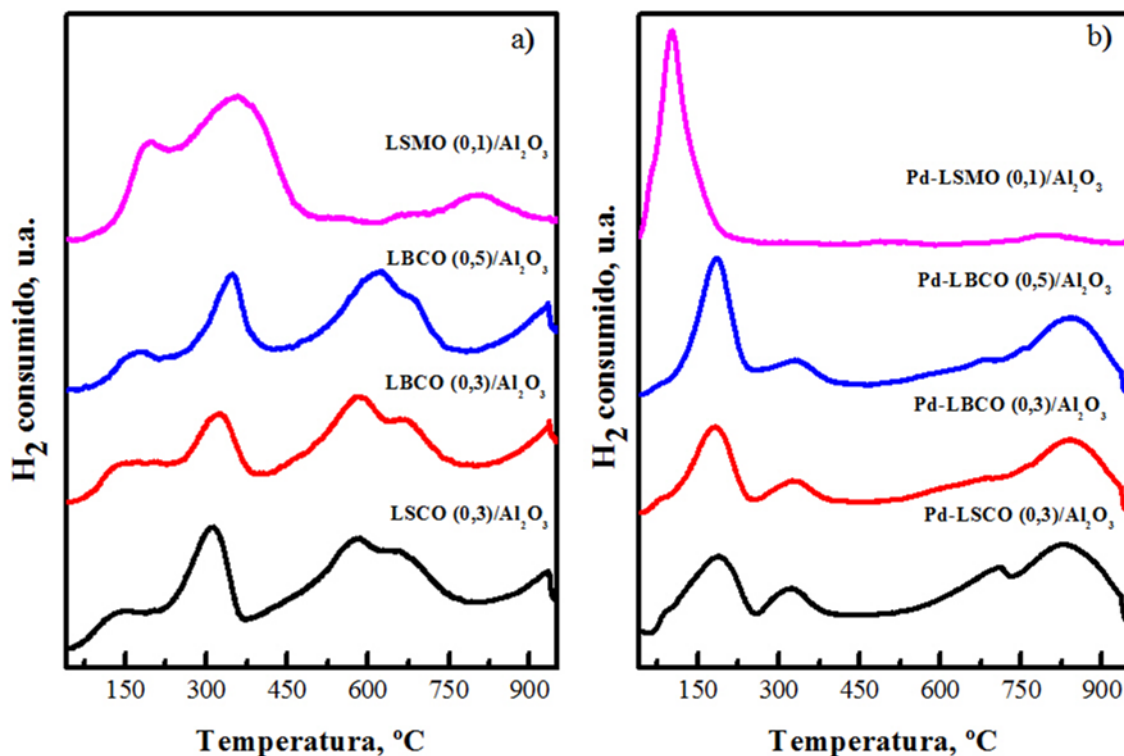


Figura 11. Perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 para: a) las perovskitas soportadas sobre alúmina 30% (LSMO (0,1), LBCO (0,3), LBCO (0,5) y LSCO (0,3))/ Al_2O_3 y b) las formulaciones soportadas tras la incorporación de un 1,5% en Pd.

4.2.2. Actividad en el proceso NSR

Para el estudio de la actividad catalítica de las formulaciones basadas en perovskitas, se han realizado dos tipos de experimentos en la bancada de reacción descrita en el apartado 3.4. Por un lado, se han realizado ensayos de oxidación de NO a NO_2 , y por otro lado, ciclos de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR), con las condiciones operacionales descritas en el apartado 3.5. La motivación principal de estos experimentos es analizar y comparar la influencia del tipo de formulación perovskítica sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR, con el objetivo final de proponer una formulación perovskítica óptima para la eliminación de NO_x en motores diésel, como alternativa al catalizador NSR modelo. En este sentido, la Figura 12 muestra la evolución con la temperatura de los diferentes parámetros de análisis del comportamiento catalítico para las 4 formulaciones perovskíticas desarrolladas, junto con el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% BaO/Al_2O_3) como referencia.

En primer lugar, en la Figura 12a se muestra la evolución con la temperatura de la oxidación de NO a NO_2 . Todas las formulaciones muestran patrones de curvas de conversión similares, en los cuales la conversión inicialmente aumenta progresivamente con la temperatura hasta alcanzar un máximo alrededor de $350\text{ }^\circ\text{C}$ (etapa controlada por la cinética), para posteriormente, a mayores temperaturas disminuir siguiendo la conversión de equilibrio (etapa controlada por la termodinámica) (Wang y cols., 2010). Estos patrones de curva, coinciden a su vez con los observados anteriormente para las perovskitas másicas dopadas con Ba en el anterior apartado y para los catalizadores basados en Pt (Liu y cols., 2013).

Comparando las conversiones de NO a NO₂ de las distintas muestras entre sí, se aprecia cómo el tipo de formulación perovskítica no afecta significativamente a la capacidad oxidante de estas formulaciones. Sin embargo, de manera general se observa cómo la actividad de las formulaciones basadas en la perovskita de Co es ligeramente superior a la mostrada por el catalizador basado en la perovskita de Mn, lo que se asigna a una mayor actividad intrínseca de este compuesto. La formulación dopada con un 30% en Ba (Pd-LBCO (0,3)/Al₂O₃) muestra unas conversiones ligeramente superiores al resto de catalizadores desarrollados, con un máximo del 63,9% a 350 °C, lo que se asigna a una mayor proporción de vacantes de oxígeno superficiales (Chang Hwan Kim y cols., 2010).

Finalmente, se observa cómo todas las formulaciones perovskíticas proporcionan una mejora significativa de la capacidad oxidante con respecto al catalizador modelo (Pt-BaO/Al₂O₃), el cual muestra una conversión máxima del 37,5% a la temperatura óptima de operación de 400 °C (Kim y cols., 2010)

Por otro lado, en la Figura 12b se recoge la evolución con la temperatura de la capacidad de almacenamiento de NO_x (*NO_x storage capacity*, NSC) durante el ciclo pobre. Se observa que para todas las formulaciones, la tendencia general de las curvas es similar. Inicialmente, la adsorción de NO_x aumenta con la temperatura hasta alrededor de 350 °C como consecuencia de la promoción de la ruta de los nitratos, derivada del aumento en la concentración de NO₂ identificada en la Figura 12a. Posteriormente a mayores temperaturas, la capacidad de adsorción de los NO_x disminuye por un efecto combinado de una menor concentración de NO₂ en el medio de reacción, derivada de la disminución de la conversión de NO a NO₂, y la desestabilización de los nitratos almacenados.

Analizando la influencia del tipo de formulación perovskítica sobre el NSC, se aprecia que las muestras dopadas con Ba (Pd-LBCO (0,3)/Al₂O₃ y Pd-LBCO (0,5)/Al₂O₃) muestran valores de capacidad de almacenamiento superiores al resto de formulaciones perovskíticas (especialmente por encima de 200 °C), con un máximo por encima del 90% en torno a 350 °C. Como ya se mostró en el anterior apartado (Figura 9), los NO_x pueden almacenarse sobre las perovskitas por tres rutas principales: sobre las vacantes de oxígeno superficiales, como iones nitrato libre en los centros de bario estructurales cercanos a la superficie o en sustitución del CO₂ quimisorbido en forma de carbonatos de Ba segregados en la superficie. En este sentido, la mejora de la adsorción de NO_x se asigna a un efecto conjunto de las mayores capacidades oxidantes en relación a las muestras dopadas con Sr (Figura 12a) y especialmente, a una mayor cantidad de segregaciones superficiales en forma de carbonatos (BaCO₃), derivada del menor grado de acomodamiento de este compuesto con respecto al Sr, tal y como se observó por difracción de Rayos X (DRX). Este último fenómeno, conlleva un aumento de la basicidad superficial de estas formulaciones, la cual es un factor clave en la promoción del almacenamiento de NO_x (Roy y Baiker., 2009). La mejora en la eficiencia de adsorción de NO_x, se traduce finalmente en una disminución proporcional en la producción de NO₂ a la salida del reactor (Figura S2).

En el caso de las perovskitas de Co o Mn dopadas con Sr, se observa cómo las formulaciones basadas en Co muestran un mayor almacenamiento de NO_x en todo el intervalo de temperatura, lo que asigna de nuevo a la mayor proporción de centros de adsorción superficiales, por un efecto conjunto de un mayor dopaje en Sr y un menor grado de acomodamiento del mismo en la estructura (Onrubia y cols., 2017).

Finalmente, en comparación con el catalizador NSR modelo, se observa cómo todas las formulaciones perovskíticas mejoran significativamente la capacidad de almacenamiento de NO_x entre 200 °C a 350-400 °C en función de la formulación en cada caso. Este comportamiento se explica en base a un mejor compromiso entre capacidad de oxidación de NO a NO_2 (significativamente mayor para las formulaciones perovskíticas) y disponibilidad de centros de adsorción superficiales (Qi y Li., 2012). Cabe destacar, que la caída del almacenamiento a temperaturas por encima de 350 °C es mayor para las formulaciones perovskíticas. Este comportamiento se asigna a una menor estabilidad de los nitratos almacenados en relación al catalizador NSR modelo, lo que concuerda con el mayor incremento de la producción de NO_2 (Y_{NO_2}) observado en la Figura S2.

Por otro lado, la Figuras 12c muestra la evolución con la temperatura de la conversión global de NO (X_{NO}) para las distintas formulaciones perovskíticas, junto con el catalizador NSR modelo, lo cual nos da una idea de qué proporción del NO alimentado es convertido a los diferentes productos nitrogenados, por las diferentes reacciones de oxidación-reducción posibles.

En primer lugar, cabe destacar que la evolución de este parámetro de análisis con la

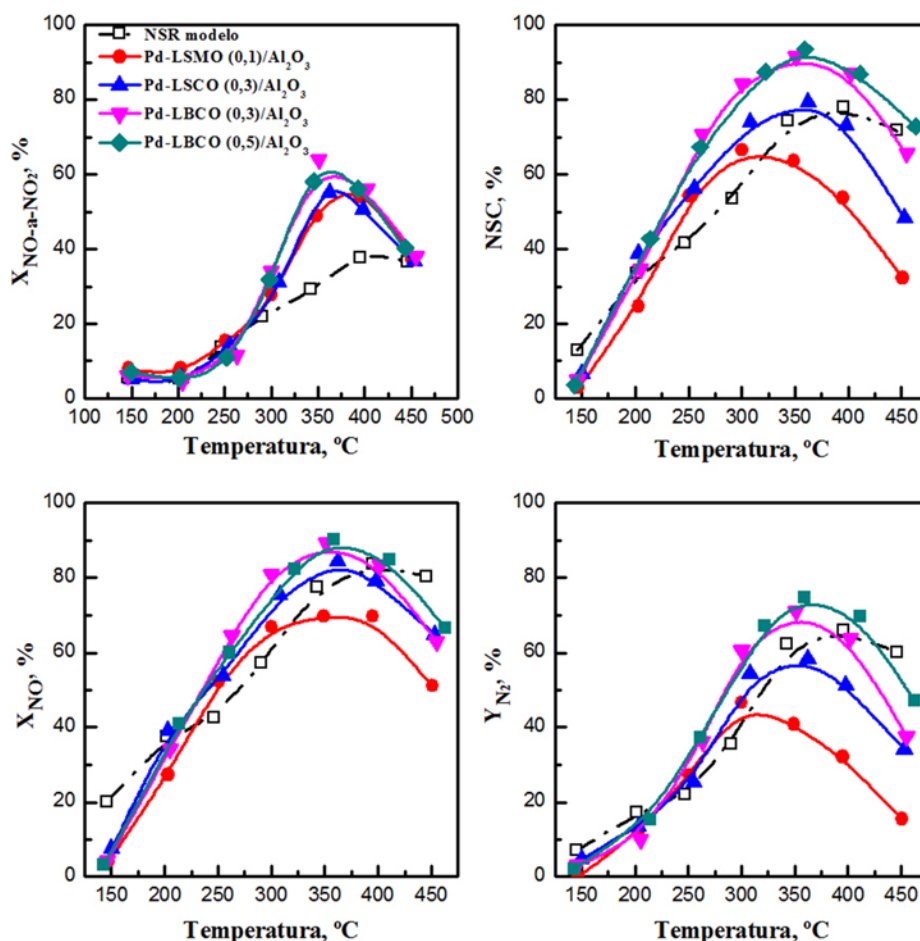
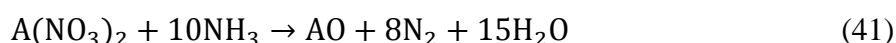
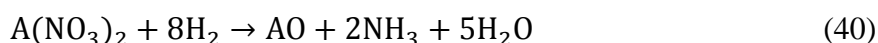
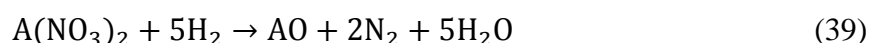
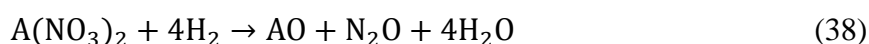


Figura 12. Evolución con la temperatura de a) conversión de NO a NO_2 ($X_{\text{NO-a-NO}_2}$), b) capacidad de almacenamiento (NSC), c) conversión de NO (X_{NO}) y d) producción de N_2 (Y_{N_2}) para las diferentes formulaciones perovskíticas propuestas, en comparación con el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% BaO/ Al_2O_3).

temperatura es similar a la observada en la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC). Este fenómeno indica una relación entre ambos parámetros, puesto que, una mayor proporción de NO_x adsorbidos durante el ciclo pobre, conllevará una mayor concentración de NO_x a ser eliminado por las diferentes reacciones de reducción posibles durante el ciclo rico. Por ello, a bajas temperaturas, como consecuencia de la baja capacidad de almacenamiento de NO_x , se obtienen bajas X_{NO} , las cuales aumentan progresivamente como consecuencia de la promoción de la adsorción de NO_x , hasta alcanzar un máximo en torno a $350\text{ }^\circ\text{C}$.

En este sentido, los principales mecanismos de producción de los diferentes compuestos nitrogenados, por la reacción del agente reductor con los NO_x almacenados sobre los centros de Ba o Sr vienen representados por:



donde A es Ba o Sr en función de la formulación perovskítica en cada caso.

El mejor comportamiento lo muestran de nuevo las formulaciones basadas en perovskitas dopadas con Ba (Pd-LBCO (0,3)/ Al_2O_3 y Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3), alcanzando un valor máximo en torno al 90% a $350\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores obtenidos vuelven a ser superiores a los mostrados por el catalizador NSR modelo a temperaturas entre $200\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, la mejora experimentada por las formulaciones perovskíticas, en relación al catalizador NSR modelo, es menor que la observada para la capacidad de almacenamiento de NO_x , lo que se asigna a un menor poder reductor del Pd en comparación con el Pt.

Finalmente, la Figura 12d muestra la evolución de la producción de nitrógeno con la temperatura para las distintas formulaciones preparadas. Como se observa en las reacciones 38-40, son dos las rutas principales de formación de nitrógeno. La primera de ellas transcurre mediante la reacción directa de hidrógeno inyectado como agente reductor con los nitratos desorbidos (con N_2O y NH_3 como subproductos no deseados). Mientras que la segunda, activada a mayores temperaturas, transcurre entre el amoníaco formado y los nitratos desorbidos corriente abajo del frente de reacción (Lietti y cols., 2008). Por lo tanto, el aumento de la producción de nitrógeno con la temperatura hasta $350\text{ }^\circ\text{C}$ será consecuencia de un efecto conjunto del aumento de la conversión global de NO , derivada de la mejora de la capacidad de almacenamiento de NO_x y la activación de una ruta adicional de formación adicional de nitrógeno, por la reacción entre el NH_3 formado y los nitratos desorbidos corriente abajo del frente (reacción 41). A su vez, algunos autores (Constantinou y cols., 2013) proponen otra ruta adicional de formación de nitrógeno por la reacción entre el oxígeno estructural de la propia perovskita y el amoníaco formado corriente arriba del frente de regeneración. La promoción de todas estas rutas catalíticas, al final se traducirá en una mejora de la selectividad hacia nitrógeno, con un descenso proporcional por encima de $250\text{ }^\circ\text{C}$ en la de amoníaco por la promoción de la reacción 41 (Figura S2c).

Por otro lado, comparando las formulaciones perovskíticas entre sí se observa cómo por debajo de $250\text{ }^\circ\text{C}$ las producciones de nitrógeno, independientemente del tipo de formulación,

son prácticamente iguales. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura se van observando diferencias cada vez más significativas, mostrando las formulaciones dopadas en Ba los mayores valores de producción de N_2 , con un máximo en torno al 70-75% a la temperatura óptima de operación (350°C). Estudios previos (Qi y Li., 2012) (Li y cols., 2013), han mostrado que las reacciones de reducción se dan preferentemente sobre los centros de Pd, por lo tanto como los contenidos metálicos en Pd y sus valores de dispersión son del mismo rango para todas las formulaciones (Tabla 3), las diferencias en la producción de nitrógeno se relacionan preferentemente con las observadas en la capacidad de almacenamiento de NO_x (Figura 12b). Esta afirmación se ve soportada por las diferencias observadas en la producción de NO_2 (Figura S2a), puesto que a medida que la capacidad de almacenamiento disminuye, la concentración de este compuesto a la salida es más significativa, mientras que las producciones de N_2O o NH_3 no se ven influenciadas por el tipo de formulación analizada en cada caso (Figura S2b y S2c).

Finalmente, comparando las formulaciones perovskíticas con el catalizador NSR modelo, se observa cómo las 3 perovskitas basadas en Co como catión B, muestran unas producciones superiores al catalizador basado en Pt (producción máxima del 65,8% a 400 °C) a temperaturas entre 200 °C a 350-400 °C. Esta mejora es especialmente evidente en el caso de las muestras dopadas en Ba y se asigna principalmente a la mejor capacidad de adsorción de NO_x de estas formulaciones durante el ciclo pobre. Sin embargo, a mayores temperaturas estas formulaciones muestran un descenso en la producción de N_2 mayor, lo que se asigna a la mayor desestabilización de los nitratos almacenados durante el ciclo oxidante, junto con el consumo competitivo del H_2 inyectado como agente reductor con el oxígeno débilmente enlazado en la estructura.

En base a los resultados obtenidos para las distintas formulaciones propuestas. Se propone la formulación perovskítica con un dopaje en Ba del 50% (1,5% Pd- $La_{0,5}Ba_{0,5}CoO_3/Al_2O_3$ o Pd-LBCO (0,5)/ Al_2O_3) como la formulación óptima desde el punto de vista del comportamiento catalítico en el proceso NSR. Este catalizador se propone como una alternativa viable al catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% BaO/Al_2O_3), proporcionando capacidades de almacenamiento de NO_x durante el ciclo pobre y producciones de N_2 (de hasta el 74,91%) significativamente superiores a las mostradas por el catalizador basado en Pt.

5. CONCLUSIONES

Después de realizar los correspondientes experimentos y analizar los resultados obtenidos, se han extraído las siguientes conclusiones generales de cada uno de los bloques:

i. Efecto del dopaje con Ba sobre la perovskita LaCoO_3 ($\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$).

- El bario acomodado dentro de la estructura, actúa como promotor estructural y textural. En este sentido, se pasa de una superficie específica de $12,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para la muestra sin dopar (LaCoO_3), a un valor máximo de $20,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$, mientras que la concentración del O_2 - α prácticamente se duplica, lo que se traduce en una mayor proporción de vacantes de oxígeno superficiales. Sin embargo, el efecto promotor del Ba para dopajes mayores, queda inhibido por una saturación de la estructura.
- En cuanto a la actividad catalítica del proceso NSR, se aprecia un efecto promotor del Ba acomodado en la estructura. El comportamiento de este compuesto como promotor textural y estructural, se traduce en un aumento de la conversión de NO a NO_2 del 57% para la muestra sin dopar, a valores superiores al 65% para dopajes en Ba del 20-30%, como consecuencia principalmente de la presencia de un mayor número de vacantes de oxígeno superficiales. Así mismo, el almacenamiento de NO_x pasa del 22,6% para la muestra sin dopar a valores próximos al 60% para la sustitución de un 30% de La^{+3} por Ba^{+2} . La mejora en el almacenamiento de NO_x , se asigna a un mejor compromiso entre oxidación de NO a NO_2 y una mayor proporción de centros de almacenamiento superficiales (vacantes de oxígeno, Ba estructural y BaCO_3). En base a los resultados obtenidos, se propone la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$, como formulación adicional a comparar en el siguiente bloque. Adicionalmente, se va a comparar la perovskita con mayor dopaje en Ba, por ser la que mayor proporción de centros de almacenamiento superficiales ofrece.

ii. Influencia del tipo de formulación perovskítica sobre el comportamiento catalítico en el proceso NSR de formulaciones del tipo: 1,5% Pd-30% $\text{ABO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{ABO}_3 = \text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3, \text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3, \text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ o $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$).

- El tipo de formulación perovskítica influye preferentemente sobre el grado y el tipo de segregaciones superficiales, así como en el tipo de interacción con el soporte. En este sentido, se aprecia que para la muestra de Co aparecen un mayor número de segregaciones en forma de (SrCO_3) , que en el caso de la muestra de Mn. Además, cómo el grado del acomodamiento del Ba es menor que el de Sr, se observan en estas formulaciones mayor proporción de impurezas en forma de BaCO_3 y BaCoO_3 . Por otro lado, las interacciones de las perovskitas de Co con el soporte son superiores a las de Mn, lo que se traduce en una migración de este compuesto desde la perovskita a la alúmina. En cuanto a las propiedades texturales y dispersiones metálicas, se aprecia unas elevadas superficies específicas ($124,5$ - $116,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) y elevadas dispersiones del Pd (24,9-33,1%) para todas las formulaciones soportadas. Finalmente, esto se traduce en unas adecuadas interacciones entre la perovskita y el Pd.
- En relación al comportamiento catalítico en el proceso NSR de los catalizadores con diferentes formulaciones perovskíticas, se ha observado que la formulación dopada

con un 50% en Ba (1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$), muestra valores de oxidación de NO a NO_2 (63,9% a 350 °C) muy superiores a los obtenidos por el catalizador modelo Pt-BaO/ Al_2O_3 (37,5% a 400 °C), lo que unido a su adecuada basicidad superficial, derivada de las mayores proporciones de segregaciones en forma de BaCO_3 , promueve significativamente el almacenamiento de NO_x hasta valores por encima del 90%, muy superiores a los obtenidos por el catalizador modelo (75%). Por otro lado, tanto la conversión global de NO, como la producción de N_2 alcanzan valores del 90% y 75% respectivamente. Los valores de producción de N_2 obtenidos, son comparables o superiores al catalizador modelo (65,8%) entre 200-400 °C. Por lo tanto, se propone la formulación 1,5% Pd-30% $\text{La}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ como una alternativa viable al catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% Ba/ Al_2O_3).

6. NOMENCLATURA

7.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

- BET: Brunauer, Emmetty y Teller.
- CA: Citric Acid (Ácido cítrico).
- DRX: Difracción de Rayos X.
- EEUU: Estados Unidos.
- FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
- HC: Hidrocarburos.
- ICP-AES: Espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo.
- IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry.
-
- LBCO: Perovskita de $\text{La}_x\text{Ba}_{1-x}\text{CoO}_3$
- LSCO: Perovskita de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$.
- LSMO: Perovskita de $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$.
- MP: Materia Particulada.
- NO_x : Óxidos de nitrógeno ($\text{NO}+\text{NO}_2$).
- 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).
- QMS: Qudruple Mass Spectrometry (Espectrómetro de Masas Cuadripolar).
- SCR: Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva).
- TCD: Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica).
- TFG: Trabajo de Fin de Grado.
- TPR- H_2 : H_2 Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con H_2).
- TQSA: Tecnologías químicas para la sostenibilidad ambiental.
- TWC: Three Way Catalyst (Catalizador de Tres Vías).

7.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

- A/C : Relación aire/combustible.
- A_m : Área de la sección transversal del adsorbato (nm^2).
- C : Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.
- CA/N : Relación Ácido Cítrico/Nitratos.
- D_{ext} : Diámetro exterior del reactor (cm).
- D_{int} : Diámetro interior del reactor (cm).
- d : Espaciado entre planos de una misma familia.
- d_c : Diámetro medio de cristal (nm).
- d_p : Diámetro medio de poro (Å).
- e : espesor de la capa adsorbida (nm).
- F_A^{ent} : Flujo del componente A a la entrada (mL min^{-1})
- F_A^{sal} : Flujo del componente A a la salida (mL min^{-1})
- K : Factor de forma.
- L : Longitud del reactor (cm).
- m : Masa (g).
- n : Múltiplo de la longitud de onda.
- N_A : Número de Avogadro: $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos mol^{-1} .
- NSC : NO_x Storage Capacity (Capacidad de almacenamiento de NO_x) (%).
- 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).
- R : constante de los gases ideales ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).
- r_p : radio de poro (nm)
- S_{BET} : Superficie específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$).

- T : Temperatura ($^{\circ}\text{C-K}$).
- T_{cal} : Temperatura de calcinación ($^{\circ}\text{C-K}$).
- t : Factor de tolerancia.
- t_p : Tiempo del periodo pobre (s).
- t_R : Tiempo del periodo rico (s).
- V_{ads} : Volumen de N_2 adsorbido ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).
- V_m : Volumen de gas adsorbido en la monocapa ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).
- V_{mol} : Volumen molar del gas ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$).
- V_p : Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).
- x : dopaje en Ba sobre la perovskita.
- $X_{\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2}$: Conversión de NO a NO_2 (%).
- Y_{NO_2} : Producción de NO_2 (%).
- $Y_{\text{N}_2\text{O}}$: Producción de N_2O (%).
- Y_{NH_3} : Producción de NH_3 (%).
- Y_{N_2} : Producción de N_2 (%).

7.3. SÍMBOLOS GRIEGOS

- β_{obs} : Ensanchamiento neto del pico de difracción observada (radianes).
- β_{ins} : Ensanchamiento neto del pico de difracción instrumental (radianes).
- ν : Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del sólido (\AA).
- θ : Ángulo de incidencia de la radiación ($^{\circ}$).
- λ : Longitud de onda de la radiación utilizada (\AA).
- Ψ : tensión superficial del adsorbato (nm).

7. BIBLIOGRAFÍA

Ammendola, P., Cammisa, E., Lisi, L. y Ruoppolo, G. (2012). Thermochemical Stability of Alumina-Supported Rh-LaCoO₃ Catalysts for Tar Conversion. *ACS Publications*, 51 7475-7481.

Batista, J., Albin Pintar, A., Mandrino, D., Jenko, M., Martin, V. (2001). XPS and TPR examinations of γ -alumina-supported Pd-Cu catalysts. *Appl. Catal. A: Gen*, 206, 113–124.

Bhavani, A.G., Kim, W.Y., Lee, J.S. (2013). Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO₂ Reforming of Methane. *ACS Catalysis*, 3, 1537-1544.

Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319.

Can, L., Fabien, A., Courtois, X., Royer, S., Blanchard, G., Rousseau, S. y Duprez, D. (2012). An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO_x reduction from lean exhaust gas. *Catal. Today*, 197 (1), 144 – 155.

Chagas, C. A., Toniolo, F. S., Magalhães, R. N. S. H., y Schmal, M. (2012). Alumina-supported LaCoO₃ perovskite for selective CO oxidation (SELOX). *Int. J. Hydrogen En.*, 5022-5031.

Chaloulakou, A., Mavroidis, I., Gavriil, I. (2008). Compliance with the annual NO₂ air quality standard in Athens. Required NO_x levels and expected health implications. *Atmos. Environ.*, 42 (3), 454-465.

Chauhan, A.J., Krishna, M.T., Frew, A.J., Holgate, S.T. (1998). Exposure to nitrogen dioxide (NO₂) and respiratory disease risk. *Rev. Environ. Health*, 13 (1-2), 73-90.

Clark, N.A., Demers, P.A., Karr, C.J., Koehoorn, M., Lencar, C., Tamburic, L., Brauer, M. (2010). Effect of early life exposure to air pollution on development of childhood asthma. *Environ. Health Perspect*, 118 (2), 284-290.

Constantinou, C., Li, W., Qi, G., y Epling, W. S. (2013). NO_x storage and reduction over a perovskite-based lean NO_x trap catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 134–135, 66-74.

Dacquín, J. P., Dujardin, C., & Granger, P. (2008). Surface reconstruction of supported Pd on LaCoO₃: Consequences on the catalytic properties in the decomposition of N₂O. *Journal of Catalysis*, 253(1), 37-49.

De La Torre, U. (2015). Sistemas SCR y NSR-SCR para DeNO_x en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización.

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.

Ding, Q., Xian, H., Tan, Y., Tsubaki, N. and Li, X. (2013). Mesoporous SiO₂-confined La_{0.7}Co_{0.3}CoO₃ perovskite nanoparticles: an efficient NO_x adsorber for lean-burn exhausts. *Catalysis Science & Technology*, 1493-1496.

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.

Estándares europeos de la gasolina y del diésel, disponible en <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php> acceso verificado 24-3-2017.

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

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

Grassian, V.H. (2005). *Environmental Catalysis*. Taylor & Francis, Boca Raton.

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. (2007). Transport and its infrastructure. *Climate Change: Mitigation, eds., Cambridge University Press*.

Kaneeda, M., Iizuka, H., Hiratsuka, T., Shinotsuka, N. Arai, M. (2009). Improvement of thermal stability of NO oxidation Pt/Al₂O₃ catalyst by addition of Pd. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 564–569.

Kim, C.H., Qi, G., Dahlberg, K. & Li, W. (2010). Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diesel Exhaust. *Science*, 327, 1624-1627.

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 diesel exhaust gas with urea and selective catalytic reduction”. *Comb. Sci. Technol*, 121: 85-102.

Lemaitre, J.L, Menon, P. G , & Delannay, F . (1984). The measurement of catalyst dispersion, EN: Characterization of Heterogeneous Catalysts, *ed Delannay Dekker*, Nueva York, 299-365.

Li, X.G., Chen, C., Liu, C., Xian, H., Guo, L., Lv, J.L., Jiang, Z. & Vernoux, P. (2013). Pd-Doped Perovskite: An Effective Catalyst for Removal of NO_x. *ACS Catalysis*, 3, 1071-1075.

Mahzoul, H., Brilhac, J. F., & Gilot, P. (1999). Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 20, 47-55.

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 epithelial cells: *An in vitro study, Respir. Med.* 101, 1155-1162.

Nafstad, P., Håheim, L.L., Wisløff, T., Gram, F., Oftedal, B., Holme, I., Hjermmann, I., Leren, P. (2004). Urban air pollution and mortality in a cohort of Norwegian men. *Environ. Health Perspect*, 112 (5), 610.

- Nagabhushana, B. M., Chandrappa, G. T., Chakradhar, R. P. S., Ramesh, K. P., & Shivakumara, C. (2005). Synthesis, structural and transport properties of nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$) powders. *Solid State Communications*, 13, 427-432.
- Najjar, H., Lamonier, J., Mentré, O., Giraudon, J. y Batis, H. (2011). Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO_{3+y} catalysts in methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 106, 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 synthesized using gelatin as organic precursor. *Materials Letters*, 64(24), 2700-2703.
- Onrubia, J. A., Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., González-Velasco, J. R. (2017). Key factors in Sr-doped LaBO_3 (B=Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 213, 198-210.
- 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 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ Nano Catalyst. *ACS catalysis*, 15, 609-21.
- 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/ Al_2O_3 monolith catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96(3–4), 329-337.
- Petkovic, L. M., Utgikar, V., Rashkeev, S. N. (2011). Structural Stability and Catalytic Activity of Lanthanum-Based Perovskites. *J.Phys.Chem*, 115, 8709-8715.
- Qi, G., & Li, W. (2012). Pt-free, LaMnO_3 based lean NO_x trap catalysts. *Catalysis Today*, 184, 1, 72-77.
- 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*.
- Sartipi, S., Khodadadi, A. A., & Mortazavi, Y. (2008). Pd-doped LaCoO_3 regenerative catalyst for automotive emissions control. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83(3–4), 214-220.
- Say, Z., Dogac, M., Vovk, E. I., Kalay, Y. E., Kim, C. H., Li, W., et al. (2014). Palladium doped perovskite-based NO oxidation catalysts: The role of pd and B-sites for NO_x adsorption behavior via in-situ spectroscopy. *Applied Catalysis B: Environmental*, 154–155, 51-61.
- Su, Y., Kabin, K., Harold, M. Amiridis, M. (2007). Reactor and in situ FTIR studies of Pt/BaO/ Al_2O_3 and Pd/BaO/ Al_2O_3 NO_x storage and reduction (NSR) catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 71, 207–215.
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Lijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., Kasahar, K. (1996). The

new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catal. Today*, 27, 63-69.

Tou, A., Einaga, H., & Teraoka, Y. (2013). Preparation of alumina-supported pd and LaMnO₃ catalysts with the site-selective deposition and their catalytic activity for NO–CO reaction. *Catalysis Today*, 201, 103-108.

Ueda, A., Yamada, Y., Katsuki, M., Kiyobayashi, T., Xu, Q., & Kuriyama, N. (2009). Perovskite catalyst (La, Ba) (Fe, Nb, Pd)O₃ applicable to NO_x storage and reduction system. *Catalysis Communications*, 11, 1, 34-37.

Voorhoeve, R., Remeika, J. y Trimble, L. (1976). Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 273, 3.

Wang, J., Su, Y., Wang, X., Chen, J., Zhao, Z., & Shen, M. (2012). The effect of partial substitution of Co in LaMnO₃ synthesized by sol–gel methods for NO oxidation. *Catalysis Communications*, 25, 106-109.

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*.

Zhang, H. M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N., y Yamazoe, N. (1990). Oxygen sorption and catalytic properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ Perovskite-type oxides. *Journal of Catalysis*, 121, 432-440.

Zhou, K., Chen, H., Tian, Q., Hao, Z., Shen, D., & Xu, X. (2002). Pd-containing perovskite-type oxides used for three-way catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189(2), 225-232.

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.

8. APÉNDICE

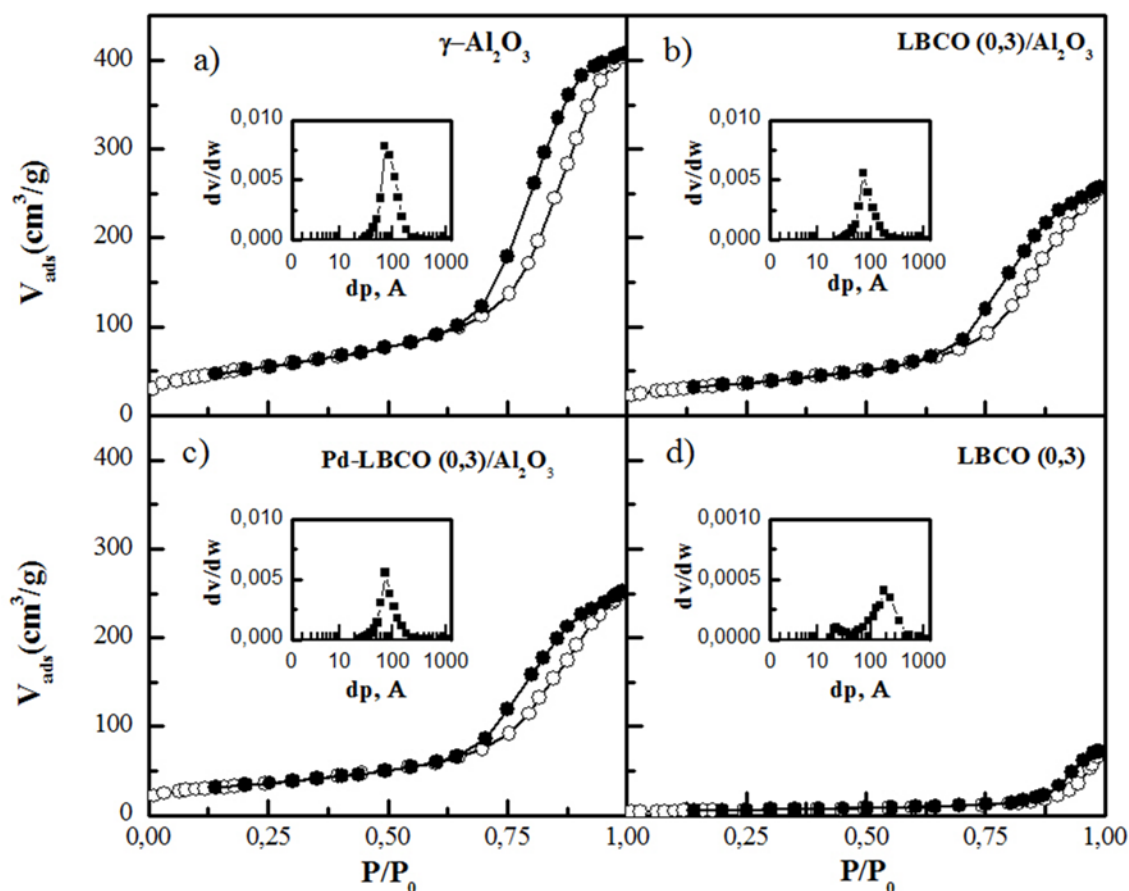


Figura S1. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ junto con la distribución de tamaño de poro (recuadros interiores) para muestras de (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{LBCO (0,3)/Al}_2\text{O}_3$, (c) $\text{Pd-LBCO (0,3)/Al}_2\text{O}_3$ y (d) LBCO (0,3)

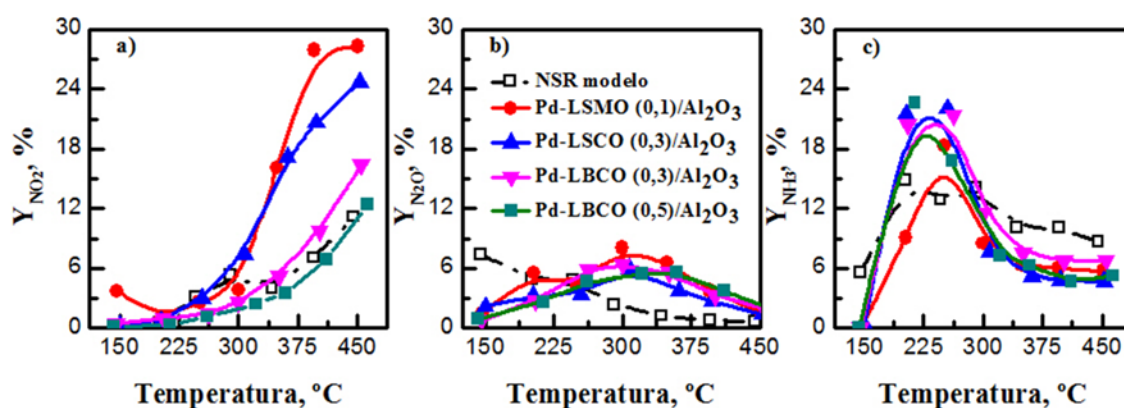


Figura S2. Evolución con la temperatura de a) producción de NO_2 (Y_{NO_2}), b) producción de N_2O ($Y_{\text{N}_2\text{O}}$) y c) producción de NH_3 (Y_{NH_3}) para las diferentes formulaciones perovskíticas propuestas, en comparación con el catalizador NSR modelo (1,5% Pt-15% $\text{BaO/Al}_2\text{O}_3$).