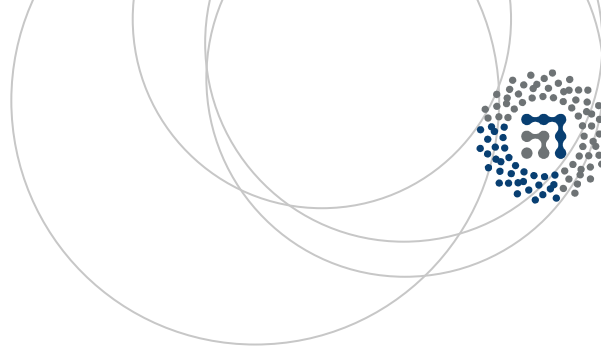


eman ta zabal zazu



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea  
Facultad de Ciencia y Tecnología



Trabajo Fin de Grado  
Grado en Ingeniería Química

# Síntesis de perovskitas de alta superficie para la oxidación y almacenamiento de $\text{NO}_x$

Autor:

Sergio Saiz Moral

Director:

Juan Ramón González Velasco

Codirector:

Beñat Pereda Ayo

## ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. FUENTES, EFECTOS Y LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE NO <sub>x</sub> .....	2
1.1.1. Fuentes de los NO <sub>x</sub> .....	2
1.1.2. Efectos sobre la salud y el medio ambiente.....	2
1.1.3. Normativa internacional para el control de NO <sub>x</sub> atmosférico .....	4
1.2. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE NO <sub>x</sub> PROVENIENTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL .....	5
1.2.1. Reducción catalítica selectiva de NO <sub>x</sub> (SCR).....	6
1.2.2. Almacenamiento y reducción de NO <sub>x</sub> (NSR).....	7
1.3. PEROVSKITAS .....	9
1.3.1. Introducción y antecedentes de las perovskitas .....	9
1.3.2. Estructura cristalina de los óxidos de perovskita.....	10
1.3.3. Síntesis de óxidos de perovskita con diferente morfología .....	11
1.3.3.1. Síntesis de óxidos tipo perovskita máscas .....	11
1.3.3.2. Síntesis de óxidos tipo perovskita soportadas.....	12
1.3.3.3. Síntesis de óxidos tipo perovskita mesoporosas ordenadas por nanocasting .....	13
1.3.4. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la eliminación de NO <sub>x</sub> en sistemas DeNO <sub>x</sub> .....	13
2. OBJETIVOS.....	15
3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPO .....	16
3.1. REACTIVOS.....	16
3.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	17
3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	19
3.3.1. Equipo para la impregnación (rotavapor).....	19
3.3.1.1. Equipo y protocolo .....	19
3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX) .....	20

3.3.2.1. Equipo y protocolo .....	21
3.3.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX) .....	22
3.3.3.1. Equipo y protocolo .....	22
3.3.4. Adsorción física de gases .....	22
3.3.4.1. Equipo y protocolo .....	25
3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ).....	25
3.3.5.1. Equipo y protocolo .....	25
3.4. EQUIPOS DE REACCIÓN .....	26
3.4.1. Sistema de alimentación.....	26
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 .....	30
4.1. INFLUENCIA DE LA IMPREGNACIÓN DE DISTINTAS CARGAS DE PEROVSKITA La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> SOBRE $\gamma$ -ALÚMINA.....	30
4.1.1. Caracterización del catalizador .....	30
4.1.1.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	31
4.1.1.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	32
4.1.1.3. Propiedades texturales .....	33
4.1.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	34
4.1.2. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	37
4.1.2.1. Actividad para la oxidación de NO a NO <sub>2</sub> .....	37
4.1.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO <sub>x</sub> .....	38
4.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LA PREPARACIÓN DE PEROVSKITAS La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> POR NANOCASTING.....	40
4.2.1. Caracterización del catalizador .....	41
4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX) .....	41
4.2.1.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	44

4.2.1.3. Propiedades texturales .....	44
4.2.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H <sub>2</sub> ) .....	46
4.2.2. Actividad catalítica de los catalizadores preparados a través del método de nanocasting .....	48
4.2.2.1. Actividad para la oxidación de NO a NO <sub>2</sub> .....	49
4.2.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO <sub>x</sub> .....	50
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	52
6. NOMENCLATURA.....	55
7. BIBLIOGRAFÍA.....	57

## 1. INTRODUCCIÓN

Los gases de escape generados por los motores de propulsión de los vehículos son uno de los principales contribuyentes a la contaminación atmosférica en áreas urbanas. Este hecho, sumado al continuo crecimiento de la demanda de automóviles, ha implicado una mayor concienciación por parte de la sociedad y organismos gestores en el control de los contaminantes. Este control se aplica tanto a motores de ciclo OTTO como de ciclo diésel, siendo los de segundo tipo los que copan la mayor parte del mercado Europeo, llegando a constituir el 53% de los vehículos matriculados en 2014.

La tecnología diésel experimentó un gran auge tras la crisis del petróleo de los años setenta. Ante la subida del precio del crudo, empresas de la envergadura de Volkswagen en Europa o Toyota en Japón realizaron una gran inversión en esta tecnología, lo que se tradujo en un desarrollo de motores más pequeños que pudieran ser utilizados en turismos.

Actualmente, en Europa, el diésel es el combustible de automoción más barato, favorecido por requerir de un proceso de refinado más sencillo que el de la gasolina. Su precio debe también al impulso industrial promovido por parte de grandes empresas con respecto a la gasolina, que supuso que los gobiernos fijasen impuestos menores para fomentar su uso.

Las medidas tomadas en Europa para controlar las emisiones provenientes de los vehículos con motores de combustión se enfocan principalmente en mejorar la eficiencia y el comportamiento ambiental de dichos motores. El control de las emisiones pasa por establecer unos límites en la concentración de hidrocarburos inquemados (HC), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), monóxido de carbono (CO) proveniente de la combustión incompleta del combustible y de materia particulada (MP) (De la Torre, 2015).

Los efectos sobre la salud humana de los compuestos anteriormente mencionados son complejos y variados. En el caso de la materia particulada hace referencia a partículas finas constituidas principalmente por materia carbonosa, cuyo reducido diámetro puede causar serios problemas respiratorios y cardiovasculares (Mazarella y cols., 2007). Los compuestos orgánicos volátiles (VOC's), junto con los  $\text{NO}_x$ , son los responsables de la niebla de ozono a nivel de suelo por su interacción con la luz solar. El ozono causa irritación en mucosas, dañando los pulmones y causando problemas respiratorios. El monóxido de carbono reduce el flujo de oxígeno en la sangre y es peligroso principalmente para personas con enfermedades cardiovasculares (Folinsbee, 1993). El dióxido de carbono es el principal causante del efecto invernadero, si bien no es peligroso para la salud salvo en grandes concentraciones. El  $\text{NO}_2$  promueve la formación de lluvia ácida (Parvulescu y cols., 1998).

Son varios los instrumentos implementados en los vehículos para reducir el impacto de los contaminantes previamente mencionados. El control de la materia particulada se realiza con filtros adecuados que se regeneran periódicamente mediante la combustión de la torta generada y así evitar sobrepresiones. Los gases de escape de los motores gasolina modernos se transforman parcialmente mediante los catalizadores de tres vías, conocido por sus siglas en inglés como TWC. Este proceso se desarrolló para convertir CO,  $\text{NO}_x$  y HC en compuestos no perjudiciales tales como el  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ . Sin embargo, los motores diésel funcionan predominantemente en condiciones de mezcla pobre, es decir, con relaciones aire/combustible elevadas, lo que supone una conversión ineficiente de los óxidos de nitrógeno (Bensaid y cols., 2010) y por lo tanto a día de hoy el control de los  $\text{NO}_x$  sigue siendo un importante reto tecnológico.

Para la eliminación de los  $\text{NO}_x$  se han desarrollado varias alternativas, siendo las tecnologías más prometedoras las que implican una reducción selectiva con un agente reductor como puede ser:  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{HC}$  o  $\text{NH}_3$ . La tecnología de almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$ , también conocida como NSR, y la reducción catalítica selectiva o SCR son las más desarrolladas planteadas hasta la fecha.

## 1.1. FUENTES, EFECTOS Y LEGISLACIÓN PARA EL CONTROL DE $\text{NO}_x$

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. Dentro de los mayores contaminantes del aire, los  $\text{NO}_x$  son de especial interés debido al continuo crecimiento de sus emisiones y de los efectos negativos derivados de las mismas. Por ello la regulación gubernamental para el control de emisiones contaminantes se ha vuelto más restrictiva a lo largo de los últimos años.

Durante este apartado se explicarán las principales fuentes de emisión de los óxidos de nitrógeno, así como sus efectos sobre la salud humana y el medio ambiente. También se abordarán la legislación impuesta y las tecnologías más prometedoras desarrolladas para su control.

### 1.1.1. Fuentes de los $\text{NO}_x$

Entre las fuentes naturales de óxidos de nitrógeno se encuentran la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, la combustión vegetal (incendios forestales y quema de rastrojos) y las erupciones volcánicas. Las emisiones antropogénicas se centran sobre todo en los gases de escape de vehículos motorizados y las plantas térmicas de producción de energía. En base a estas diferencias, las emisiones de  $\text{NO}_x$  se clasifican en fuentes móviles y estacionarias respectivamente, representando las móviles la mitad del total de emisiones. A pesar de que las fuentes antropogénicas son cuantitativamente menores que las biogénicas, en las últimas décadas han aumentado notablemente, provocando que las concentraciones de  $\text{NO}_x$  sean claramente superiores en los entornos urbanos e industriales.

Los óxidos de nitrógeno son habitualmente eliminados de la atmósfera de forma natural a través de la formación de materia particulada. La mayor parte de estos compuestos terminan en forma de nitratos, que son eliminados por su retención en las nubes, arrastre por agua de lluvia y sedimentación por deposición seca. El proceso mencionado se engloba dentro del ciclo del nitrógeno, esquematizado en la Figura 1.1.

### 1.1.2. Efectos sobre la salud y el medio ambiente

En el ámbito de la contaminación atmosférica se emplea la denominación óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), concepto que engloba diferentes compuestos.

- *Monóxido de dinitrógeno,  $\text{N}_2\text{O}$ .* Es un gas incoloro, no tóxico y no interviene en procesos fotoquímicos troposféricos.
- *Monóxido de nitrógeno,  $\text{NO}$ .* Es un gas incoloro, tóxico e interviene en procesos fotoquímicos troposféricos a través de los cuales se produce un equilibrio de interconversión entre  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

- *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, que contribuye sustancialmente a la formación de smog fotoquímico y llega a reducir sensiblemente la visibilidad.

Como ya se ha mencionado, los óxidos de nitrógeno son uno de los compuestos que más ha aumentado su concentración en los entornos urbanos e industriales a lo largo de los últimos años. Hay cuatro consecuencias inconvenientes principales directos derivados de las emisiones de  $NO_x$ : efectos negativos sobre la salud humana, generan lluvia ácida, reducen la capa de ozono estratosférico y disminuyen 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. Como ya se ha mencionado anteriormente, es un importante

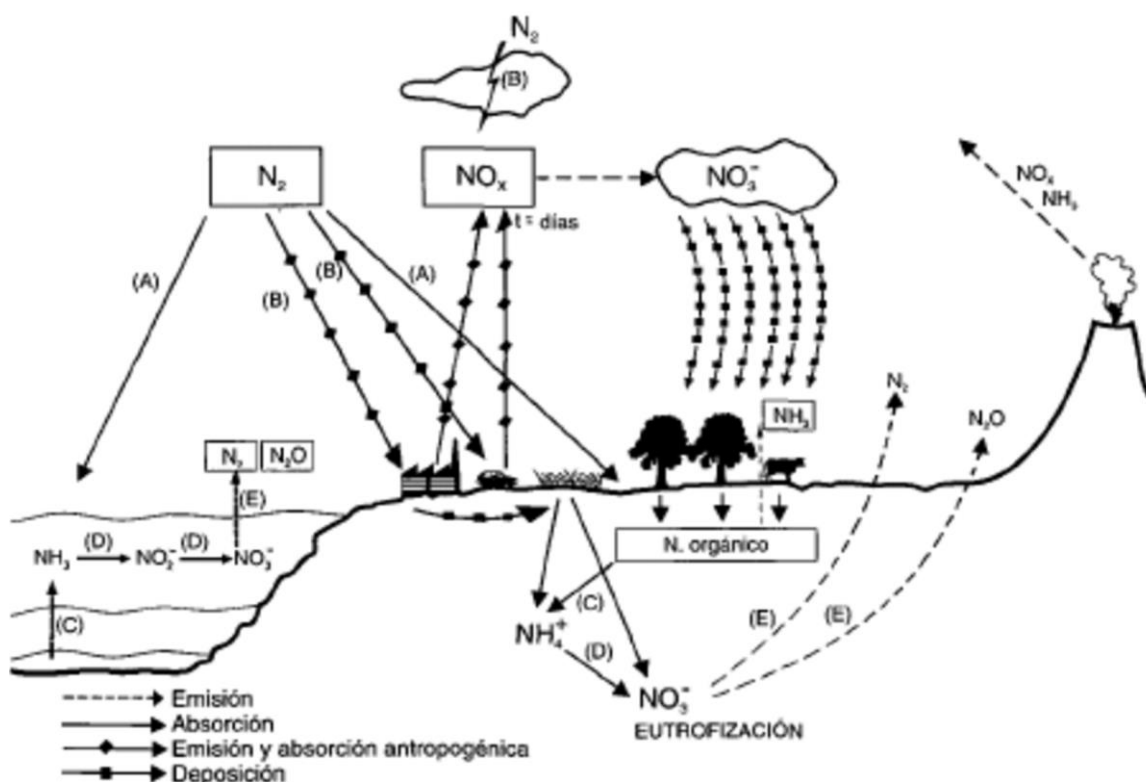


Figura 1.1. Ilustración del ciclo del nitrógeno.

precursor de la formación de ozono troposférico a través de una serie de reacciones de foto-oxidación con los VOC's. Este ozono es causante de diversas enfermedades respiratorias y reduce la capacidad pulmonar, convirtiéndose en un compuesto muy perjudicial para la salud humana. Además aumenta la capacidad oxidante de la atmósfera, sucediendo entonces la oxidación de  $\text{SO}_x$  y  $\text{NO}_x$  a sulfatos y nitratos. Cuando estos compuestos se disuelven en el agua de las precipitaciones se da el fenómeno de la lluvia ácida.

La lluvia ácida es un fenómeno sufrido sobre todo en el hemisferio norte. El agua de lluvia posee un pH aproximado de 5,7. Sin embargo, la presencia de diversos ácidos ocasiona valores inferiores a 5,0 en el norte de Europa, llegando ocasionalmente a 4,0 y raramente a 3,0. Entre otros problemas, causa cambios en el intercambio de nutrientes entre el suelo y las plantas, acidifica ecosistemas acuáticos y produce corrosión en construcciones humanas. En el proceso, el dióxido de nitrógeno se oxida fácilmente en el vapor de agua de las nubes para formar ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), uno de los principales constituyentes de la lluvia ácida. Éste ácido fuerte, de gran poder oxidante y altamente corrosivo, también puede formarse en fase gaseosa debido a la reacción del  $\text{NO}_2$  con el radical hidroxilo.



Uno de los mayores problemas de la lluvia ácida es su movilidad a través de enormes distancias, de tal forma que no siempre se sufre donde se produce. Por ejemplo, el 77% del azufre depositado en los Países Bajos procede de otros países, mientras que buena parte de la deposición ácida de Canadá procede de los EEUU (Kiely, 1999).

Otro mecanismo en el que participan los  $\text{NO}_x$ , concretamente el  $\text{NO}$ , es la destrucción de la capa de ozono estratosférico. El  $\text{NO}$  es fácilmente oxidable a  $\text{NO}_2$ , reduciendo el ozono de la siguiente forma:



Los óxidos de nitrógeno pueden reaccionar con los VOC's en las capas atmosféricas más bajas para producir nitrato de peroxiacetilo (PAN), nitrato de peroxibenzolilo (PBN) y otros agentes oxidantes que facilitan la formación de *smog* fotoquímico. Se conoce por este nombre a cualquier mezcla visible de agentes contaminantes del aire que en su conjunto reducen la visibilidad. Una experiencia realizada en Suecia ha demostrado que los periodos de mínima visibilidad se corresponden con máximas concentraciones de sulfatos y nitratos en la atmósfera (Sujey, 2013). El  $\text{NO}_2$  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 amarilla-parduzca.

### 1.1.3. Normativa internacional para el control de $\text{NO}_x$ atmosférico

La Comunidad Económica Europea (CEE), ahora la Unión Europea (UE), emitió en 1970 su primera directiva (Directiva 70/220/CEE) en la que detalla las medidas a tomar contra la contaminación del aire por gases de automóviles de pasajeros y vehículos comerciales. Todos los estados miembros de la CEE adoptaron esta directiva desde 1971.



La legislación para turismos y vehículos de motor diesel de uso pesado se ha ajustado desde 1992. En cada una de las sucesivas modificaciones de la directiva original los límites de emisión han ido disminuyendo. La Tabla 1.1 recoge los ajustes más importantes realizados con las denominaciones Euro 1 (1992), Euro 2 (1996), Euro 3 (2000), Euro 4 (2005), Euro 5 (2009) y Euro 6 (2014) para motores gasolina y diésel. En estas normativas se indican los límites para las emisiones para CO, HC, NO<sub>x</sub> y MP para turismos impulsados por motores gasolina y diésel.

Cabe destacar que hasta la década de los 90 la legislación europea ha estado retrasada con respecto a la de EEUU y Japón. 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.

Tabla 1.1. Límites máximos de emisión para turismos en la Unión Europea, g km<sup>-1</sup>.

Norma	Fecha	CO	HC	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	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

## 1.2. TECNOLOGÍAS PARA EL CONTROL DE NO<sub>x</sub> PROVENIENTES DE LOS GASES DE ESCAPE DE MOTORES DIESEL

Para controlar las emisiones de NO<sub>x</sub> 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), la tecnología TWC (*Three Way Catalyst*) tiene un gran grado de desarrollo y está totalmente consolidada.

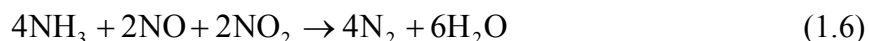
Sin embargo, en el caso de los motores de mezcla pobre la operación con relaciones aire/combustible superiores a la estequiométrica (A/C=20-60), conlleva que el control de los NO<sub>x</sub> sigue siendo un reto tecnológico. Por ello, en los últimos años el desarrollo de alternativas para el control de estos contaminantes ha centrado el interés del mercado

automovilístico. De las diferentes alternativas desarrolladas dos son las más prometedoras: los procesos NSR y SCR, basadas ambas en la reducción de  $\text{NO}_x$  mediante agentes reductores:

### 1.2.1. Reducción catalítica selectiva de $\text{NO}_x$ (SCR)

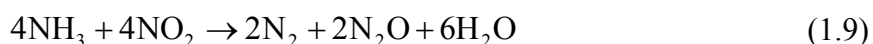
En los últimos diez años la tecnología de reducción catalítica selectiva ha sido utilizada predominantemente en motores diésel pesados. En motores más ligeros es una vía muy prometedora para la eliminación de  $\text{NO}_x$  debido al amplio abanico de agentes reductores disponibles, tales como hidrocarburos, urea, hidrógeno, etanol o amoníaco. 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).

Entre los agentes reductores propuestos para reducir los  $\text{NO}_x$  en una atmósfera con exceso de  $\text{O}_2$  el más utilizado es el amoníaco. Las reacciones aceptadas que tienen lugar durante el proceso son las siguientes:



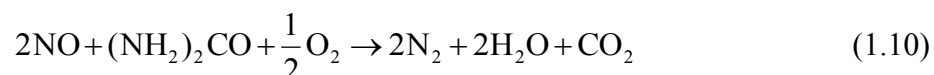
Estas reacciones se denominan como reacciones standard-SCR (1.5), fast-SCR (1.6),  $\text{NO}_2$ -SCR (1.7) y slow-SCR (1.8).

Habitualmente, en los gases de escape hay presencia de  $\text{NO}_2$  (llegando a una relación  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  del 10%). Cuando aumenta la concentración de  $\text{NO}_2$  ( $\text{NO}/\text{NO}_2 < 1$ ), se promueve la reacción (1.7). Sin embargo, esta reacción no es deseada, debido a que el exceso de  $\text{NO}_2$  puede producir  $\text{N}_2\text{O}$ , uno de los principales gases que genera el efecto invernadero.



Por su parte, la reacción slow-SCR (1.8) es minoritaria en comparación con las otras tres.

En motores diésel pesados el agente reductor más utilizado es la urea, que puede almacenarse como sólido o mezclado con agua como una solución. Un subproducto adicional de la inyección de urea es el  $\text{CO}_2$ . La reacción principal del proceso con urea es la siguiente:



Can y cols. (2012) proponen la urea como agente reductor más adecuado por ser muy selectivo, reaccionando preferentemente con  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  para dar  $\text{N}_2$ . Por otro lado, la necesidad de un tanque de almacenamiento con sistema de inyección para la urea es la principal desventaja para su implementación en vehículos ligeros, ya que la disponibilidad de espacio es mucho más limitada que en los vehículos pesados.

En el proceso SCR los catalizadores deben absorber y almacenar  $\text{NH}_3$  a bajas temperaturas ( $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para desorberlo después a mayor temperatura ( $200 \text{ }^\circ\text{C} < T < 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Hoy día se comercializan tres familias de catalizadores para esta tecnología: vanadio-wolframio, Cu/zeolita y Fe/zeolita.

Walker (2014) ha resumido recientemente las principales características de cada uno de estos catalizadores.

- Cu/Zeolita: Tiene el mejor comportamiento a baja temperatura y en estado estacionario muestran muy poca sensibilidad a la concentración de  $\text{NO}_2$ . Son envenenados por azufre y requieren etapas de limpieza a alta temperatura ( $> 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Fe/Zeolita: Tienen el mejor comportamiento a temperaturas elevadas, pero es necesario el control del  $\text{NO}_2$  en el gas de entrada para mejorar su comportamiento a baja temperatura. Sufren envenenamiento por hidrocarburos.
- Vanadio-Wolframio: Son los más baratos, pero tienen escasa durabilidad a alta temperatura (se deterioran a  $550\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Al igual que Fe/zeolita, el comportamiento a baja temperatura depende de la disponibilidad de  $\text{NO}_2$ .

### 1.2.2. Almacenamiento y reducción de $\text{NO}_x$ (NSR)

La tecnología NSR es la otra tecnología prometedora más desarrollada para el tratamiento de  $\text{NO}_x$  emitidos por los escapes de motores de mezcla pobre y diesel. Esta tecnología es en la que se centran los estudios realizados en el presente trabajo de fin de grado (TFG).

Los catalizadores NSR trabajan de forma cíclica entre mezclas pobres (oxidantes) y ricas (reductoras) de combustible en aire. El concepto fue introducido por Toyota a mediados de los 90 (Takahashi y cols., 1996). 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  $\text{NO}_x$  se adsorben sobre el catalizador, y cuando las condiciones se tornan ricas ( $A/C < 14,63$ ) se liberan y reducen los  $\text{NO}_x$  previamente almacenados.

Los centros para la adsorción y el almacenamiento de los  $\text{NO}_x$  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 y 2%. La capacidad de almacenamiento viene determinada por la basicidad del metal, de tal forma que decrece en el siguiente orden a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{K} > \text{Ba} > \text{Sr} \geq \text{Na} > \text{Ca} > \text{Li} \geq \text{Mg}$  (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 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) depositado todo sobre una estructura de tipo monolito. El catalizador modelo desarrollado en los turismos diésel hasta la fecha es el de Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la actualidad se asume que el mecanismo NSR se ajusta a las cinco etapas representadas en la Figura 1.2 (Epling y cols., 2004).

- Oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  (en atmósfera oxidante, periodo pobre).

- Adsorción de  $\text{NO}_x$  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 ( $\text{NO}_x$ ) almacenados en la superficie a la corriente (atmósfera reductora, periodo rico).
- Reducción de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$  (atmósfera reductora, periodo rico).

Cabe destacar que el rendimiento del proceso NSR es proporcional a la concentración del  $\text{NO}_2$  en la corriente de los gases de escape, puesto que el almacenamiento de  $\text{NO}_2$  es más eficiente que el de  $\text{NO}$ . Sin embargo, es habitual que la cantidad de  $\text{NO}_2$  de los gases de escape en motores diésel represente tan sólo el 5-10% de los  $\text{NO}_x$  totales, lo que sugiere la necesidad de una fase activa con elevada capacidad oxidante de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  como etapa crítica previa en el proceso NSR.

Por este motivo, habitualmente se emplean formulaciones con altas cargas de Pt (entorno 3,5 g de platino por cada litro de catalizador monolítico producido). Sin embargo, este metal noble tiene un elevado coste, escasas reservas y baja estabilidad térmica, lo cual supone una

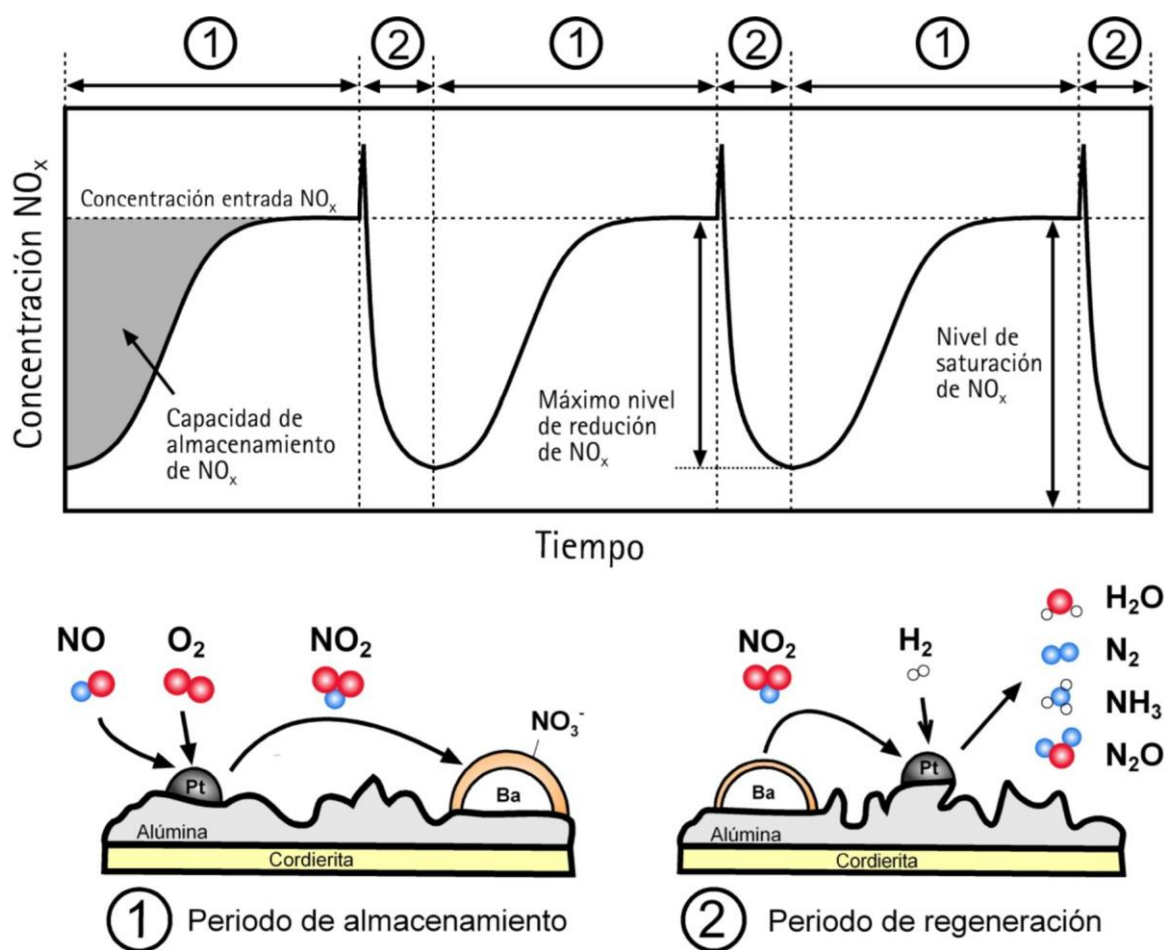


Figura 1.2. Curvas de concentración de  $\text{NO}_x$  durante los periodos de mezcla pobre y rica e ilustración del mecanismo NSR.

gran desventaja para la total implementación de esta formulación catalítica. 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.

### **1.3. PEROVSKITAS**

Inicialmente se denominó perovskita al escaso mineral  $\text{CaTiO}_3$ , descubierto en los montes Urales en Rusia por el mineralogista y Químico alemán Gustav Rose en 1839. Su denominación se estableció en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso Lev Alexeievitch Perovsky.

Las perovskitas son materiales cerámicos que, por lo general, forman estructuras cúbicas. Sus comportamientos van desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas y ferroeléctricos. La alteración de la estructura ideal de las perovskitas da lugar a la posibilidad de encontrar nuevas propiedades eléctricas y magnéticas.

Su uso industrial está en constante crecimiento y pueden llegar a suponer la sustitución de los metales nobles en catálisis heterogénea o la del silicio en el negocio de la producción energética en placas fotovoltaicas.

#### **1.3.1. Introducción y antecedentes de las perovskitas**

Los óxidos de perovskita, son materiales cerámicos con fórmula química general  $\text{ABO}_3$ . El catión A lo puede ocupar un metal alcalino, alcalinotérreo o de tierras raras, bismuto o plomo y el catión B por cualquier elemento de transición de configuración 3d, 4d y 5d que presente un radio pequeño en relación con el del catión A (Royer y cols., 2014).

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. 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. 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. De manera general, el catión B juega un papel esencial alterando la estructura electrónica del óxido tipo perovskita, modificando así su comportamiento en el proceso catalítico. Este efecto está controlado por la fuerza de enlace entre las especies B y las oxigenadas. Por ello, es considerado como responsable de la actividad catalítica. El catión A, por otra parte, es considerado como el responsable de proporcionar la estabilidad a la estructura cristalina.

Recientemente, 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. Entre las que se incluyen las reacciones electroquímicas como las reacciones de reducción de oxígeno (RRO) y las reacciones de evolución de oxígeno (REO), así como

reacciones heterogéneas gas-sólido como las de oxidación de monóxido de carbono, oxidación de metano y conversión de  $\text{NO}_x$  (Zhu y cols., 2015).

### 1.3.2. Estructura cristalina de los óxidos de perovskita

La estructura ideal de las perovskitas se puede ilustrar como un cubo en el que los cationes A ocupan los vértices, el catión B está en el centro y los oxígenos se encuentran en el centro de cada una de las caras (Figura 1.3). Esta estructura cúbica no es la única posible para las perovskitas, ya que pueden cristalizar en diversas geometrías, representando la de mayor simetría la cúbica.

La estabilidad de las perovskitas para un determinado grupo de cationes y aniones está definida por el denominado „factor de tolerancia  $t$ “. Este parámetro define la simetría del sistema y afecta significativamente a las propiedades dieléctricas. La tolerancia es un factor variable condicionado por el tamaño de los cationes y su valor limita la formación de una fase de tipo perovskita (Muller y Roy, 1974).

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (1.11)$$

El factor  $t$  viene determinado por la Ecuación 1.11, en la que  $R_A$ ,  $R_B$  y  $R_O$  representan los radios iónicos del catión A, B y del oxígeno respectivamente. La estructura perovskítica se forma cuando la tolerancia es cercana a 1, aunque algunas fases pueden formarse en el intervalo entre 0,90 y 1,10, como es el caso del  $\text{BaZrO}_3$  ( $t=1,01$ , cúbica) y del  $\text{CaTiO}_3$  ( $t=0,97$ , pseudo-ortorrómbica monoclinica).

Si el factor de tolerancia es mayor que la unidad los cationes A son grandes y los B pequeños, de tal forma que los pequeños tienen más espacio para moverse. Cuando el  $t$  es menor que 1 el

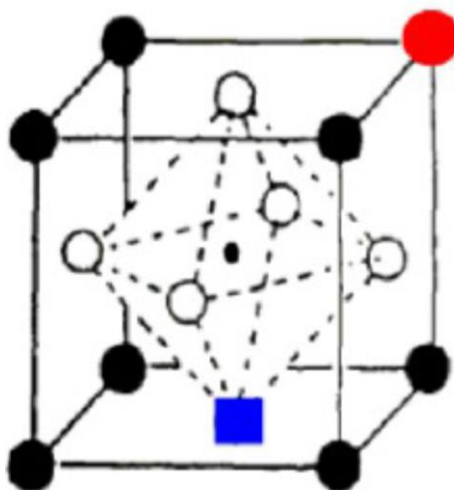


Figura 1.3. Modelo de óxido de perovskita con estructura  $\text{ABO}_3$  y sustitución parcial del catión A. El punto relleno grande (●) representa la sustitución del catión A por uno diferente, el círculo relleno más pequeño (●) el catión A, el punto vacío (○) los oxígenos, el cuadrado (■) una vacante de oxígeno y en el centro el catión B.

sistema presenta baja simetría, presentando cationes B de mayor tamaño (Moure y Peña, 2015).

Como se ha mencionado anteriormente, una de las formas de modular las propiedades de las perovskitas es sustituir parcialmente los cationes A o B por otros elementos de la tabla Periódica, dando lugar a una estructura del tipo  $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$ . Estudios previos mostraron como la sustitución parcial del catión trivalente A (La) por un ion alcalinotérreo (Sr), para conformar perovskitas con fórmulas químicas del tipo  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  mejoraba el comportamiento catalítico.

La sustitución parcial de La por Sr conlleva la formación de una estructura menos cristalina, facilitando su reducción por la creación de valencias anómalas del elemento B. De forma complementaria se da un aumento de las vacantes de oxígeno. Un esquema representativo de la estructura final se muestra en la Figura 1.3 (Royer y cols., 2014).

Una de las características más importantes para la reactividad de las perovskitas, sobre todo para sus propiedades redox, son las vacantes de oxígeno estructurales. Se pueden distinguir cuatro especies de oxígeno y diferentes estados de oxidación del catión B (Zhu y cols., 2014). En el caso del oxígeno, 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 ( $O^{2-}$ ).

### 1.3.3. Síntesis de óxidos de perovskita con diferente morfología

Se han analizado y desarrollado diferentes métodos de síntesis de las perovskitas desde su primera preparación a través del método cerámico en los años 70 (Yung-Fang y Yao, 1975). Es importante saber que cada método de preparación lleva a la producción del mismo compuesto pero con distinta simetría cristalina y estructura. El proceso que se elija dependerá de las propiedades finales que se deseen en la perovskita.

#### 1.3.3.1. Síntesis de óxidos tipo perovskita másicas

El primer método utilizado con cierto éxito para la obtención de perovskitas fue el sólido-sólido o método cerámico. Se basa en la calcinación a alta temperatura de la mezcla de precursores óxidos sólidos a alta temperatura, ya que la difusión entre fases sólidas es muy baja. Se necesitan tiempos de reacción muy altos y el resultado no es apto para catálisis debido al gran tamaño de grano y baja superficie específica de la perovskita obtenida (Voorhoeve y cols., 1976).

Durante el desarrollo de las técnicas de síntesis para aplicaciones catalíticas el principal objetivo ha sido mejorar las propiedades texturales de los óxidos de perovskita, principalmente aumentando la superficie específica del sólido (Teraoka y cols., 1985). Además, los esfuerzos se han dirigido a conseguir procesos de relativa sencillez, alta productividad y bajo consumo energético, lo que ha supuesto la creación de rutas de síntesis como la coprecipitación, el método de aerosoles, sol-gel o la molienda de bolas de alta energía, desarrolladas a partir de los años 80 (Royer y cols., 2014).

Estos métodos están basados en la disolución de precursores en un medio líquido, seguido de unas etapas de secado y calcinación (Baran, 1990). Utilizar un medio acuoso garantiza una mejor homogenización de los precursores, disminuyendo por lo tanto la temperatura de

cristalización varios cientos de grados, lo que supone un menor crecimiento de los granos y menor pérdida de área específica (Zhang y cols., 1990).

Actualmente, el método más adoptado es el de Pechini o sol-gel, por su relativa sencillez, alta productividad y eficiencia, ya que permite disminuir considerablemente la temperatura de calcinación, controlando mejor la morfología y estructura final del producto. En consecuencia se obtienen estructuras perovskíticas con una mayor dispersión y una distribución más homogénea de los componentes.

Sin embargo, las propiedades texturales (superficies específicas) obtenidas con estos métodos son todavía limitadas para su aplicación en alguno de los procesos de catálisis heterogénea. Esto se debe a las elevadas temperaturas de calcinación necesarias para conformar la estructura cristalina. Por ello, en los últimos años se han analizado nuevas alternativas de síntesis con el objetivo de mitigar estos inconvenientes.

### 1.3.3.2. Síntesis de óxidos tipo perovskita soportadas

Una de las formas más eficientes de disminuir el tamaño de cristal de las perovskitas es soportarlas materiales porosos de elevada superficie específica como la sílice mesoporosa, Ce-Zr-O, MgO o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre otros. Mediante este método las partículas quedan altamente dispersas y su aglomeración se ve obstaculizada.

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 acomplexante orgánico que actúe como director de estructura (ácido cítrico). Además, garantiza una mejor dispersión de los iones metálicos, así como un acabado más fino de los mismos, propiedades que facilitan la formación de perovskitas con adecuada superficie específica.

Como ventaja común a todos los métodos de impregnación, la carga de perovskita se puede controlar satisfactoriamente calculando la masa de los precursores necesarios. Adicionalmente, se reduce la temperatura de formación de la perovskita y se alteran sus propiedades fisicoquímicas por la interacción con el soporte, derivando en una mejor accesibilidad de la fase activa y una promoción de las propiedades catalíticas.

Su principal desventaja es que la introducción de la fase activa en el interior de los poros del soporte está muy limitada y por lo tanto su dispersión en los mismos será reducida. Consecuentemente, la relación entre fase activa e inactiva puede resultar baja e ineficiente en catálisis.

El soporte comercial más utilizado es la alúmina debido a su excelente actividad térmica y amplio espectro de propiedades físicas y catalíticas (área específica entre 0,5 y 600 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, amplia distribución de poros y diferentes niveles de acidez superficial). La más utilizada es la  $\gamma$ -alúmina, debido a su moderada superficie específica, 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 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.



### 1.3.3.3. Síntesis de óxidos tipo perovskita mesoporosas ordenadas por nanocasting

Otra alternativa planteada para solucionar las bajas superficies específicas y dispersiones de los componentes derivadas de las altas temperaturas de calcinación es la conformación de perovskitas porosas ordenadas. La obtención de un material poroso ordenado hace posible que la adsorción del reactivo pueda suceder tanto en la superficie como en el interior de los poros del catalizador, mejorando el área de contacto de la fase activa y por lo tanto sus propiedades catalíticas.

La síntesis de perovskitas porosas suele llevarse a cabo a través de métodos de plantilla dura (“hard template”) o blanda (“soft template”), que permiten producir estructuras mesoporosas con una estructura ordenada.

Generalmente se prefiere la plantilla blanda para la preparación de óxidos porosos inorgánicos ya que el soporte se puede retirar fácil y completamente, mientras que por la plantilla dura es necesaria una etapa de extracción de la sílice, pudiendo quedar trazas de la misma al final. Sin embargo, la preparación de la plantilla blanda es más compleja y difícil, lo que suele equilibrar la balanza a favor de las plantillas duras (Zhu y cols., 2014). En el caso de utilizar plantilla dura el método se suele llamar nanocasting. Entre los soportes con más proyección de futuro están las sílices porosas debido a la gran variedad de estructuras posibles.

Las sílices porosas se caracterizan por la presencia de poros entre 2 y 50 nm, lo que las hace atractivas para aplicaciones muy variadas. Presentan una elevada superficie específica (entorno a los  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) que permite almacenar gran cantidad de carga. Tienen un elevado volumen de poro, gran porosidad y ordenamiento. Además garantizan una buena estabilidad térmica y química.

La SBA-15, teóricamente inactiva frente a las perovskitas y de fácil retirada mediante dilución del catalizador en NaOH caliente; permite una alta producción en condiciones moderadas mediante métodos relativamente sencillos. Por ello, es una de las sílices habitualmente empleada. Además presenta un diámetro de poros adecuado con una distribución de los mismos estrecha. Estas características hacen que la síntesis de perovskitas ordenadas sea más sencilla que para otras sílices porosas.

### 1.3.4. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la eliminación de $\text{NO}_x$ en sistemas De $\text{NO}_x$

Como se ha comentado en apartados anteriores, para el control de emisiones de óxidos de nitrógeno en motores diésel se han desarrollado dos tecnologías por encima de las demás, la NSR y la SCR, siendo la primera la más extendida en vehículos ligeros. Esta tecnología demanda un catalizador con buena adsorción de  $\text{NO}_x$  durante una etapa de mezcla pobre rica en oxígeno y que mantenga su estabilidad en la atmósfera reductora de la etapa de mezcla rica.

Actualmente en la tecnología NSR la oxidación de los  $\text{NO}_x$  se lleva a cabo sobre centros de platino en los catalizadores Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que además de tener un elevado precio, tienen baja estabilidad térmica. La alta carga de metal noble en los catalizadores actuales hace pensar que el desarrollo tecnológico en esta dirección es insostenible. En este contexto, surgen las perovskitas como posibles sustitutos por su sencilla síntesis, alta estabilidad térmica y adecuada actividad para la oxidación de NO.

Las estructuras perovskíticas con más proyección son aquellas en las que el lantano ocupa el catión A y el cobalto o el manganeso el B. Ofreciendo una mayor estabilidad en ambientes reductores las de Mn.

Estudios previos inicialmente se centraron en establecer unas condiciones óptimas de síntesis de estas formulaciones (protocolo de calcinación, pH, disolución de los nitratos metálicos con ácido cítrico, así como su relación molar). El objetivo fue obtener unas propiedades fisico-químicas más adecuadas para obtener una mayor actividad en la oxidación de NO como etapa crítica previa en el proceso NSR.

Posteriormente, se buscó la promoción textural y estructural de estas formulaciones mediante el dopaje con otros cationes B (Sr, Ba, Ce., etc.) con el objetivo de mejorar la capacidad de oxidación de NO y de almacenamiento de NO<sub>x</sub>, llegando a la formulación óptima en las perovskitas de Mn de: La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub>. 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<sub>x</sub> durante el ciclo oxidante previo al ciclo reductor.

Por ello, este TFG propone como posibles alternativas de mejora de las propiedades texturales y la capacidad adsorbente de NO<sub>x</sub> de estos óxidos su síntesis sobre soportes porosos ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o la obtención de perovskitas mesoporosas ordenadas por nanocasting (sobre SBA-15). De esta forma se espera mejorar el comportamiento catalítico en el proceso NSR con respecto a las formulaciones óptimas desarrolladas hasta la fecha.

## 2. OBJETIVOS

La demanda de vehículos impulsados por motor de combustión ha crecido drásticamente desde mediados del siglo pasado. Como consecuencia, el control de los gases de escape de estos vehículos se ha convertido en un serio problema de contaminación y salud pública.

Los motores diésel operan con relaciones aire/combustible (A/C) superiores a la estequiométrica, que es la habitualmente empleada en los motores de gasolina. La operación en estas condiciones supone un gran ahorro energético y bajas emisiones de los gases de efecto invernadero. Sin embargo, en esta atmósfera netamente oxidante la reducción de los  $\text{NO}_x$  sigue siendo un importante reto tecnológico. Actualmente, una de las tecnologías más prometedoras desarrolladas para el control de emisiones de  $\text{NO}_x$  en vehículos ligeros es la conocida como NSR ( $\text{NO}_x$  Storage and Reduction). Uno de los principales inconvenientes para una total implementación son las altas cargas necesitarías de metales nobles (habitualmente Pt) para conseguir una adecuada oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ , como etapa crítica previa para un adecuado almacenamiento de los  $\text{NO}_x$ . La razón principal es el elevado coste, limitadas reservas y baja estabilidad térmica de este compuesto.

Como alternativa a los metales nobles se propusieron los óxidos tipo perovskita debido a su relativa sencillez de preparación, alta estabilidad térmica, correcta movilidad de oxígeno y adecuada actividad para la oxidación de NO. En estudios previos se establecieron las condiciones de síntesis y su formulación óptimas. Sin embargo, las propiedades texturales aún eran bastante limitadas debido a las elevadas temperaturas de calcinación necesarias para la obtención de la estructura cristalina. La mejora de dichas propiedades y como consecuencia de la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  se postula como el principal objetivo de este TFG, proponiéndose como posibles alternativas: su síntesis sobre soportes porosos ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o la obtención de perovskitas mesoporosas ordenadas por nanocasting (mediante el empleo de SBA-15 como plantilla).

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

- Determinación del método de preparación más adecuado para cada una de las alternativas de síntesis de perovskitas de alta superficie (soportar sobre soporte mesoporoso o nanocasting).
- Determinación de las propiedades físico químicas en función de la carga de perovskita empleada (15%, 30%, 45% y 100%) y la alternativa de preparación, haciendo especial hincapié en la identificación de las estructuras cristalinas generadas y la posible mejora de las propiedades texturales.
- Estudio del comportamiento catalítico de los diferentes catalizadores con el objetivo de encontrar la relación perovskita/soporte con la que se logren mejores resultados en la oxidación de NO y el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ .
- Análisis conjunto de las mejoras obtenidas para las dos alternativas de mejora propuestas (nanocasting o impregnación sobre un soporte).

### 3. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPO

En este capítulo se especifican los materiales, métodos y equipos empleados en este trabajo de fin de grado. En primer lugar, se detallan los reactivos necesarios para la síntesis de los catalizadores. Posteriormente, se describen la metodología y equipos de preparación empleados para su síntesis. A continuación, se realiza una descripción de las técnicas y equipos de caracterización utilizados para la determinación de las principales propiedades fisico-químicas. Finalmente, se explica el sistema de reacción a través del cual se ha estudiado la actividad catalítica en la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y el almacenamiento de NO<sub>x</sub> a lo largo de los ciclos NSR.

#### 3.1. REACTIVOS

Como ya se ha comentado en apartados anteriores, para la síntesis de la perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> se han utilizado precursores en forma de nitratos: el nitrato de lantano hexahidratado (La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) con una pureza del 99%, el nitrato de estroncio Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pureza 99% y el nitrato de manganeso tetrahidratado (Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O), pureza 98,5% de las casas *Fluka*, *Sigma Aldrich* y *Merck*, respectivamente. La razón de su elección es su adecuada solubilidad, lo que permite una buena homogeneización y correcto adentramiento en los poros de los soportes o tamices mesoporosos empleados. Además, tienen un alto poder oxidante, adecuado para las reacciones de oxidación-reducción que ocurren durante el proceso de calcinación necesaria para la conformación de la estructura cristalina tipo perovskita.

Como agente acomplejante, combustible y dispersante de los óxidos metálicos se utiliza ácido cítrico monohidratado (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>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. Adicionalmente, proporciona una adecuada homogeneidad de los diferentes compuestos en la superficie.

La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y un diámetro de poro de 67 Å.

La SBA-15 utilizada como plantilla mesoporosa ha sido suministrada por la casa *Glantreo* y en el proceso de producción se calcina a 550 °C. Según las especificaciones del fabricante, tiene una superficie BET de 744 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, un volumen de poro de 0,68 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y un diámetro de poro de 58 Å.

Para ajustar el pH de la disolución se emplea una base fuerte (disolución amoniaca, 25%) de la casa *Panreac* para ajustar el pH de la disolución inicial.

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 de los catalizadores se utiliza un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He de la casa *Praxair*.

- Los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y He de calidad 5,0 y provenientes de botellas calibradas de 5% O<sub>2</sub>/He y 5% H<sub>2</sub>/Ar, todos ellos suministrados por la casa *Praxair*.
- Los gases empleados para los ensayos de reacción, han sido Ar del 99,8% y NO del 99,9% de pureza suministrados por *Air Liquide*, y H<sub>2</sub> del 99,999% y O<sub>2</sub> del 99,999% de pureza suministrado por *Praxair*.

### 3.2. MÉTODO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método de preparación es de vital importancia para lograr un adecuado comportamiento del catalizador en polvo. Una buena dispersión tiene gran influencia principalmente para el almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>, que son los objetivos finales del presente estudio.

La síntesis del óxido de perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> se lleva a cabo a través del método del ácido cítrico. Este procedimiento se ha elegido por encima de otros debido a su sencilla aplicación, rapidez, eficiencia y productividad.

Inicialmente se pesa la cantidad requerida de los precursores de los elementos del óxido de perovskita conociendo la relación molar deseada de La y Sr como cationes A y Mn como catión B, además de su porcentaje másico con respecto a la alúmina o la sílice.

Los precursores se disuelven por separado y se añaden a un vaso de precipitados situado en una placa magnética con fuerte agitación durante 30 minutos para garantizar una buena homogenización.

Como agente acomplejante se emplea el ácido cítrico en una relación molar de 1,1 respecto al total de los nitratos metálicos. Esta relación fue fijada en estudios anteriores por ser la que proporciona una distribución más homogénea de los componentes y una estructura más porosa. Con el ácido cítrico se sigue el mismo procedimiento que para los precursores, disolviéndolo y aclarando bien el vaso al añadirlo a la disolución, manteniendo la agitación otros 30 minutos.

Posteriormente, se ajusta la molaridad de la disolución añadiendo agua destilada, la cual depende de la perovskita deseada, de tal forma que siempre se mantenga una concentración de cationes metálicos y ácido cítrico de 0,475 mol/L.

El siguiente paso consiste en ajustar la disolución hasta un pH 6, fijado en anteriores estudios por proporcionar una distribución más homogénea de los componentes. El pH inicial de la disolución es muy ácido, así que para alcanzar el valor deseado se utiliza una disolución amoniacal al 25%. Se adiciona gota a gota manteniendo siempre la agitación de la disolución. Una vez alcanzado el valor de pH deseado se homogeniza durante una hora. Al final del proceso se pasa de una disolución transparente a una rosácea.

A continuación, se lleva a cabo la impregnación húmeda del soporte o la plantilla mesoporosa. El procedimiento seguido es el mismo tanto para la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como para la SBA-15. En el caso de la alúmina esta ha sido sometida previamente a un tratamiento de molienda mecánica y tamizado hasta tamaños de partícula menores a 300  $\mu$ m y calcinación a 650 °C (4h) para estabilizar térmicamente sin penalizar sus propiedades texturales.

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

- En primer lugar, se pesa el contenido de alúmina o plantilla calculada para cada preparación.
- Posteriormente se comienza con el proceso de impregnación húmeda en el rotavapor modelo *B-480* de la casa *Büchi* (Apartado 3.3.1.1).
- A continuación se procede a la evaporación lenta del agua de la disolución. Al cabo de un tiempo se forma un gel viscoso, el cual se seca en una estufa a 120 °C durante toda la noche para eliminar la humedad residual.

Finalmente, 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 flujo de 5% O<sub>2</sub>/He. La calcinación se lleva a cabo a 600 °C, durante 4 h. Esta temperatura ha sido seleccionada en anteriores estudios por ser la mínima necesaria para conformar la estructura cristalina deseada, libre de impurezas sin penalizar en exceso las propiedades texturales.

La razón de someter el catalizador a una calcinación con flujo de gas se debe a que presenta varias ventajas con respecto a realizarlo en aire estático. Al usar un horno tubular cerrado se reducen las pérdidas de material. Los compuestos carbonatados (principalmente CO<sub>2</sub>) producidos en el proceso de calcinación son arrastrados por la corriente de aire, de tal forma que la eliminación de impurezas es más eficiente (Xian y cols., 2010). Adicionalmente, la autocombustión del ácido cítrico es muy exotérmica y rápida, lo que produce un aumento de temperatura muy alto en un corto intervalo de tiempo. Este fenómeno puede suponer la agregación de las partículas del catalizador. Al hacer pasar una corriente de gas, con una adecuada concentración de oxígeno, se mitiga el brusco aumento de temperatura y se inhabilita la sinterización (Xian y cols., 2010).

Tras la calcinación se consigue 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. Llegados a este punto, la perovskita soportada sobre γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya está completamente sintetizada.

Sin embargo, en el caso de la síntesis por nanocasting aún hay que eliminar la ‘plantilla’ de SBA-15 para obtener la réplica ordenada. Para ello, la muestra calcinada se disuelve en abundante disolución 2 M de NaOH a 80 °C. Posteriormente la disolución se hace pasar por un embudo Büchner a vacío con un filtro, de tal forma que la plantilla mesoporosa sobre el que se ha dispersado el catalizador sea arrastrada reteniéndose la perovskita. Finalmente, para eliminar el NaOH residual, la torta se lava con agua destilada varias veces. El resultado final es la fase activa del catalizador con la estructura del molde retirado.

Las muestras se referencian mediante LSMO seguido por el soporte o tamiz mesoporoso sobre el que se impregna (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SBA-15 en cada caso). Además viene precedido por un número que indica la carga soportada sobre la alúmina o inicialmente impregnada sobre la sílice.

### 3.3. TÉCNICAS Y EQUIPOS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores que se han estudiado a lo largo del trabajo de fin de grado han sido caracterizados por fluorescencia de Rayos X (FRX), mediante difracción de Rayos X (DRX), adsorción/desorción de N<sub>2</sub> y reducción a temperatura controlada por hidrógeno (TPR-H<sub>2</sub>).

A lo largo de este apartado se exponen las diferentes técnicas de caracterización de los catalizadores, así como, la metodología y equipamiento empleados.

#### 3.3.1. Equipo para la impregnación (rotavapor)

Para llevar a cabo, todas las impregnaciones se ha empleado el rotavapor modelo B-480 de la casa *BÜCHI*. Este equipo dispone de los siguientes componentes principales:

1. Una unidad de motor que hace girar el matraz de evaporación o el vial que contiene la muestra del usuario.
2. Un conducto de vapor que es el eje de rotación de la muestra, y es un conducto de prueba de vacío para el vapor que se extrae de la muestra.
3. Un sistema de vacío, para reducir sustancialmente la presión en el evaporador.
4. Una unidad de calefacción para calentar la muestra y controlar la evaporación.
5. Un condensador (un serpentín refrigerante) por donde circula agua corriente como refrigerante.
6. Un frasco de recolección de condensado en la parte inferior del condensador, para atrapar el disolvente destilado después de re-condensado.
7. Un mecanismo motorizado o mecánico para levantar rápidamente el matraz de evaporación del baño de calefacción.

##### 3.3.1.1. Equipo y protocolo

El procedimiento seguido para la impregnación de todos los catalizadores ha sido el siguiente:

- En primer lugar, se introduce en el matraz de evaporación la mezcla sobre la que se va a llevar a cabo la impregnación ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o SBA-15). Una vez introducida, se fijaba a la parte inferior del rotavapor de manera que el conducto de vapor quede en su interior.
- Una vez fijado el matraz se abre el sistema de vacío y se abre el flujo del refrigerante. Además, se enciende la unidad de calefacción y se fija la temperatura deseada. Se mantiene un tiempo en estas condiciones para producir una desgasificación y así mejorar la penetración de la disolución de los nitratos metálicos con el ácido cítrico, lo que promoverá una mayor dispersión dentro de los poros del soporte.

- Posteriormente, se introduce el matraz de evaporación en la unidad de calefacción para conseguir la evaporación deseada. Simultáneamente se enciende el sistema rotatorio para la buena homogeneización de la posterior mezcla.
- A continuación, se introduce lentamente la disolución con las sales precursoras del catalizador a impregnar por la parte superior del conducto de evaporación.
- Finalmente, el disolvente se va evaporando poco a poco ascendiendo por el conducto evaporador y condensando a su paso por el condensador, recogándose en el frasco de recolección. El proceso finaliza cuando se ha evaporado todo el disolvente y se tiene en el matraz la mezcla con aspecto de gel viscoso.

### 3.3.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X se realiza para conocer la composición mineralógica y estructural de los catalizadores, de tal forma que los resultados de esta técnica permitan conocer si se ha sintetizado la estructura requerida.

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

Cuando un Rayo X alcanza la superficie de un cristal a cualquier ángulo  $\theta$ , una porción del mismo es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada penetra en la segunda capa donde otra vez una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión desde los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. Bragg, expresó las condiciones necesarias para la difracción entre planos de átomos, en una forma matemáticamente simple conocida como Ley de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

Donde:  $n$  es un número entero (denominado orden de reflexión),  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra.

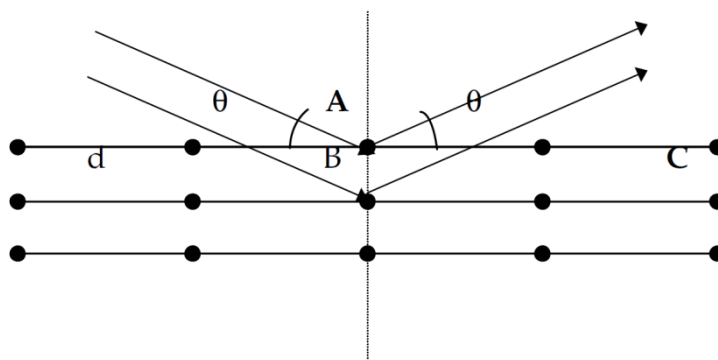


Figura 3.1. Condición de difracción de Bragg.

Supuestas las condiciones, cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación cualitativa. Las direcciones de difracción están determinadas únicamente por la forma y tamaño de la celda unidad. Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. Además existe una relación entre las intensidades de las



líneas de difracción de cada sustancia y su cantidad en la muestra, por lo que también puede emplearse para el análisis cuantitativo (Skoog y Leary, 1994).

El método más ampliamente extendido para realizar el análisis es el denominado “método del polvo”. El material a examinar se reduce a un fino polvo y se ubica en un portamuestras giratorio sobre el que se incide un haz de Rayos X monocromático. La muestra se somete a un movimiento giratorio que cambia el ángulo de incidencia, mientras que el detector realiza un barrido giratorio en un ángulo de  $2\theta$ . En consecuencia se dan unas difracciones de distinta intensidad para cada ángulo, obteniendo el denominado Difractograma de Rayos X.

### 3.3.2.1. Equipo y protocolo

El análisis de las muestras ha sido realizado en todos los casos en la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País vasco.

El equipo empleado para medir la estructura cristalina del catalizador ha sido el difractómetro *PANalytical Xpert PRO*, equipado con tubo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5418 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{CuK\alpha 2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ) 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.
- Las condiciones de operación a las que se somete la muestra en los Servicios Generales de la UPV son las siguientes:
  - 40 KV y 40mA con un barrido comprendido entre  $5$  y  $70^\circ 2\theta$ .
  - Tamaño de paso de  $0,02^\circ$  en  $2\theta$ .
- Finalmente, se obtienen los difractogramas característicos de los compuestos presentes en cada una de las muestras analizadas.

Uno de los parámetros a optimizar en las perovskitas sintetizadas es su tamaño de cristal. Éste se puede evaluar a través de la ecuación de Scherrer, que proporciona la dimensión media del cristal en la dirección perpendicular al plano de reflexión.

$$d_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Donde:  $d_c$  es el tamaño medio del cristal ( $\text{\AA}$ ),  $K$  el factor de forma,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación X utilizada ( $1,5418 \text{ \AA}$  debido al tubo de cobre) y  $\beta$  el ensanchamiento neto del pico de difracción (radianes).

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

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{ins}^2 \quad (\text{Según Warren}) \quad (3.3)$$

$$\beta = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}} \quad (\text{Según Scherrer}) \quad (3.4)$$

Donde:  $\beta_{\text{obs}}$  y  $\beta_{\text{ins}}$  son las anchuras observadas experimental e instrumental respectivamente (ambas en 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.

### 3.3.3. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

La espectrometría de fluorescencia de Rayos X es una técnica analítica empleada fundamentalmente para la determinación y cuantificación de los elementos presentes de muestras sólidas.

Esta técnica utiliza los rayos X que se generan en una muestra sometida a un bombardeo electrónico para identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Los rayos X se generan como consecuencia de choques inelásticos de los electrones incidentes que excitan los átomos de la muestra cediéndoles parte de su energía cinética, cuando los átomos vuelven a su estado fundamental emiten la radiación X característica. La detección de éstos se realiza mediante espectrómetros de dispersión de energías.

#### 3.3.3.1. Equipo y protocolo

El análisis de las muestras ha sido realizado en todos los casos en la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País vasco.

Previamente al análisis, se prepara una perla a partir de la muestra en polvo mezclándola con fundente *Spectromelt A12* de la casa *Merck* en proporciones aproximadas de 20:1.

El análisis químico se realiza en atmósfera de vacío, empleando un espectrómetro secuencial de fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda de la marca *PANalytical*, modelo *AXIOS*, dotado con un tubo de Rh, y tres detectores (flujo gaseosos, centelleo y sellado de Xe).

### 3.3.4. Adsorción física de gases

Las propiedades texturales de los catalizadores, como ya se ha comentado, definen en gran medida su comportamiento en reacción, por lo que conocerlas es prioritario. La textura se define por diferentes variables, entre las que cabe destacar las siguientes:

- Área superficial: superficie por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $L^2/M$  (L - longitud, M - masa).
- Volumen específico de poro: volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido, con dimensiones  $L^3/M$ .
- Tamaño de poro: diámetro de la sección transversal de cada poro o cavidad, con dimensión L. En general la forma de los poros en un catalizador no es geoméricamente perfecta, por lo que esta magnitud es considerada como el valor que

tendría el diámetro de la sección transversal de un poro cilíndrico que, a efectos catalíticos, se comportase igual que el poro real.

La medida de estas variables texturales se realiza a partir de dos técnicas especialmente extendidas, la adsorción de gases, en particular de nitrógeno y la porosimetría de intrusión de mercurio. En el presente TFG se emplea la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.

Los sólidos presentan fuerzas a escala molecular sin compensar en los átomos o iones que componen la superficie exterior, lo que genera fuerzas de atracción con respecto a moléculas gaseosas. Esta atracción resulta en la formación de enlaces de Van der Waals entre la superficie del sólido y las moléculas de adsorbato. El fenómeno en conjunto recibe el nombre de fisisorción y se caracteriza por la baja interacción energética, la escasa especificidad y la reversibilidad. La inespecificidad del proceso de adsorción física provoca que las moléculas de adsorbato tiendan a constituir una monocapa sobre la superficie del sólido. Por ello, para un sólido dado, la cantidad de moléculas de adsorbato requerida para constituir una monocapa dependerá exclusivamente del tamaño de la propia molécula de adsorbato. (De la Torre, 2015).

La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio, en función de la presión relativa del gas a adsorber recibe el nombre de isoterma. Su análisis matemático permite obtener el volumen necesario para lograr un recubrimiento del sólido en forma de monocapa y, en consecuencia, el cálculo de la superficie accesible del sólido. 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.

En la caracterización de catalizadores, cuatro son los tipos de isotermas comúnmente encontrados: tipo II, característica de sólidos macroporosos (tamaño de poro > 50 nm) o no porosos; tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos con tamaño de poro comprendido entre 2 y 50 nm; tipo I, característica de sólidos microporosos, con tamaño de poro inferior a 2 nm; tipo VI correspondiente a sólidos ultramicroporosos con tamaño de poro regular.

Los procesos de condensación capilar que tienen lugar en el interior de los poros dificultan la retirada del gas adsorbido en los poros de menor tamaño y es posible que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma no sean coincidentes, conduciendo al fenómeno denominado histéresis. La forma y presión relativa en las que aparezca la histéresis permite determinar las distribuciones de tamaño de poro. Según la IUPAC, existen cuatro tipos de histéresis dependiendo de si los poros son cilíndricos uniformes (H1), presentan cuello de botella (H2) o son en forma de rejilla uniforme (H4) o no uniforme (H3) (Katsumi, 1994).

Las diferentes isotermas e histéresis más habituales en catalizadores están representadas en la Figura 3.2, ordenadas por tamaño de poro decreciente.

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

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

Donde:  $V_{ads}$  es el volumen de gas adsorbido por unidad de masa en equilibrio (cm<sup>3</sup>/g),  $V_m$  el volumen del gas adsorbido en la monocapa (cm<sup>3</sup>/g),  $P$  la presión (kPa),  $P_0$  la presión de

saturación del adsorbato (kPa) y C el parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.

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

$$S_{\text{BET}} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{\text{mol}}} A_m \quad (3.6)$$

Donde:  $S_{\text{BET}}$  es la superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ),  $V_{\text{mol}}$  el volumen molar del adsorbato ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ),  $V_m$  el volumen del gas adsorbido en la monocapa ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ),  $A_m$  el área de la sección transversal del adsorbato ( $\text{nm}^2$ ),  $N_A$  el número de Avogadro y m la masa de la muestra (g).

Un método muy utilizado para obtener el volumen de poro y su distribución de tamaño en muestras mesoporosas es el propuesto por Barret, Joyner y Halenda (método BJH).

$$r_p = 10^3 \frac{2\psi V_{\text{ads}} \cos v}{RT \ln(P/P_0)} + e \quad (3.7)$$

Donde:  $r_p$  es el radio de poro (nm),  $\psi$  la tensión superficial del adsorbato (N/m),  $v$  el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido, T la temperatura (K), R la constante de los gases perfectos (8,314 J/mol K) y e el espesor de la capa adsorbida (nm).

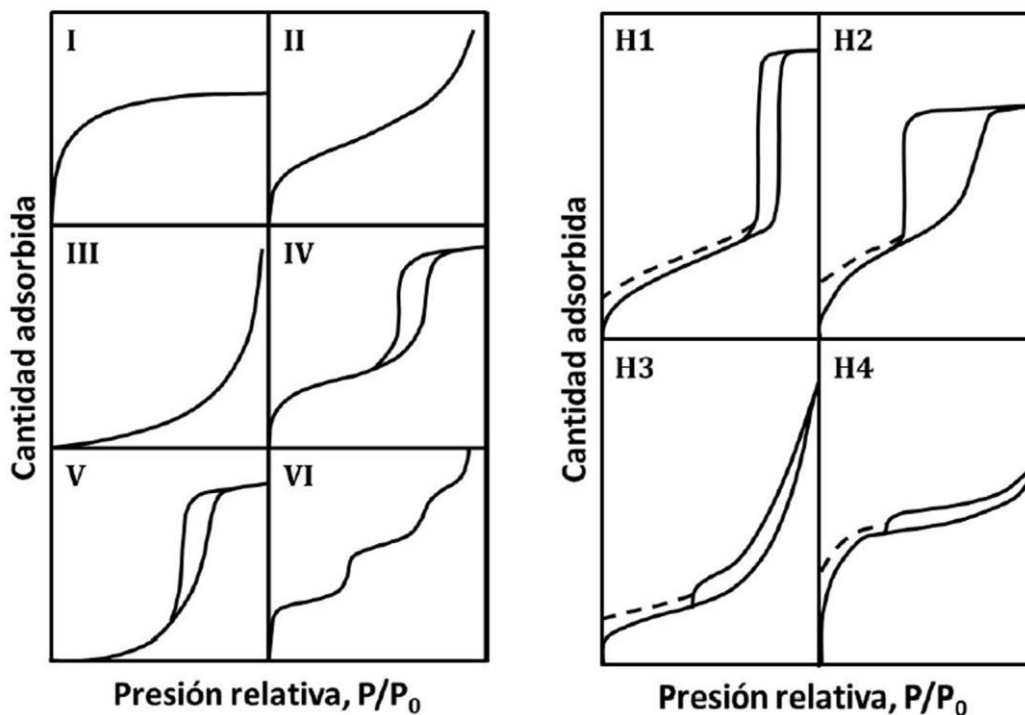


Figura 3.2. A la izquierda, representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción. A la derecha, forma de los posibles ciclos de histéresis.

#### 3.3.4.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para medir la superficie específica de las muestras de catalizador es el *TriStar II* de la casa *Micromeritics*.

El equipo mide el volumen de gas adsorbido a presiones relativas menores a 1, pero no es muy preciso para presiones relativas extremadamente bajas. Es capaz de medir superficies entre 20 y 50 m<sup>2</sup>, así que la masa de muestra se debe estimar consultando datos de superficie específica a través de la bibliografía. Teniendo en cuenta el soporte sobre el que se dispone la perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> se preparan muestras entre 0,15-0,30 g.

El equipo dispone de un sistema de desgasificación para eliminar las impurezas que puedan contener las muestras y un reactor de cuarzo donde se deposita la misma.

Para obtener información sobre las propiedades texturales de los catalizadores primero se realiza una exhaustiva limpieza de los reactores de cuarzo con acetona en ultrasonidos. Con el reactor ya seco, se procede al pesaje de la muestra. Posteriormente se desgasifican las muestras con nitrógeno a altas temperaturas durante ocho horas para eliminar impurezas. Tras esta desgasificación se vuelve a pesar la muestra para medir la pérdida de masa. A continuación, se coloca en el equipo de fisisorción dentro del reactor 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.

#### 3.3.5. Reducción a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>)

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 se obtendrá información acerca del número y naturaleza de especies reducibles presentes en la muestra, tanto cualitativa como cuantitativamente. Además se puede obtener información acerca del estado de oxidación en el que se encuentran los óxidos en el catalizador. Esto es muy importante ya que se espera que la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se vea favorecida por una promoción del Mn<sup>4+</sup> en las perovskitas sintetizadas.

##### 3.3.5.1. Equipo y protocolo

El equipo empleado para evaluar los estados de reducción que se dan en los catalizadores es el *AutoChem II* de la casa *Micromeritics*. Este equipo emplea hidrógeno como agente reductor, además de otros gases para el pretratamiento de la muestra y dispone de un detector de la conductividad térmica.

La muestra se dispone en un reactor de cuarzo en forma de U entre dos lechos de lana de vidrio. Inicialmente, se realiza una primera etapa de pretratamiento con un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He hasta 600 °C media hora, para la limpieza y oxidación total de la muestra. Simultáneamente una corriente de 5% H<sub>2</sub>/Ar de 30 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> va directamente al exterior sin pasar por la muestra, con el objetivo de estabilizar su caudal para la operación posterior.

Posteriormente, se enfría la muestra y se coloca la trampa para retener el posible H<sub>2</sub>O formado. Para ello se prepara una mezcla de N<sub>2</sub> líquido-alcohol isopropílico en forma de hielo roto.

Finalmente, se hace pasar el flujo de 5% H<sub>2</sub>/Ar por la muestra a la vez que hay una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 950 °C.

El resultado son una serie de picos de reducción a unas temperaturas concretas con diferente intensidad según la muestra que se pueden asignar a las distintas especies presentes en el catalizador.

### 3.4. EQUIPOS DE REACCIÓN

Para estudiar la actividad de los catalizadores se han realizado varios experimentos en la bancada de reacción equipada con controladores automáticos de variables de proceso en los laboratorios de investigación del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería química, UPV-EHU, Leioa). En estos ensayos se estudia el comportamiento de los catalizadores para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y almacenamiento en el proceso NSR.

El equipo, que ha sido diseñado y construido por el grupo de investigación, puede tratar un caudal máximo de 6000 mL/min y consta de 3 elementos principales: Sistema de alimentación, sistema de reacción y sistema de análisis.

#### 3.4.1. Sistema de alimentación

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

Consta de once líneas por las que introducir al sistema de reacción los siguientes gases: N<sub>2</sub>, Ar, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, NO, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. La alimentación del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y el CO está dividida en dos líneas, una para caudales elevados (150 L min<sup>-1</sup>) y otra para bajos (4 L min<sup>-1</sup>).

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

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

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

En este trabajo fin de grado la alimentación empleada en los ensayos de reacción NSR es de NO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 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 ( $D_{\text{ext}} = 35 \text{ mm}$ ,  $D_{\text{int}} = 9 \text{ mm}$ ,  $L = 430 \text{ mm}$ ) con tres resistencias espaciadas a 75, 125 y 260 mm de la base. La temperatura se controla mediante el sistema *SCADA* y para ello hay un recubrimiento de 130 mm de espesor que aísla el horno.
- Tubo externo ( $D_{\text{int}} = 35 \text{ mm}$ ,  $L = 540 \text{ mm}$ ) alojado concéntricamente en el interior del horno y en el que se introduce posteriormente el tubo de reacción.
- Tubo de reacción de acero inoxidable ( $D_{\text{ext}} = 20 \text{ mm}$ ,  $D_{\text{int}} = 11 \text{ mm}$ ,  $L = 230 \text{ mm}$ ). Se fija por la parte inferior del sistema de reacción y se consigue un cierre hermético mediante una serie de juntas y bridas.

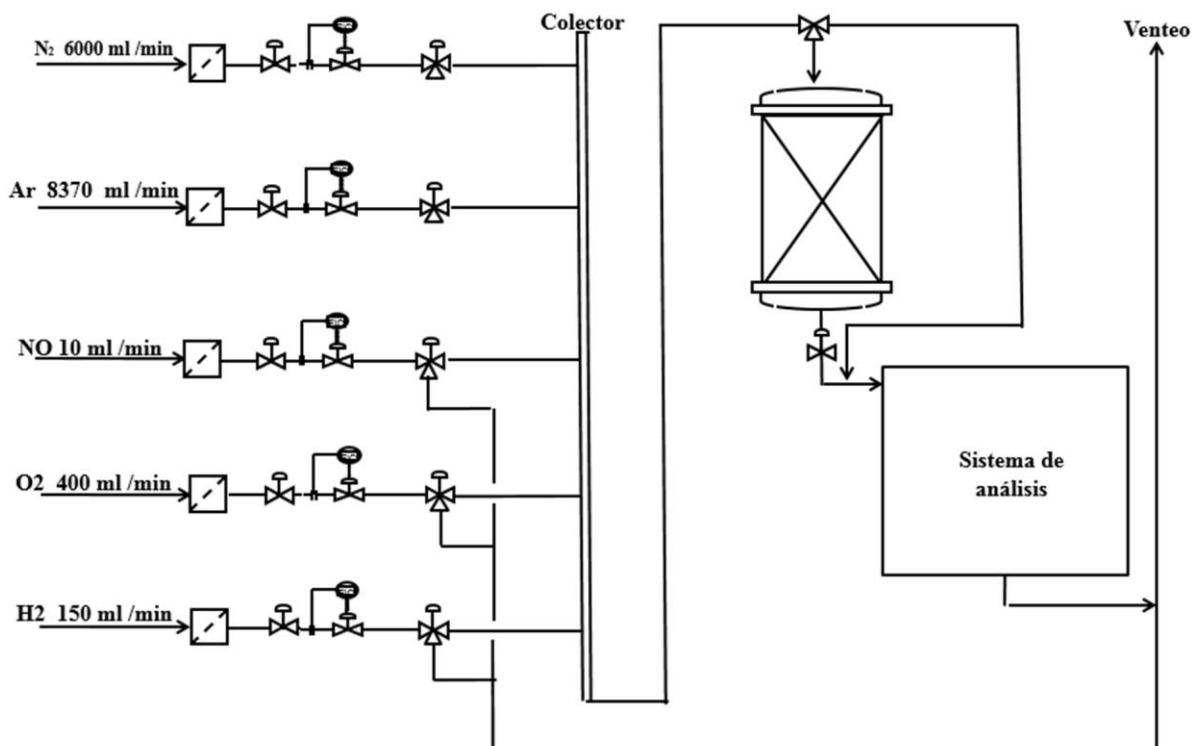


Figura 3.3. Diagrama de flujo del sistema de reacción.

- 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<sub>2</sub>).

#### 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  $\lambda = 400 - 500 \text{ cm}^{-1}$  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 (LN<sub>2</sub>-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<sub>2</sub> eliminando el agua y CO<sub>2</sub> 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.

#### 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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> 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 dos 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 °C a 450 °C y se han grabado datos cada 50 °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<sub>x</sub>. La composición de los gases de entrada en el ciclo de almacenamiento ha sido de 500 ppm de NO, un 6% de O<sub>2</sub> y 3% de H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> y Ar como gas portador. El caudal total se ha establecido en 1750 ml min<sup>-1</sup> o 4400 ml min<sup>-1</sup> en el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina o sintetizados por nanocasting respectivamente. La diferencia de caudal corresponde a una velocidad espacial de 120.000 h<sup>-1</sup> en ambos casos, similar a las condiciones de operación reales. Los gases han sido alimentados al reactor por controladores máxicos y los perfiles de concentración detectados en el analizador infrarrojo a la salida han sido 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 una señal constante de NO y NO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> mediante la siguiente ecuación:

$$X_{\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2} = \frac{\text{NO}^{\text{ent}} - \text{NO}^{\text{sal}}}{\text{NO}^{\text{ent}}} = \frac{(\text{NO}_2^{\text{sal}})_p}{(\text{NO}_x^{\text{sal}})_p} \quad (3.8)$$

La cantidad total de NO<sub>x</sub> almacenada (NO<sub>x</sub><sup>alm</sup>) durante el ciclo pobre se define como:

$$\text{NO}_x^{\text{alm}} (\mu\text{molNO}) = (\text{NO}^{\text{ent}})_p - (\text{NO}_x^{\text{sal}})_p \quad (3.9)$$

Los parámetros de las ecuaciones (3.8) y (3.9) se calculan mediante la integración de las expresiones correspondientes de sus funciones con el tiempo:

$$(\text{NO}^{\text{ent}})_p = F_{\text{NO}}^{\text{ent}} t_p \quad (3.10)$$

$$(\text{NO}_x^{\text{sal}})_p = \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_x}^{\text{sal}}(t) dt \quad (3.11)$$

$$(\text{NO}_2^{\text{sal}})_p = \int_0^{t_p} F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}}(t) dt \quad (3.12)$$

## 4. RESULTADOS

Este capítulo se divide en dos bloques principales. En un primer bloque se estudia la influencia de la impregnación de distintas cargas de perovskita de fórmula óptima  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sobre un soporte poroso de elevada superficie específica y se compara con respecto al catalizador sin soportar tomado como base para el presente TFG.

En un segundo bloque el estudio se ha centrado en determinar la influencia de la impregnación de las cargas empleadas en el primer bloque esta vez sobre una plantilla mesoporosa que posteriormente será eliminada. El objetivo es obtener perovskitas mesoporosas másicas ordenadas por el método de nanocasting.

En ambos bloques, se han obtenido las principales propiedades físico-químicas mediante distintas técnicas de caracterización. Posteriormente se ha analizado su actividad para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  así como su capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  mediante diferentes ensayos de reacción llevados a cabo en las condiciones de reacción detalladas en el apartado 3.5.

### 4.1. INFLUENCIA DE LA IMPREGNACIÓN DE DISTINTAS CARGAS DE PEROVSKITA $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ SOBRE $\gamma$ -ALÚMINA

La primera estrategia seguida para la obtención de perovskitas de alta superficie ha sido realizar la síntesis del óxido  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sobre  $\gamma$ -alúmina, empleada como soporte de alta porosidad. Se ha analizado la influencia de la carga soportada con el objetivo de determinar el porcentaje de perovskita en el catalizador final que permita un uso más eficiente de la misma. La comparación de las propiedades físico-químicas entre los catalizadores sintetizados se realiza a través de las técnicas de caracterización descritas en el apartado 3.3.

Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores en fórmula granulada en la bancada de reacción descrita en el Apartado 3.4 para comprobar qué relación perovskita/soporte proporciona una mayor actividad para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  y almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . A su vez, los resultados extraídos de los ensayos catalíticos se relacionan con las principales características físico-químicas de las muestras.

En una etapa previa se analizó la influencia de la impregnación de una misma carga de perovskita sobre la alúmina en polvo o granulada. Se observó que con la alúmina en polvo se obtenía una distribución más homogénea de la fase activa. Por ello, todos los catalizadores se prepararon siguiendo esa metodología.

Para realizar el presente estudio se han preparado tres catalizadores granulados con fracciones másicas de la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  del 15%, 30% y 45% soportadas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La síntesis se ha realizado bajo las condiciones óptimas establecidas en el Capítulo 3.2, conocidas de estudios anteriores.

#### 4.1.1. Caracterización del catalizador

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización de los catalizadores sintetizados. El objetivo de la misma es conocer las principales propiedades físico-químicas de los catalizadores, tales como la composición química, la estructura cristalina y las principales propiedades texturales y redox.

#### 4.1.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La primera técnica de caracterización indispensable para las formulaciones perovskíticas estudiadas es la difracción de Rayos X, ya que permite comprobar si se ha obtenido la estructura cristalina deseada sin la presencia de otras fases adicionales en forma de impurezas o segregaciones.

La Figura 4.1 muestra los difractogramas correspondientes a la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y los tres catalizadores con contenidos del 15, 30 y 45%  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  soportados sobre alúmina, junto a la perovskita másica sin soportar tomada como base para este estudio.

En el difractograma correspondiente a la alúmina se observan tres picos de difracción principales situados a  $37,6^\circ$ ,  $45,9^\circ$  y  $67^\circ$ , identificados mediante triángulos rellenos ( $\blacktriangle$ ). Estos picos son característicos de una alúmina cúbica de baja cristalinidad (picos de difracción

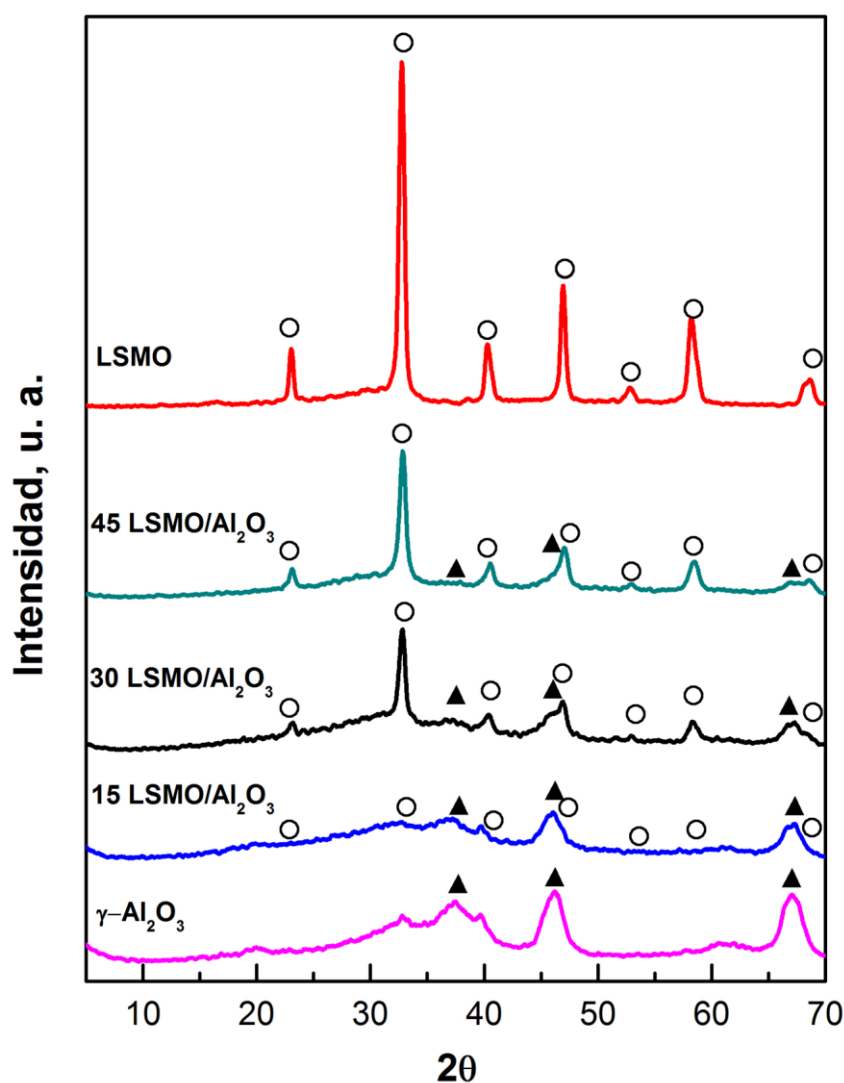


Figura 4.1. Difractogramas de Rayos X para las muestras de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  soportadas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en distintas proporciones, el óxido tipo perovskita másico y el soporte. Representando los triángulos los picos para la alúmina ( $\blacktriangle$ ) y los círculos huecos (○) los correspondientes a la estructura perovskítica.

anchos y poco intensos). Esto coincide con lo que cabría esperar para la alúmina y su uso como soporte catalítico. A su vez, se observan estos picos para las diferentes cargas de perovskita sobre la alúmina y la contribución de la misma a elevar el fondo del difractograma, sobre todo para bajos contenidos en perovskita.

Simultáneamente se observan picos estrechos e intensos característicos de una estructura muy cristalina y ordenada. Estos picos se encuentran a  $23,3^\circ$ ,  $33,0^\circ$ ,  $40,6^\circ$ ,  $47,5^\circ$ ,  $59,2^\circ$  y  $68,0^\circ$   $2\theta$ , característicos de una perovskita romboédrica  $\text{La}_{0,98}\text{MnO}_{2,92}$ , identificados mediante círculos huecos ( $\circ$ ).

En ninguno de los casos se identifican picos adicionales característicos de impurezas o segregaciones. Esto indica que el método de síntesis es satisfactorio en cuanto a la obtención de la estructura cristalina tipo perovskita pura, sin reactividad con el soporte. Destacar que, para la muestra con un 15% de perovskita sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  los picos son prácticamente inapreciables, lo que se asigna a la alta dispersión de la perovskita sobre la superficie y los poros del soporte como consecuencia de la baja carga incorporada.

Uno de los objetivos de soportar la perovskita sobre alúmina es limitar el crecimiento de los cristales del óxido y conseguir una estructura tipo perovskita más dispersa. Esta característica se puede evaluar a partir de los difractogramas mediante la estimación de tamaño de cristal por la Ecuación de Scherrer (3.2), explicada en el apartado 3.3.2.

En la Tabla 4.2 se muestran los tamaños de cristal estimados para la muestra sin soportar tomada como base y las muestras con diferentes cargas de perovskita sobre la alúmina. Se observa cómo se consigue pasar de un tamaño de cristal de unos 20 nm a tamaños de cristal de 13-16 nm para las muestras con una carga del 30 y 45% de perovskita respectivamente. Los resultados muestran que el uso de alúmina como soporte permite una disminución del tamaño de cristal del óxido de perovskita, lo que *a priori* supone una mayor dispersión y accesibilidad a la fase activa.

#### 4.1.1.1. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El objetivo de realizar la prueba de Fluorescencia de Rayos X es conocer el contenido real en perovskita obtenido para los catalizadores soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la Tabla 4.1 se muestra una comparativa de los valores nominales con respecto a los valores reales obtenidos. Se observa en todos los casos valores reales similares a los valores nominales obtenidos. Estos valores se sitúan ligeramente por encima, lo que se asigna a posibles pérdidas de la alúmina

Tabla 4.1. Contenido de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en las muestras de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  soportadas sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Muestra	Contenido nominal $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , %	Contenido real $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , %	Contenido real $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , %
15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	15	16,7	80,3
30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	30	37,3	61,5
45 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	45	45,8	50,2

durante la autocombustión ocurrida en el proceso de calcinación.

#### 4.1.1.3. Propiedades texturales

El objetivo principal del presente Trabajo de Fin de Grado es mejorar las propiedades texturales de los óxidos de perovskita. La estrategia de soportarlos sobre alúmina intenta mejorar las bajas superficies específicas derivadas de las altas temperaturas de calcinación requeridas para la conformación de la estructura tipo perovskita.

La Figura 4.2 muestra las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  junto con la distribución de tamaño de poro para la alúmina, un 30% de perovskita soportado sobre alúmina y la perovskita sin soportar.

En primer lugar, analizando las isothermas, se puede concluir para todos los casos que corresponden a sólidos mesoporosos, ya que todas tienen la forma característica similar a la de las isothermas de tipo IV según la clasificación de la IUPAC. La única diferencia observada en cada caso es la cantidad de  $N_2$  adsorbida, la cual está relacionada con la superficie específica. Además, para presiones relativas altas, aparece un ciclo de histéresis correspondiente a la tipo H1, que hace referencia a sólidos con poros regulares en forma y tamaño.

A su vez se observa para las muestras con alúmina una distribución de tamaño de poro unimodal, que en todos los casos está centrado alrededor de  $110 \text{ \AA}$ . Esto coincide con el tipo de histéresis observado. Por otra parte, para la muestra sin soportar es bimodal con una contribución principal centrada en torno a  $150 \text{ nm}$  y una minoritaria entre  $20\text{-}30 \text{ nm}$ , asignadas al espacio entre partículas y los poros de las mismas respectivamente.

La Tabla 4.2 muestra las principales propiedades texturales obtenidas a partir de las correspondientes isothermas de adsorción-desorción para cada una de las muestras. Todas las muestras soportadas presentan un aumento de superficie específica con respecto a la muestra sin soportar ( $35,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), lo cual es atribuido a una buena dispersión sobre la superficie del soporte.

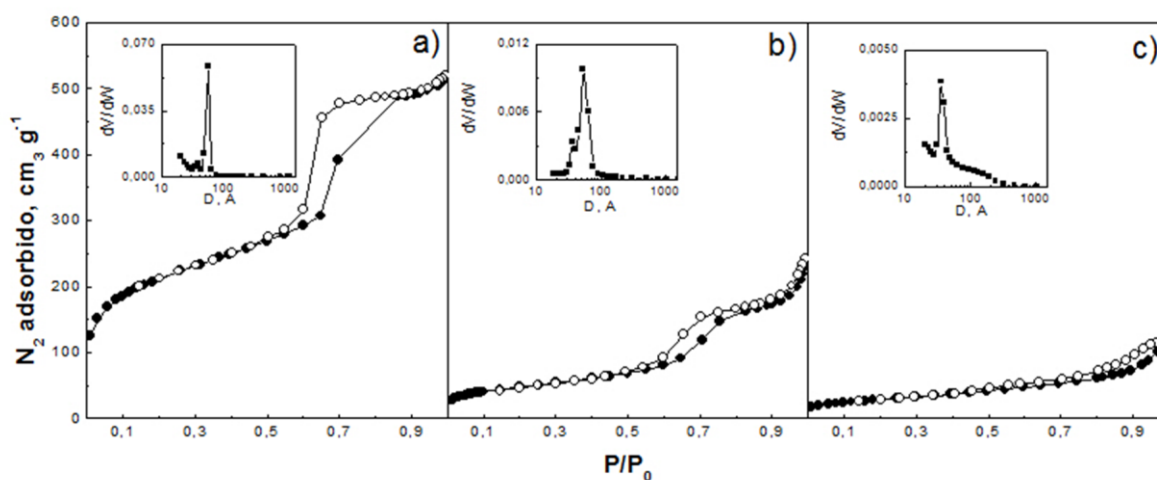


Figura 4.2. Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$  junto con la distribución de tamaño de poro para muestras de (a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 30%  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  (30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y (c)  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  (LSMO).

Tabla 4.2. Superficie BET, diámetro de partícula y volumen de poros para  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  soportado sobre alúmina en diferentes proporciones.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$d_p, \text{Å}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$dc, \text{nm}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	196,7	126,0	0,64	-
15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	149,4	108,9	0,43	-
30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	125,4	117,2	0,39	12,7
45 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	108,4	112,3	0,33	16,1
LSMO	35,0	149,3	0,17	19,

Adicionalmente, se observa una disminución progresiva de la superficie específica de los catalizadores soportados a medida que aumenta la carga de perovskita. Para la muestra con una carga del 45% es de  $108,4 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  mientras que para el soporte alúmina es de  $196,7 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ . Esto se atribuye a un taponamiento progresivo total o parcial de los poros del soporte a medida que aumenta el porcentaje de perovskita incorporado. Adicionalmente, se observa una concordancia entre los valores de superficie específica y del volumen de poros.

Por otra parte, el diámetro de poro para la muestra cargada con un 15% de perovskita es menor que para la del 30%. Este fenómeno es debido al cierre preferencial de los poros de menor tamaño. Sin embargo, para el caso de la soportada con un 45% el diámetro de poro disminuye, lo que se atribuye a un taponamiento conjunto de los poros de menor y mayor tamaño a medida que se introduce más carga de perovskita. De esta forma es posible deducir que la carga óptima estará en torno a estos valores, ya que si ésta sigue aumentando es posible cerrar los poros completamente y perjudicar el comportamiento del catalizador durante la reacción.

#### 4.1.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

La reducción a temperatura programada con  $\text{H}_2$  como agente reductor es una herramienta muy útil para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de la reducibilidad de la superficie de los óxidos, así como la heterogeneidad de la misma. Los estudios de Zhu y cols. (2014) atribuyen los picos de reducción exclusivamente a cambios en el estado de oxidación del catión B y a las diferentes especies de oxígeno involucradas en el proceso. Debido a esto, es posible conocer la influencia de la carga de perovskita sobre tipo y proporción de especies de Mn y oxígeno presentes en los óxidos  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ .

La Figura 4.2 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno, obtenidos para los catalizadores con un 15%, 30% y 45% de perovskita soportada sobre alúmina, junto con el catalizador másico preparado por los métodos convencionales.

En un experimento a temperatura programada con el soporte, se comprobó que la alúmina no contiene especies reducibles, por lo que el consumo de hidrógeno para las muestras soportadas se atribuye a las especies de la perovskita exclusivamente. Los diferentes picos y

los niveles de los mismos indican que hay diferentes especies reducibles en el catalizador. En todos los casos se observan dos regiones de reducción, centradas por orden creciente de temperatura entorno 150-530 °C y 550-930 °C respectivamente. La región correspondiente al pico situado a menores temperaturas está relacionada con la reducción de  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$ . El segundo pico, centrado entre 670-930 °C, se asigna a la reducción de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  con la correspondiente destrucción de la perovskita y formación de los óxidos correspondientes ( $\text{MnO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  y  $\text{SrO}$ ).

Sin embargo, en el primer pico hay contribuciones adicionales ya que muestra dos hombros a baja y alta temperatura. El hombro a menor temperatura (por debajo de 250 °C en todos los casos) se relaciona con el oxígeno débilmente quimisorbido no estequiométrico superficial (especie  $\alpha_1\text{-O}_2$ ), el cual no conlleva cambios estructurales en la perovskita. Mientras que el hombro a mayor temperatura (entre 300-475 °C), se corresponde con la pérdida de la especie  $\beta\text{-O}_2$ , que supone la reducción parcial de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$  y/o  $\text{Mn}^{4+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  superficial sin la destrucción de la perovskita. La segunda zona se asigna, como ya se ha comentado, a la reducción total de  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , cuyos hombros se corresponden al grado de inmersión del Mn en la estructura de la perovskita (Najjar y cols., 2011).

De forma general, las muestras soportadas sobre alúmina presentan un primer pico más intenso que en el caso de la perovskita másica y una proporción del segundo situado a mayores temperaturas significativamente inferior. Esto, sumado al desplazamiento hacia

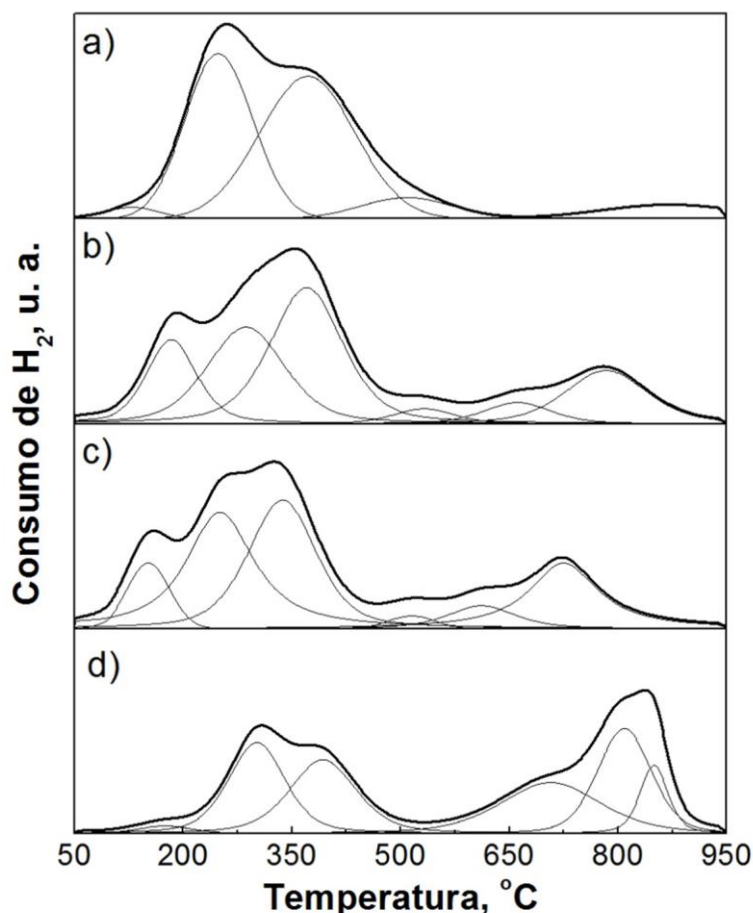


Figura 4.2. Perfiles de reducción a temperatura programada de  $\text{H}_2$  para muestras de (a) 15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (b) 30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) 45 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y (d) LSMO.

menores temperaturas, indica que soportando la perovskita sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se ha logrado una estructura más fácilmente reducible, con menores interacciones y una mayor proporción de especies superficiales. Este comportamiento se asigna a una mayor dispersión de la perovskita. Adicionalmente se observa que la proporción del primer pico con respecto al segundo disminuye con contenidos crecientes en perovskita como consecuencia de una mayor aglomeración de la misma.

Finalmente en la Tabla 4.3 se muestran los consumos de hidrógeno por gramo de fase activa para cada una de las especies identificadas, determinados a partir de la deconvolución de los picos de reducción correspondientes a cada muestra. La cantidad del  $\text{O}_2$  quimisorbido superficial ( $\alpha_1\text{-O}_2$ ) y  $\text{Mn}^{4+}$  ( $\alpha_2\text{-O}_2$ ) alcanza un máximo para una carga del 30% de perovskita sobre la alúmina, lo que se asigna a un mejor compromiso entre dispersión de los diferentes componentes y movilidad del oxígeno estructural. Cabe destacar que la menor proporción de estas especies se alcanza para la muestra sin soportar lo que se asigna a una menor dispersión de los diferentes componentes de la perovskita.

Tabla 4.3. Cantidad de cada especie reducida en  $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$  según los perfiles de TPR- $\text{H}_2$  para  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en diferentes proporciones.

Muestra	$\alpha_1\text{-O}_2, \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	$\alpha_2\text{-O}_2, \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	$\beta\text{-O}_2, \mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{+2}$ total, $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$
15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	231	4036	4913	1415
30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1822	4137	4137	2819
45 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	1057	3810	3679	3201
LSMO	181	2124	2085	5210

Por otro lado, se observa una correlación entre las especies asociadas a la reducción de  $\text{Mn}^{+3}$  a  $\text{Mn}^{+2}$  más superficial ( $\beta\text{-O}_2$ ) y estructural (segundo pico a mayor temperatura), ya que un aumento de la primera conlleva una disminución de la segunda y viceversa. Por ello, la muestra con un 15% de perovskita sobre la alúmina (15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es la que mayor proporción tiene de las especies reducidas menor temperatura lo que se asocia a la mayor dispersión de la fase activa en esta muestra lo que conllevará una promoción la presencia de una mayor superficie accesible. Como consecuencia, habrá mayor proporción de  $\text{Mn}^{+3}$  superficial y menor del inmerso en la estructura. Por lo tanto, se puede concluir que estas especies reducibles estarán directamente relacionadas con la superficie específica. Esto explica la menor proporción del ( $\beta\text{-O}_2$ ) de la perovskita másica y la mayor proporción de la especie reducida a mayores temperaturas.

La oxidación parcial de  $\text{Mn}^{+4}$  a  $\text{Mn}^{+3}$  se relaciona a su vez con un incremento de los defectos estructurales superficiales. Numerosos estudios han investigado la relación de la variabilidad de los estados de oxidación  $\text{Mn}^{+4}/\text{Mn}^{+3}$  con reacciones de oxidación de NO, CO e hidrocarburos. En base a esta teoría, el catalizador con una carga del 30% en perovskita



dispone de una mayor capacidad para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> (Arandiyán y cols., 2013), lo cual habrá de corroborarse a través de los ensayos de reacción.

#### 4.1.2. Actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En este apartado se analiza la eficiencia de los catalizadores sintetizados en el proceso NSR. En primer lugar, se estudia la etapa de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, etapa crítica previa indispensable para el proceso NSR. Posteriormente, se evalúa su actividad para el almacenamiento de NO<sub>x</sub> durante el periodo pobre. Los ensayos se realizan en el equipo de reacción descrito en el Apartado 3.4. Para poder comparar los catalizadores se ha igualado la cantidad de masa de fase activa (perovskita) a 0,5 g. Sin embargo, esto conllevaría que el volumen del lecho fuese distinto en cada caso. Por ello, tomando como referencia el catalizador con mayor proporción de alúmina se han diluido en cuarzo el resto de catalizadores hasta alcanzar el volumen de lecho de dicha muestra. Para mantener la velocidad espacial entorno a 120000 h<sup>-1</sup> se ha aumentando el caudal hasta 4400 ml min<sup>-1</sup>.

##### 4.1.2.1. Actividad para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>

La oxidación de NO a NO<sub>2</sub> es una etapa crítica previa indispensable en el proceso NSR. Puesto que el almacenamiento será proporcional a la concentración de NO<sub>2</sub> en el medio de reacción, es por ello que el catalizador modelo requiere de altas cargas de Pt para poder alcanzar valores de oxidación adecuados.

En la Figura 4.3 se recoge el comportamiento de los catalizadores soportados sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en distinta proporción para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> junto con el catalizador sin soportar y el soporte alúmina. En primer lugar, se puede observar que la alúmina no tiene actividad catalítica en la oxidación de NO. La baja conversión observada a mayores temperaturas se asigna a la oxidación de NO no catalítica por efecto de la alta temperatura. Esto permite concluir que las conversiones observadas para las muestras soportadas son derivadas únicamente de la presencia de la perovskita.

En todos los casos se observa una evolución de la conversión en función de la temperatura similar. Inicialmente la conversión aumenta con la temperatura hasta 350-400 °C, debido a la promoción de la constante cinética. A continuación, se observa una disminución de la misma para todos los casos, limitada por la termodinámica del proceso, derivada de la exotermicidad de la reacción.

La conversión alcanzada con catalizadores dispersos sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es, en todos los casos, superior a la del catalizador másico, lo que indica que la impregnación sobre el soporte de alta superficie mejora su comportamiento para la oxidación por una mayor dispersión de los componentes.

La formulación que proporciona mayores valores de conversión de NO a NO<sub>2</sub> en todo el intervalo de temperatura es la que tiene un 30% de perovskita soportada, seguido por este orden por la del 15% y 45%. Estos resultados coinciden con la tendencia de observada para la especie  $\alpha_2$ -O<sub>2</sub> asignado al par redox Mn<sup>+4</sup>/Mn<sup>+3</sup> (representado por el pico situado entre 200 y 350 °C en la Figura 4.2).

Durante este proceso el Mn es parcialmente reducido proporcionando oxígeno activo para el proceso generándose una vacante de oxígeno. Posteriormente es reoxidado por adsorción de un oxígeno del medio de reacción. Por lo tanto, el inestable estado de oxidación del Mn<sup>+4</sup> y

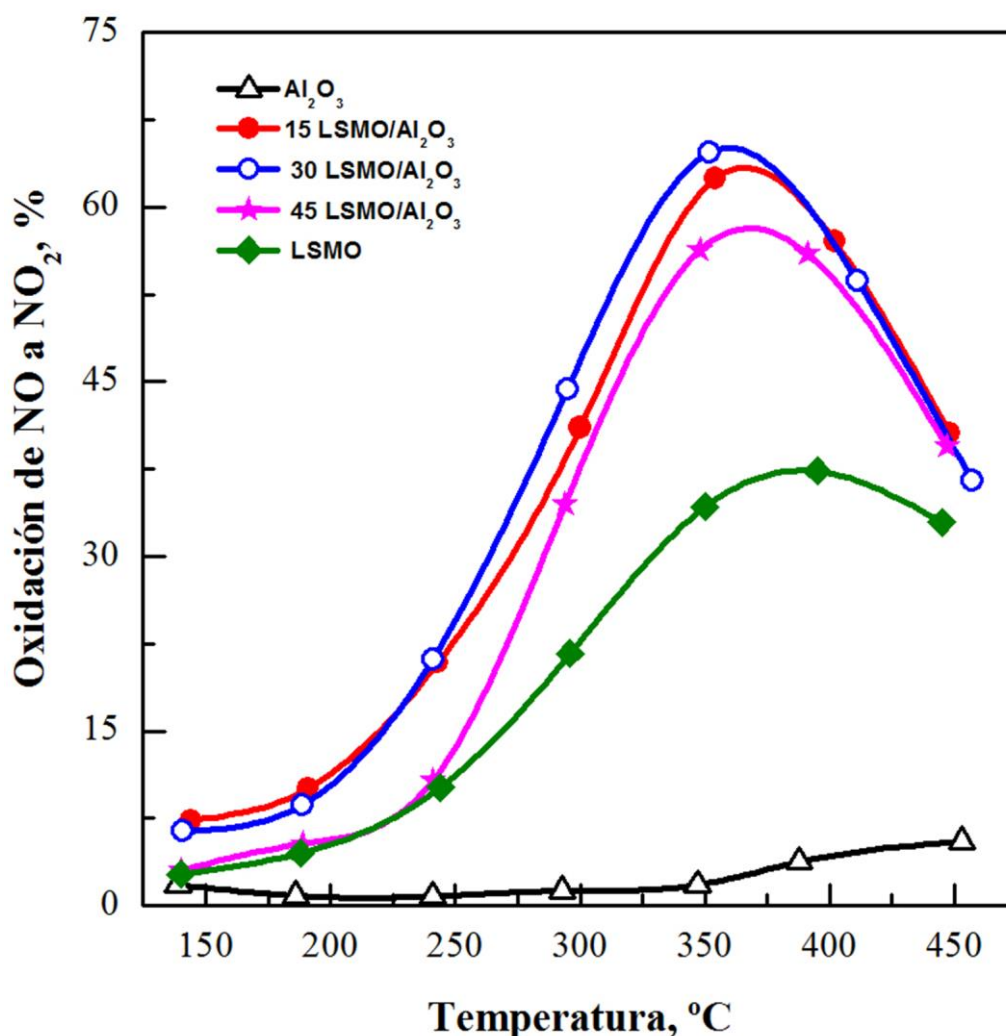


Figura 4.3. Evolución de la oxidación de NOx con la temperatura para catalizadores perovskitínicos ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) soportados en distinta proporción sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (0, 15, 30 y 45%) junto con el catalizador másico tomado como base (LSMO).

$\text{Mn}^{3+}$ , junto con las vacantes de oxígeno asociadas es considerado la principal causa de la actividad en la oxidación de estas perovskitas (Chen y cols., 2013).

Esto coincide con lo observado por varios autores que relacionan la cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  presente en las perovskitas con su reactividad en diversos procesos de la catálisis heterogénea. Giannakas y cols. (2004) indicaron que aumentar la cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  promueve la conversión de las reacciones de NO y CO. Por otra parte, Zhang y cols. (2013) encontraron que el contenido de  $\text{Mn}^{4+}$  mejora la oxidación catalítica de cloruro de vinilo sustituyendo parcialmente Mn con Co, Fe y Ni.

#### 4.1.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>

Una vez analizada la evolución con la temperatura de la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se va a proceder a analizar la de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> en el ciclo pobre, así como las posibles correlaciones entre ambos parámetros. La Figura 4.4 representa la evolución con la

temperatura de la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de los catalizadores soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el catalizador perovskítico másico tomado como base en el presente estudio. En primer lugar, destacar cómo la alúmina empleada como soporte catalítico tiene una capacidad de almacenamiento prácticamente despreciable. Esto indica que en los catalizadores soportados el único centro de almacenamiento es la fase perovskítica. Por otro lado, se puede observar que todas las muestras siguen la misma evolución con la temperatura. El almacenamiento aumenta hasta temperaturas alrededor de 400 °C para a continuación disminuir a mayores valores.

Varios estudios han indicado que los  $\text{NO}_x$  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 en detrimento de la de los nitritos. Destacar que la formación de los nitratos requiere la oxidación previa de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ , mientras que los nitritos se almacenan directamente sobre los centros de adsorción de la perovskita. La evolución con la temperatura de las capacidades de almacenamiento puede relacionarse con la forma de adsorción de los  $\text{NO}_x$ , ya que la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  aumenta hasta 350-400 °C, promoviéndose de este modo la ruta de nitratos (Forzatti y cols., 2006). Teniendo en cuenta el aumento observado de la capacidad de

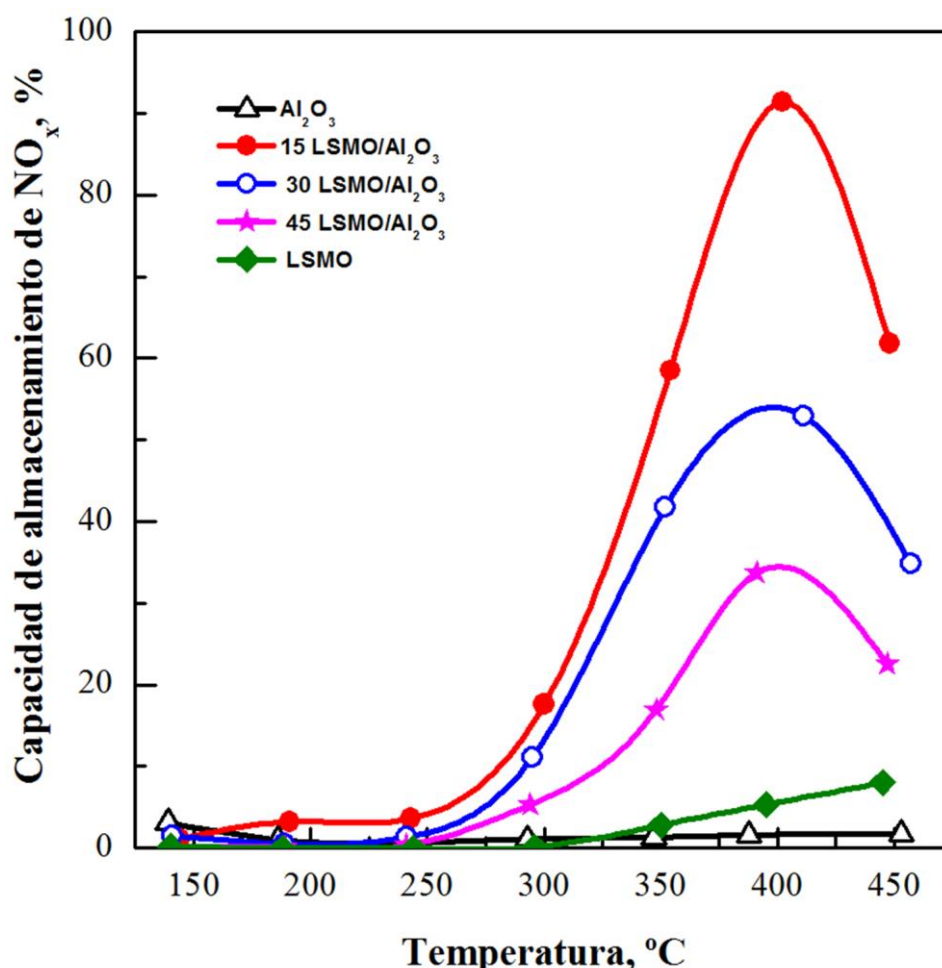


Figura 4.4.  $\text{NO}_x$  almacenado a distintas temperaturas para catalizadores perovskíticos ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) soportados en distinta proporción (0%, 15%, 30% y 45%) sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , junto con el catalizador másico tomado como base (LSMO) y una catalizador NSR modelo ( $\text{Pt-Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

almacenamiento hasta estas temperaturas, se confirma que el almacenamiento a partir de los nitratos es más efectivo y la existencia de una correlación entre la oxidación de NO y el almacenamiento. Sin embargo, el descenso experimentado a mayores temperaturas se asigna a una disminución de la capacidad de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> por efecto del equilibrio termodinámico junto con una desestabilización de los nitratos almacenados.

Por otro lado, comparando las muestras en las que se ha impregnado la perovskita sobre la alúmina con respecto al catalizador másico el almacenamiento es superior en todo el intervalo de temperatura. Adicionalmente, se observa que cuanto menor es la carga de perovskita sobre el soporte el almacenamiento es mayor, siendo el catalizador con una carga del 15% de perovskita el que mayor capacidad de almacenamiento muestra, seguido por el de 30% y 45% respectivamente.

Las diferencias observadas se asignan en base a los posibles mecanismos de almacenamiento de los nitritos y/o nitratos en los óxidos de tipo perovskita La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Figura 4.5). Como se puede observar, los NO<sub>x</sub> pueden almacenarse por tres rutas posibles. Por un lado en las vacantes de oxígeno estructurales se adsorbe el nitrato en la perovskita. Por otro lado, se

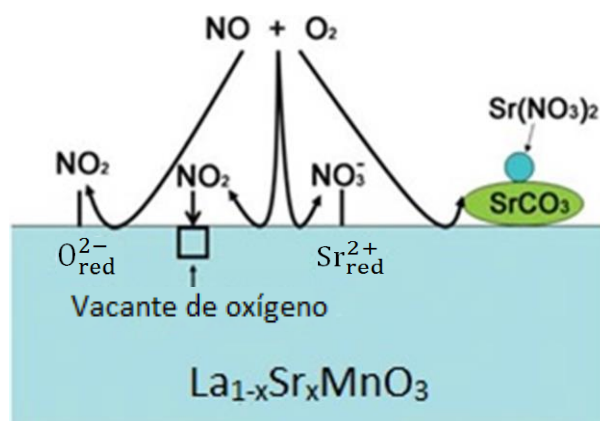


Figura 4.5. Posibles mecanismos de almacenamiento de NO<sub>x</sub> sobre perovskita La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>.

pueden almacenar como iones nitrato libre en los centros de estroncio cercanos a la superficie o por sustitución del CO<sub>2</sub> quimisorbido en forma de carbonatos de Sr segregados en la superficie. En este sentido, las diferencias observadas en la capacidad de almacenamiento de los catalizadores preparados se asignan al grado de dispersión de la perovskita sobre el soporte. Esto conlleva una mayor accesibilidad y una mayor concentración de los centros de adsorción en este tipo de óxidos (especialmente de los iones nitrato libres). Por lo tanto, se puede concluir que el área superficial es el factor esencial en la adsorción de NO<sub>x</sub>.

#### 4.2. INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE SÍNTESIS EN LA PREPARACIÓN DE PEROVSKITAS La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> POR NANOCASTING

Se espera que la utilización del método de nanocasting para la generación de perovskitas porosas ordenadas mediante el empleo de SBA-15 como tamiz molecular mesoporoso permita aumentar significativamente el área específica de la perovskita hasta valores superiores a los obtenidos por la síntesis por el método del ácido cítrico convencional.

De la misma forma que en el capítulo anterior, la comparación entre las propiedades físico-químicas de los catalizadores preparados se realiza a través de las técnicas de caracterización descritas en el Apartado 3.3.

El estudio de la actividad catalítica de los catalizadores se ha realizado en la bancada de reacción descrita en el Apartado 3.4. Se analiza la actividad para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y el almacenamiento de NO<sub>x</sub> para perovskitas mesoporosas ordenadas sintetizadas a partir de diferentes relaciones de perovskita con la plantilla. En este caso, para la comparación de los catalizadores, los parámetros de análisis se normalizaron por gramo de fase activa, pesándose en todos los casos 0,5 g de muestra.

De la misma forma que en el apartado anterior, se han preparado tres catalizadores con una carga inicial de la perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> del 15%, 30% y 45% sobre la SBA-15 y se comparan con respecto al catalizador modelo sintetizado por el método del ácido cítrico habitual.

#### 4.2.1. Caracterización del catalizador

Este apartado recoge los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores preparados por el método de nanocasting. Al igual que en el Apartado 4.1.1, el objetivo es conocer las principales propiedades físico-químicas de los catalizadores, tales como la composición química, la estructura cristalina y las principales propiedades texturales y redox.

##### 4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La síntesis de catalizadores por el método de nanocasting, como se ha explicado en el Apartado 1.3.3, presenta una etapa previa de impregnación de la fase activa sobre un tamiz mesoporoso que es posteriormente eliminado por lavado con NaOH. La Figura 4.6 muestra los difractogramas a bajos (parte izquierda) y altos ángulos (parte derecha) correspondientes a la SBA-15 y una muestra preparada a partir de un 30% de perovskita sobre SBA-15 antes y después de la eliminación de la sílice (lavada).

El perfil de difracción de Rayos X a bajos ángulos (0-6° 2θ) de la SBA-15 muestra tres picos bien definidos para ángulos 2θ = 1,0°, 1,6° y 1,7°, atribuidos a los planos de difracción (1 0 0), (1 1 0) y (2 0 0). Estos picos son característicos de una estructura hexagonal ordenada con poros cilíndricos (Bordoloi y Halligudi, 2008). Tras la impregnación de la perovskita, siguen observándose estos picos característicos, lo que indica que la fase activa se ha dispersado dentro de los canales sin llegar a taponarlos. Sin embargo, en el catalizador final los picos desaparecen, lo que puede ser indicativo de la eliminación de gran parte de la SBA-15 durante el lavado con la consecuente obtención de la réplica de la plantilla mesoporosa empleada.

En relación a los difractogramas obtenidos a altos ángulos para el caso de la SBA-15, se observa un pico ancho y poco intenso entre 20° y 30° 2θ, característico de una estructura amorfa de muy baja cristalinidad. Algunos autores (Vidal y cols., 1999 y Nair y cols., 2016) los asignaron a la formación de una fase entre el lantano y la sílice durante el proceso de calcinación (La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>).

Por otro lado, para los catalizadores preparados por nanocasting, se observan picos estrechos e intensos característicos de una estructura muy cristalina y ordenada. Estos picos se encuentran a 23,3°, 33,0°, 40,6°, 47,5°, 59,2° y 68,0° 2θ, característicos de una perovskita romboédrica

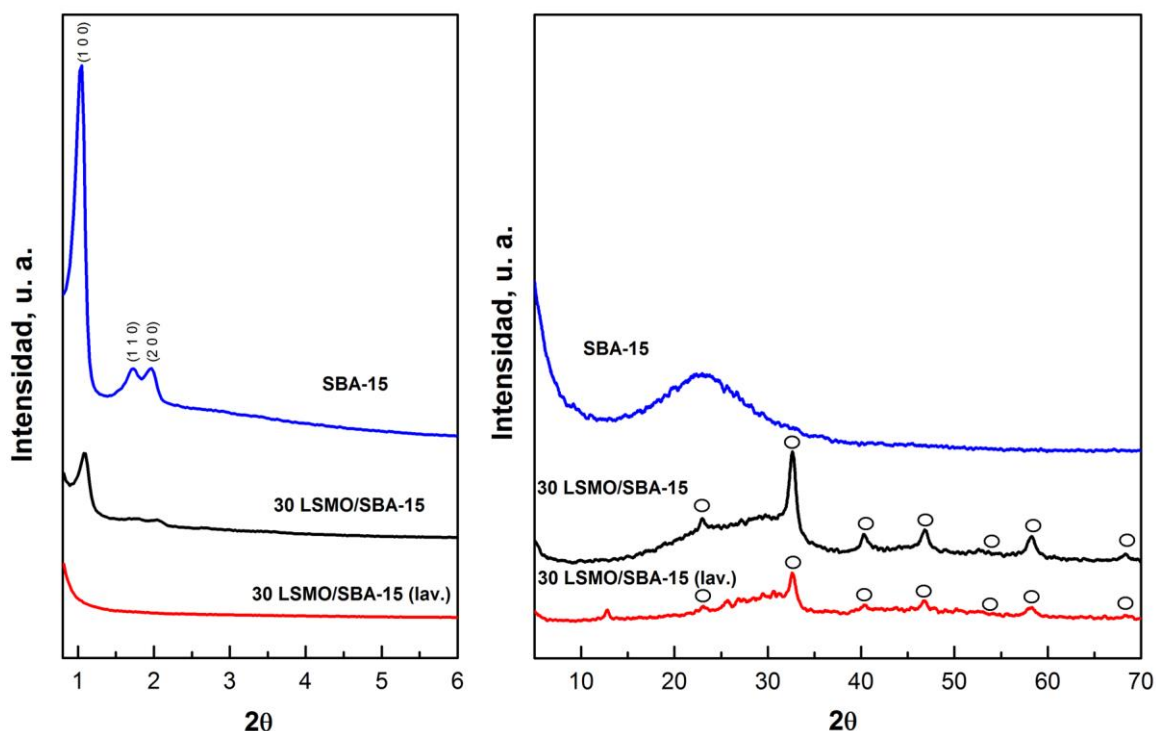


Figura 4.6. Difractogramas de Rayos X a bajos (izquierda) y altos ángulos (derecha) para la SBA-15 comercial, con una carga del 30% en perovskita y la obtenida tras el lavado de la misma. Representando los círculos huecos ( $\circ$ ) los picos correspondientes a la estructura perovskítica.

$\text{La}_{0,98}\text{MnO}_{2,92}$ , y son identificados mediante círculos huecos ( $\circ$ ). Simultáneamente, se observa una contribución de la plantilla a elevar el fondo del difractograma.

Tras la eliminación de la sílice, no se identifican picos adicionales propios de impurezas o segregaciones, lo que indica que el método de síntesis es adecuado para la obtención de la estructura perovskítica cristalina. Sin embargo, se sigue identificado la elevación del fondo asignada a la fase amorfa silicatada no retirada durante el lavado.

Por otro lado, en la Figura 4.7 se muestran los difractogramas de los catalizadores con contenidos iniciales del 15, 30 y 45% de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  tras la eliminación de la SBA-15 junto a la perovskita másica tomada como base para el estudio. De forma general, se puede observar que la cristalinidad de la muestra disminuye significativamente con respecto a la muestra sintetizada por el método del ácido cítrico convencional, lo que se asigna a una mayor dispersión de los componentes. Además se observa cómo la intensidad de los picos aumenta para mayores contenidos de perovskita. Finalmente, se vuelve a identificar para las muestras obtenidas tras el lavado del 15, 30 y 45% de perovskita un pico ancho entorno a  $25\text{-}30^\circ 2\theta$ , correspondiente a una estructura amorfa. Esto puede ser indicativo de la formación de una fase entre la sílice y alguno de los componentes de la perovskita con una elevada estabilidad.

Como se ha comentado anteriormente, uno de los objetivos de realizar la síntesis de los catalizadores sobre un tamiz mesoporoso es limitar el crecimiento de los cristales del óxido y lograr una estructura más dispersa. Esta característica se evalúa a través de la estimación del tamaño de cristal a partir del pico más intenso mediante la Ecuación de Scherrer (3.2).

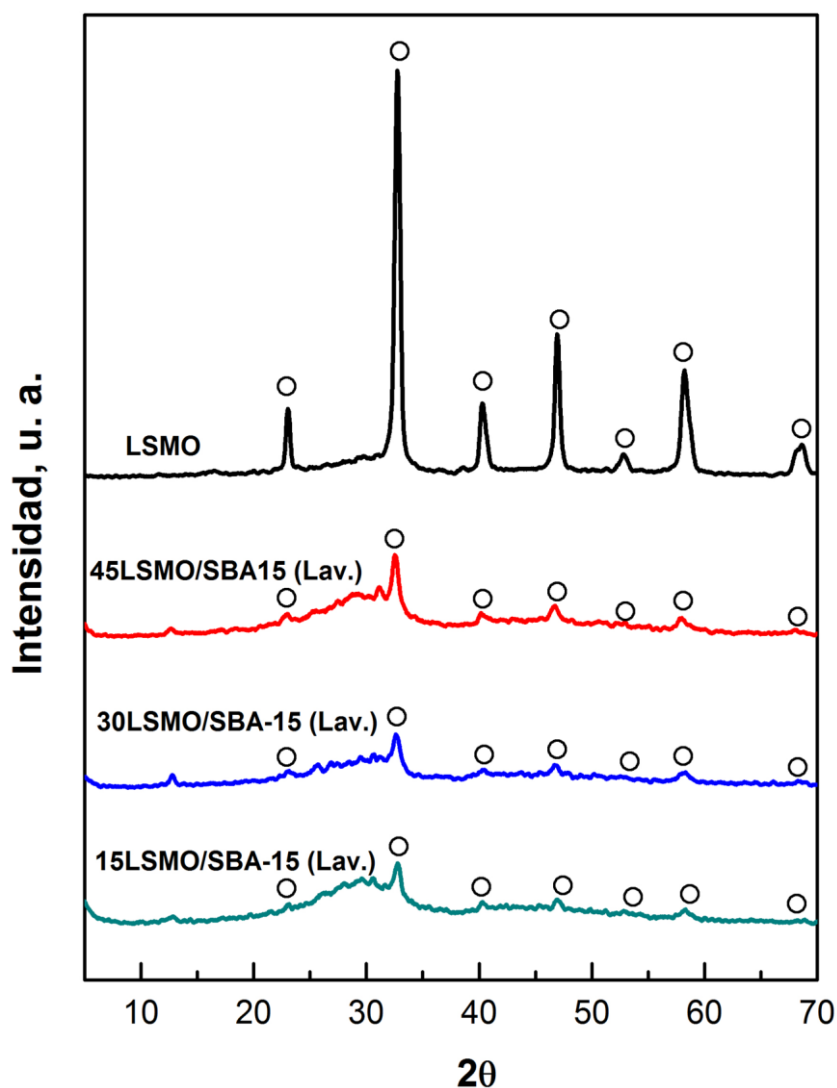


Figura 4.7. Difractogramas de Rayos X para las muestras de diferentes proporciones de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sintetizadas sobre SBA-15 tras el lavado con NaOH, junto con el de la muestra sintetizada por el método del ácido cítrico, representando los círculos huecos (○) los picos correspondientes a la estructura perovskítica.

Los tamaños de cristal estimados se ven en la Tabla 4.5. Se observa que se logra pasar de tamaños de cristal cercanos a 20 nm para la perovskita másica a valores de 7,8, 9,8 y 17,3 nm para las muestras sintetizadas por nanocasting con una carga inicial de 15, 30 y 45% de perovskita respectivamente. Los resultados indican que mediante el método de nanocasting se consiguen estructuras cristalinas de menor tamaño. Además, se observa un aumento del tamaño de cristal a medida que aumentan las cargas iniciales de perovskita sobre la plantilla. Esta tendencia se asigna a una peor dispersión del  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sobre el tamiz mesoporoso durante la etapa de impregnación.

#### 4.2.1.2. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

El objetivo principal del análisis de Fluorescencia de Rayos X en este caso es conocer el contenido real en sílice tras el lavado con NaOH. Los resultados para las muestras preparadas a partir de diferentes relaciones de perovskita con respecto a la sílice se muestran en la Tabla 4.4.

En todos los casos se observa sílice remanente a pesar de realizar un lavado exhaustivo de las

Tabla 4.4. Contenidos reales obtenidos de por Fluorescencia de Rayos X de sílice y perovskita ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ ) tras el lavado con NaOH de las muestras con diferentes proporciones (15, 30 y 45%) de sílice con la perovskita.

Muestra	Contenido real tras lavado $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$ , %	Contenido real tras lavado SBA-15, %
15 LSMO/SBA-15 (lav.)	71,1	21,9
30 LSMO/SBA-15 (lav.)	82,3	14,5
45 LSMO/SBA-15 (lav.)	82,9	16,1

muestras, quedando siempre en valores entre el 14 y 20%. Estos resultados coinciden con lo observado en difracción de Rayos X (Figura 4.6), donde se identifican picos anchos de difracción entorno  $28^\circ 2\theta$  asignados a la fuerte interacción entre la sílice y los metales de tierras raras de la estructura perovskítica (Nair y cols., 2016). Esta fuerte interacción puede significar incluso la formación de un ortosilicato en forma de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , como sugieren Vidal y cols. (1988) en su estudio. Estos compuestos han mostrado una estabilidad superior a la sílice de partida, lo que explicaría su difícil disolución en un ambiente básico a temperatura.

A su vez, se observa que el porcentaje de sílice remanente es mayor para las muestras en las que el contenido previamente al lavado es superior, lo que se asigna a una mayor proporción de SBA-15 disponible para interactuar durante el proceso de calcinación con los componentes de la perovskita.

#### 4.2.1.3. Propiedades texturales

Mediante el empleo de nanocasting como estrategia de síntesis de perovskitas se espera mejorar la baja dispersión de las perovskitas derivada de las altas temperaturas de calcinación empleadas por los métodos convencionales de síntesis. Esto conlleva un aumento significativo de las superficies específicas de la estructura perovskítica.

La Figura 4.8 muestra las isothermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  junto con la distribución de tamaño de poro obtenidos durante las sucesivas etapas de preparación por nanocasting. En ella se muestran los resultados obtenidos para la SBA-15, la muestra con un 30% e perovskita (30 LSMO/SBA-15) y la misma muestra tras el lavado con NaOH empleado para eliminar la plantilla (30 LSMO/SBA-15 (lav.)).

La forma característica de las isothermas se asemeja más a la de tipo IV, correspondiente a sólidos mesoporosos. A su vez muestran una histéresis del tipo H1 (según clasificación de la



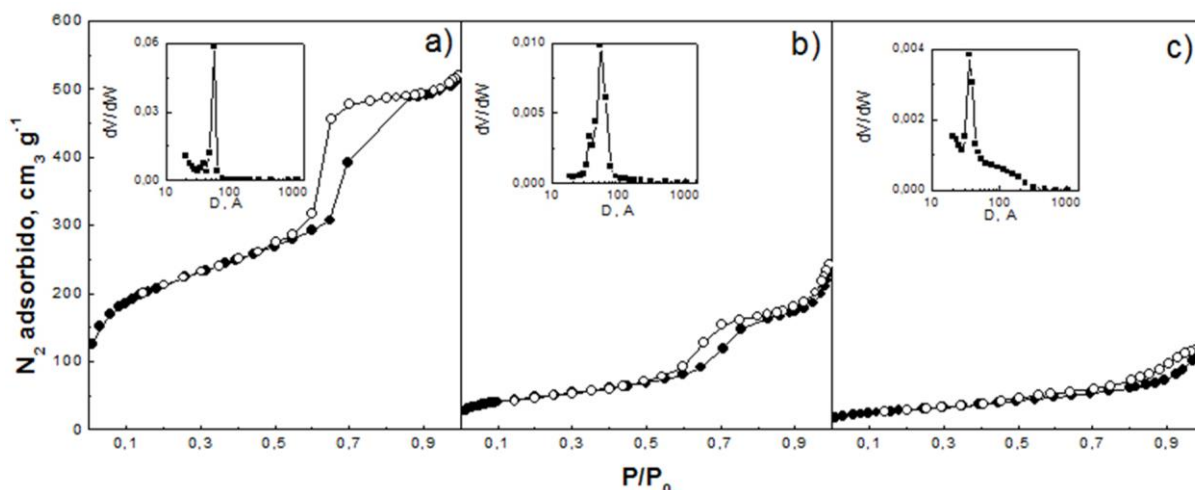


Figura 4.8 Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a  $-196$  °C junto con la distribución de tamaño de poro para muestras de: (a) SBA-15; (b) la muestra con un 30% de perovskita y (c) la misma muestra tras el lavado con NaOH.

IUPAC), características de sólidos mesoporosos con una estructura de poros regular y ordenada (hexagonal). El punto de inflexión en torno a  $P/P_0 = 0,5$  se atribuye a la presencia de capilares tubulares abiertos en los extremos. De forma similar, el aumento en el volumen adsorbido para presiones relativas menores de 0,3 se asocia con la presencia de microporosidades en el sólido, observable principalmente para la SBA-15 y para la muestra obtenida tras el lavado de la muestra con una carga del 15% de perovskita sobre la plantilla (15 LSMO/SBA-15 (lav.)) (Arellano y cols., 2008). La forma característica de las isothermas se mantiene después de impregnar la sílice e incluso tras el lavado, aunque con un apreciable descenso de la adsorción del volumen de  $N_2$ .

A su vez, se observa una distribución de poro bimodal para la SBA-15. El pico centrado en 50 Å y de mayor intensidad indica la presencia de mesoporos ordenados de igual tamaño. Por otro lado, el pico centrado en 20 Å se asigna a los microporos que unen los canales mesoporosos de la sílice. Estos resultados coinciden con la estructura esperada para la SBA-

Tabla 4.5. Superficie BET, diámetro medio de poro, volumen de poros y tamaño de cristal (Scherrer) para diferentes muestras de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sintetizadas por nanocasting previamente y tras el lavado de la sílice.

Muestra	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$d_p, \text{Å}$	$V_p, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	dc, nm
SBA-15	754,1	41,4	0,75	-
15 LSMO/SBA-15	300,1	74,1	0,59	10,1
30 LSMO/SBA-15	171,3	81,4	0,38	12,1
45 LSMO/SBA-15	111,7	79,4	0,22	16,6
15 LSMO/SBA-15 (lav.)	159,7	50,9	0,20	7,8
30 LSMO/SBA-15 (lav.)	103,1	61,0	0,19	9,8
45 LSMO/SBA-15 (lav.)	59,5	88,7	0,16	17,3

15 (Figura 4.9).

La Tabla 4.5 muestra las principales propiedades texturales obtenidas a partir de las isotermas de adsorción-desorción para cada una de las muestras antes y después del lavado. Comparando las muestras antes y después del lavado con NaOH se observa una gran variación en las propiedades texturales. En primer lugar, se observa una disminución de la superficie específica de la muestra tras cada etapa de preparación con respecto a la mostrada por la plantilla comercial. Esta tendencia se asigna al taponamiento de los poros previamente al lavado y al reordenamiento de la perovskita tras la eliminación de la SBA-15. En cualquier caso, en todos los casos incluso después del lavado se siguen manteniendo muy por encima ( $160\text{-}60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) de los valores de la muestra sin soportar ( $35,0\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ).

Por otra parte, se observa una disminución progresiva de la superficie específica y del volumen de poros tanto antes y como después del lavado a medida que aumenta la carga de perovskita. Esta disminución y el aumento del diámetro de los poros son consecuencia de la introducción del  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  en los canales de la sílice, lo que genera un taponamiento preferencial de los poros de menor tamaño. También puede contribuir una posible sinterización parcial de los mesoporos de la SBA-15 como consecuencia del tratamiento térmico realizado para producir la perovskita alojada en su interior (Rivas y cols., 2010).

Finalmente, se observa una concordancia entre los valores obtenidos de superficie BET con los tamaños medios de cristal estimados por Scherrer. Una disminución del tamaño de cristal conlleva una mayor superficie específica como consecuencia de un menor taponamiento de los poros y una mayor proporción de canales accesibles para la dispersión de la fase activa.

#### 4.2.1.4. Reducción a temperatura programada (TPR- $\text{H}_2$ )

La Figura 4.10 muestra los perfiles de reducción a temperatura programada con hidrógeno obtenidos para los catalizadores preparados por nanocasting con un contenido inicial de perovskita del 15%, 30% y 45% tras el lavado de la sílice.

Como se ha comentado en el Apartado 4.1, en base a las diferentes especies de Mn reducibles se identifican picos u hombros a diferentes temperaturas y proporciones. Su análisis proporciona una idea de la distribución de las diferentes especies reducibles en el catalizador. Al igual que en el caso de las muestras de alúmina, se observan dos regiones de reducción

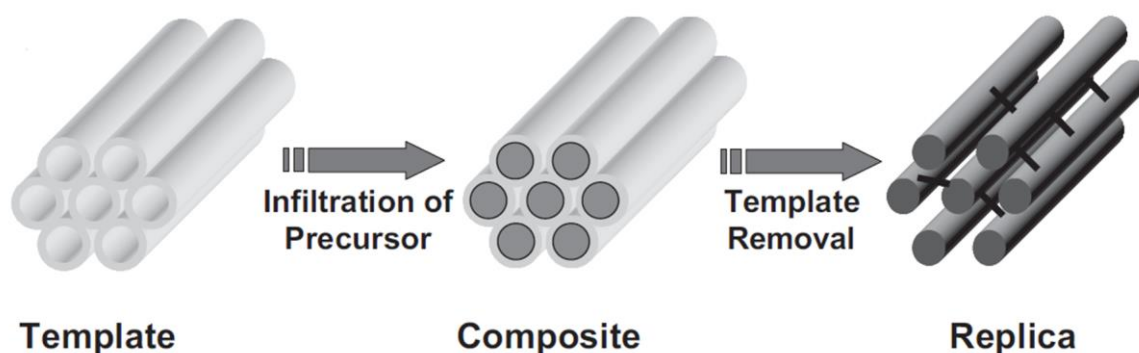


Figura 4.9. Ilustración esquemática de la ruta del nanocasting con SBA-15 como tamiz mesoporoso (Lu y Schüth, 2006).

centradas entorno a 150-530 °C y 550-930 °C respectivamente. La región del pico situado a menores temperaturas se relaciona con la reducción de  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  y/o la reducción parcial del  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  más superficial. El segundo pico, centrado entre 670-930 °C, se asigna a la reducción de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  estructural con la consecuente destrucción de la perovskita y formación de  $MnO$ ,  $La_2O_3$  y  $SrO$ .

En todos los casos, el hombro del primer pico situado a menor temperatura (menos de 300 °C) se asigna al oxígeno débilmente quimisorbido en la superficie y por lo tanto con interacciones menos intensas. A continuación, entre 200-350 °C el consumo de hidrógeno observado se relaciona con la pérdida de la especie  $\alpha_2-O_2$ , asignado a la reducción parcial de  $Mn^{4+}$  a  $Mn^{3+}$  más superficial, mientras que el segundo hombro situado a mayores temperaturas (350-475 °C) se asigna a la reducción parcial de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$  superficial con la correspondiente pérdida de la especie  $\beta-O_2$ . La última zona de reducción también presenta dos hombros relativos a la reducción total de  $Mn^{3+}$  a  $Mn^{2+}$ . La aparición de los dos hombros se relaciona nuevamente con el grado de inmersión del Mn en la estructura.

Por otro lado, comparando los perfiles de consumo de hidrógeno de las muestras preparadas

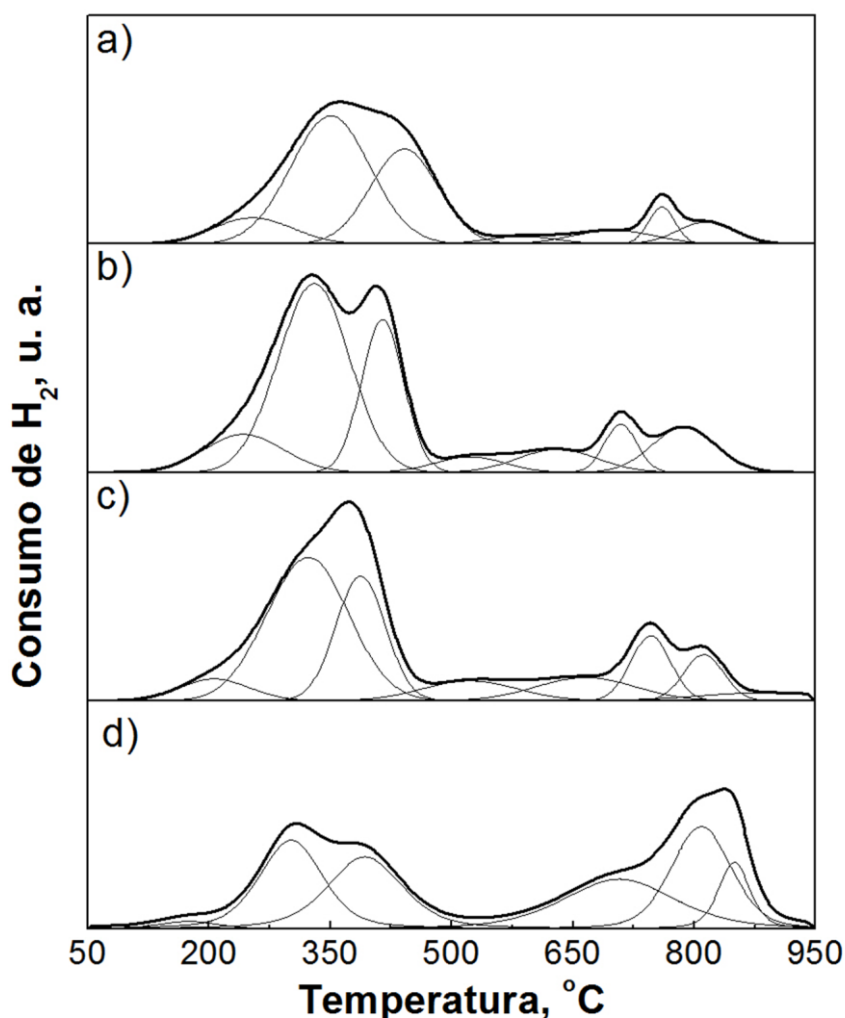


Figura 4.9 Perfiles de reducción a temperatura programada de  $H_2$  para muestras preparadas por nanocasting de (a) 15LSMO/SBA-15 (lav.); (b) 30LSMO/SBA-15 (lav.); (c) 45LSMO/SBA-15 (lav.) y (d) LSMO.

por nanocasting con la perovskita másica se observa un desplazamiento del primero pico hacia mayores temperaturas. Esto indica que la estructura final se reduce con más dificultad como consecuencia de unas interacciones más fuertes. A su vez se observa que a medida que disminuye el contenido de partida de la perovskita sobre la plantilla, los picos de consumo de hidrógeno de las muestras correspondientes tras el lavado se desplazan a mayores temperaturas. Este fenómeno se asigna a la aparición de la fase silicatada amorfa identificada anteriormente por DRX. Como consecuencia de la alta estabilidad de dicha fase, se reduce la movilidad de oxígeno en la estructura perovskítica y por lo tanto su reducibilidad.

La Tabla 4.6 muestra los consumos de hidrógeno normalizados por gramo de fase activa (perovskita) para cada una de las especies identificadas en cada una de las muestras. Todas las muestras preparadas por nanocasting tienen un primer pico más intenso que la perovskita másica, es decir, una mayor cantidad de la especie  $\alpha_2$ -O<sub>2</sub> como consecuencia de una mayor dispersión. Esto coincide con las diferencias observadas en las propiedades texturales. El mayor consumo de hidrógeno se obtiene para la muestra sintetizada por nanocasting a partir

Tabla 4.6. Cantidad de cada especie reducida en  $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$  según los perfiles de TPR-H<sub>2</sub> para muestras de La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub> preparadas por nanocasting.

Muestra	$\alpha_1$ -O <sub>2</sub> , $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	$\alpha_2$ -O <sub>2</sub> , $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	$\beta$ -O <sub>2</sub> , $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$	Mn <sup>3+</sup> /Mn <sup>+2</sup> total, $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$
15 LSMO/SBA-15 (lav.)	677	3374	2136	1291
30 LSMO/SBA-15 (lav.)	992	4458	2142	2459
45 LSMO/SBA-15 (lav.)	508	3878	2057	3234
LSMO (x=0,1)	181	2124	2085	5210

de un 30% de perovskita impregnada sobre la plantilla.

El pico de reducción asignado a la reducción de Mn<sup>+3</sup> a Mn<sup>+2</sup> observado a mayores temperaturas sigue la tendencia contraria. El consumo de hidrógeno para la muestra sintetizada por el método convencional es superior (5210  $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ), haciéndose mínimo para la muestra sintetizada tras el lavado de la muestra de un 15% de perovskita sobre la plantilla (1291  $\mu\text{mol H}_2 \text{ g}^{-1}$ ). Esto indica que una mayor dispersión conlleva una disminución de las especies reducibles más inmersas dentro de la estructura.

#### 4.2.2. Actividad catalítica de los catalizadores preparados a través del método de nanocasting

En este apartado se estudia la actividad para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> y la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de los catalizadores preparados a través de la ruta de nanocasting con

el objetivo de observar las diferencias en el comportamiento catalítico con respecto al catalizador preparado por el método convencional.

A diferencia que en el caso de los catalizadores soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se emplea un caudal de  $1750\text{ ml min}^{-1}$  para mantener la velocidad espacial en torno a  $120000\text{ h}^{-1}$ . A su vez, para poder comparar los catalizadores entre sí se han normalizado todos los resultados a la misma cantidad de fase activa (0,5 g), puesto que el contenido en sílice varía en función de la muestra.

#### 4.2.2.1. Actividad para la oxidación de NO a $\text{NO}_2$

En la Figura 4.11 se recoge el comportamiento de los catalizadores preparados por nanocasting para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  junto con el catalizador másico para realizar la comparación. Como se ha comentado anteriormente, este proceso se considera una etapa fundamental previa para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  durante el ciclo pobre ya que se considera que el almacenamiento es proporcional a la concentración de  $\text{NO}_2$  en el medio de reacción.

La evolución de la conversión en función de la temperatura es similar en todos los casos.

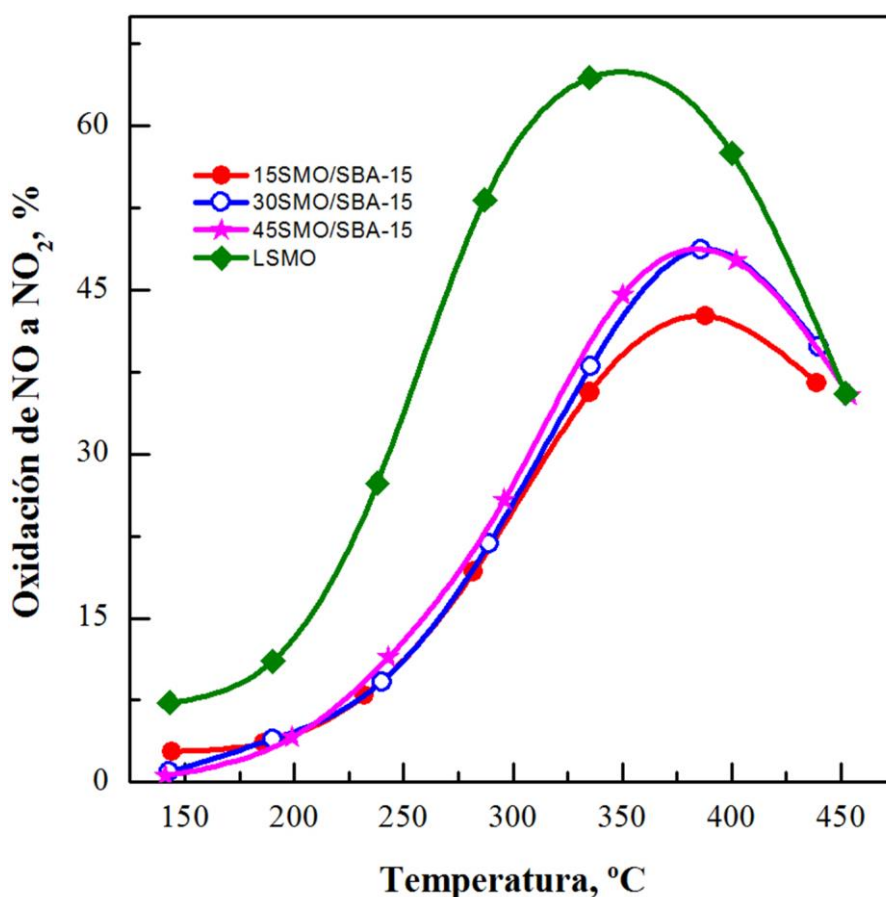


Figura 4.11. Evolución de la oxidación de  $\text{NO}_x$  con la temperatura para catalizadores preparados por el método de nanocasting con distinta carga inicial de perovskita (0, 15, 30 y 45%) junto con el catalizador másico tomado como base de estudio (LSMO).

Inicialmente, aumenta hasta 350-400 °C promovida por la constante cinética, mientras que a mayores temperaturas disminuye debido a la exotermicidad de la reacción, pasando a estar limitada por el equilibrio termodinámico.

La muestra conformada con perovskita másica es la que proporciona valores de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> significativamente superiores en todo el intervalo de temperatura, alcanzando un máximo del 64% en torno a 350 °C. Este fenómeno se asigna a la aparición de la fase silicatada identificada en DRX y verificada por TEM en los catalizadores preparados por nanocasting. Esta fase le confiere a la estructura una mayor estabilidad, limitando la movilidad del oxígeno estructural en los catalizadores sintetizados por nanocasting y su intercambio con el oxígeno proveniente del medio de reacción para su activación. Esto conlleva una disminución de la actividad catalítica (Nair y cols., 2014).

Por otra parte, comparando las conversiones obtenidas para las muestras sintetizadas por nanocasting, se observa que la formulación que ha dado menor actividad para la oxidación es la obtenida tras el lavado de la muestra con una carga del 15% de perovskita sobre la plantilla (15 LSMO/SBA-15). Por otra parte, las preparadas con una proporción inicial de perovskita del 30 y 45% dan perfiles muy similares, siendo la del 45% la que proporciona valores ligeramente superiores. A pesar de haberse observado una mayor proporción de Mn<sup>4+</sup> superficial para la muestra obtenida tras el lavado del 30% de perovskita sobre la plantilla, los catalizadores que muestran un desplazamiento de los picos a menores temperaturas (reducibilidad) son las que mayor contenido de perovskita tenían previamente al lavado. Este desplazamiento ha sido asignado a la proporción de fase silicatada formada. Por lo tanto, el comportamiento en la oxidación dependerá de un mejor compromiso entre reducibilidad, la cantidad de fase silicatada y proporción de Mn<sup>4+</sup>. Esto explica que ambos catalizadores se comporten de forma similar.

#### 4.2.2.2. Capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>

Una vez analizadas las capacidades de oxidación para los diferentes catalizadores preparados durante esta sección, se va a analizar las capacidades de almacenamiento y las posibles correlaciones entre ambas. En la Figura 4.12 se observa la evolución de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> en función de la temperatura de los catalizadores preparados por nanocasting y el preparado por la ruta de síntesis clásica.

En primer lugar, se puede observar cómo todas las muestras siguen la misma evolución con la temperatura. El almacenamiento aumenta hasta temperaturas alrededor de 400 °C para a continuación disminuir. La tendencia se relaciona con el diferente mecanismo de adsorción de los NO<sub>x</sub> en función de la temperatura. Como se ha comentado en el apartado 4.1.2.2 el almacenamiento es más eficiente si se da en forma de nitratos, los cuales aparecen preferentemente a mayor temperatura. A su vez, la formación de los nitratos se da preferentemente a partir del NO<sub>2</sub>, el cual como se ha visto en el anterior apartado alcanza la máxima concentración entorno a 350-400 °C.

Por otra parte, comparando los catalizadores preparados entre sí, la formulación que mejores resultados muestra es la obtenida tras el lavado de un 45% de perovskita soportada sobre la sílice (45 LSMO/SBA-15), seguido de la obtenida tras el lavado del 30% (30 LSMO/SBA-15), la preparada por el método convencional (LSMO) y tras el lavado de un 15% de perovskita sobre la plantilla (15 LSMO/SBA-15) por este orden. El descenso de la capacidad de almacenamiento para menores contenidos de la perovskita de partida se asigna a la composición inicial en sílice de las muestras, lo que conlleva la aparición de una mayor

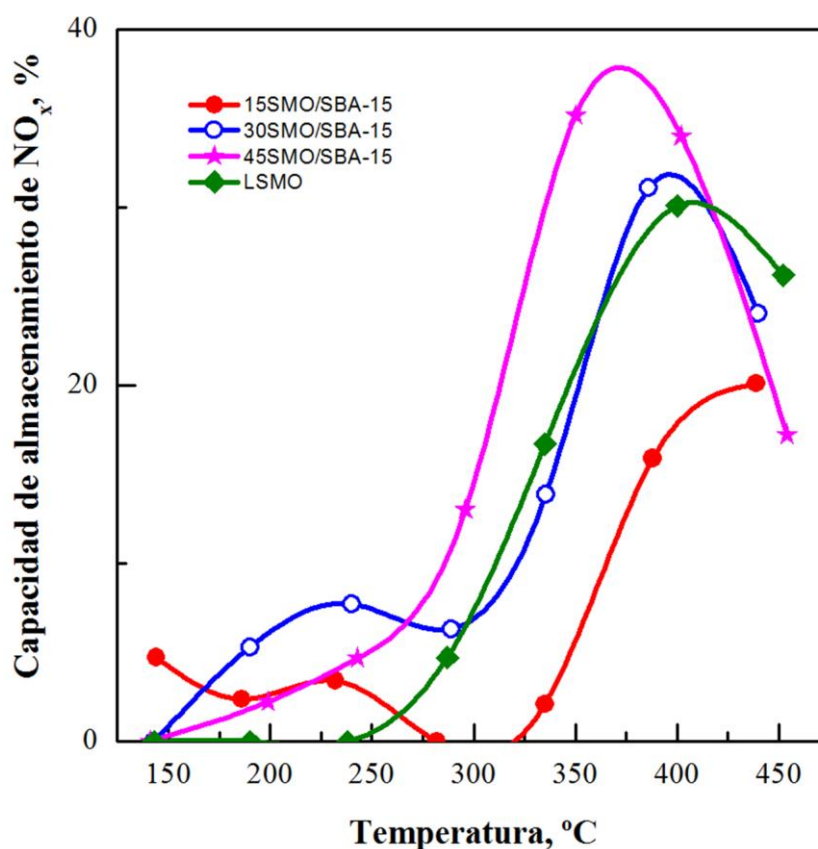


Figura 4.12.  $\text{NO}_x$  almacenado a distintas temperaturas para catalizadores preparados por nanocasting con una proporción inicial de perovskita distinta (0%, 15%, 30% y 45%) junto con el catalizador sintetizado por el método convencional tomado como base (LSMO).

cantidad de silicatos amorfos, los cuales interactúan con la superficie de la perovskita e inhabilitan parte de los centros de adsorción de  $\text{NO}_x$  (Figura 4.5).

La muestra con un contenido de perovskita inicial del 45% da mejores resultados que la de 30% a pesar de tener menor superficie específica, lo cual se asigna a un mejor compromiso entre la fase silicatada y las propiedades texturales así como a la mayor capacidad oxidante mostrada.

A pesar de los problemas asociados a la aparición de una fase silicatada, en todos los casos se mejora la dispersión con respecto a la perovskita másica. Por ello, los catalizadores con una menor proporción de fase silicatada mejoran el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  del catalizador sintetizado por métodos convencionales, cumpliendo de tal forma uno de los principales objetivos del TFG.

## 5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

### 5.1. RESUMEN

Entre los contaminantes del aire que más preocupación generan, los  $\text{NO}_x$  son de especial interés debido al continuo crecimiento de sus emisiones y los efectos negativos derivados de las mismas. Esta preocupación se ve reflejada en el endurecimiento de la regulación gubernamental para el control de los niveles de emisión de los mismos, que tiene su repercusión en las conocidas normas Euro.

Para cumplir la normativa actual (Euro 6) las tecnologías más prometedoras en desarrollo son la reducción catalítica selectiva y el almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$ , procesos SCR y NSR respectivamente. En el caso de la tecnología NSR se necesitan centros para la adsorción de  $\text{NO}_x$ , centros para la oxidación/reducción y un soporte que incremente su área específica. De esta forma el catalizador óptimo actualmente es el de  $\text{Pt-BaO/Al}_2\text{O}_3$ . Estos catalizadores tienen la desventaja del alto coste y baja estabilidad térmica derivadas de las altas cargas de metales noble necesarias para conseguir una adecuada oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  como etapa crítica previa del proceso.

Como alternativa a los metales nobles surgen las perovskitas  $\text{LaMO}_3$  (con M como Co, Mn, Fe, etc.) por su sencilla síntesis, bajo coste, alta movilidad de oxígeno, adecuada oxidación de  $\text{NO}$  y elevada estabilidad térmica.

De estudios anteriores se conocen las condiciones óptimas de la ruta de síntesis de los óxidos de perovskita La-Co y La-Mn que le confieren una adecuada actividad para la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$ . A su vez se estudió la influencia del Sr como posible promotor textural y estructura, proponiéndose una formulación óptima para cada uno de los cationes B ( $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ ). A pesar de los avances logrados, las elevadas temperaturas alcanzadas durante la síntesis penalizan las propiedades texturales de estos prometedores catalizadores. En este contexto se ha llevado a cabo la síntesis de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sobre un soporte poroso de alta superficie ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) o sobre un tamiz mesoporoso (SBA-15) para la obtención de una perovskita másica ordenada por el método de nanocasting.

En primer lugar se ha analizado la influencia de la impregnación de diferentes cargas de perovskita sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (15, 30 y 45%), relacionando la actividad de los catalizadores para la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  y su capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  con las propiedades texturales y redox y así fijar la relación perovskita/soporte óptima.

Finalmente, se ha estudiado la influencia de preparar la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  sobre un tamiz mesoporoso a través del método de nanocasting, variando la proporción inicial de fase activa sobre la SBA-15 (15, 30 y 45%). Tras el lavado de la sílice, se ha relacionado relacionando la actividad de los catalizadores para la oxidación de  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  y su capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  con las propiedades texturales y redox de las mismas.

### 5.2. CONCLUSIONES

Las conclusiones más importantes a destacar de la síntesis de perovskita sobre un soporte poroso las siguientes:



- La síntesis de  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  a través de la ruta del ácido cítrico sobre el soporte poroso  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en las condiciones establecidas es adecuada, obteniéndose una estructura tipo perovskita en todos los casos sin la aparición de fases adicionales y/o segregaciones.
- Al soportar la fase activa sobre un soporte con alta porosidad, se logra reducir el tamaño de cristal con respecto a la perovskita másica, lo que supone mayor dispersión y accesibilidad de la fase activa. En este contexto, se ha conseguido aumentar la superficie específica hasta valores por encima de los  $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  en todos los casos. Además se consiguen estructuras más fácilmente reducibles y con mayor proporción de  $\text{Mn}^{4+}$  superficial.
- Se consigue mejorar la actividad para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  para todas las formulaciones con respecto a la perovskita másica. De esta forma se comprueba que impregnar el óxido en un soporte de alta superficie mejora su comportamiento para la oxidación por una mayor dispersión de los componentes. La formulación con la que se obtiene mejor oxidación de NO es 30 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  al ser la estructura más fácilmente reducible y con mayor proporción de  $\text{Mn}^{4+}$  superficial.
- El almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de las muestras impregnadas sobre el soporte poroso es superior respecto al catalizador másico debido a la mejora de las propiedades texturales. Las diferencias en el almacenamiento de las distintas muestras se debe al grado de dispersión de la perovskita en el soporte, siendo 15 LSMO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  la que proporciona un mejor almacenamiento al tener una mayor superficie específica y accesibilidad de los centros de adsorción superficiales (Sr estructural, vacantes de oxígeno y carbonato de Sr).

En cuanto a la síntesis de perovskitas mesoporosas por nanocasting se puede concluir lo siguiente:

- Los difractogramas y resultados de fluorescencia obtenidos tras el lavado de la plantilla (SBA-15) sugieren la aparición de una fase adicional. Posiblemente se trata de un silicato amorfo como consecuencia de las interacciones entre los metales de tierras raras de la perovskita y la sílice durante la etapa de calcinación.
- Se observa una mejora significativa en las propiedades texturales de los catalizadores tras el lavado, obteniéndose valores entre  $60$  y  $150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  con una reducción significativa del tamaño de cristal hasta valores de menos de la mitad de los de partida. Los resultados sugieren una adecuada dispersión de la fase activa a lo largo de los canales del tamiz mesoporoso. Sin embargo, estos catalizadores muestran un desplazamiento de sus picos de reducción a mayor temperatura lo que indica una elevada interacción entre la perovskita y la sílice remanente.
- El comportamiento en la oxidación depende de un buen compromiso entre reducibilidad, cantidad de fase silicatada y proporción de  $\text{Mn}^{4+}$ . Sin embargo, las diferencias observadas en las propiedades físico-químicas no se plasman en una mejorara de la actividad para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  con ninguna de las formulaciones preparadas por nanocasting respecto al catalizador másico, debido a que la aparición de la fase silicatada le confiere a la estructura una mayor estabilidad, limitando la movilidad del oxígeno estructural y su intercambio con el oxígeno del medio de reacción. De las muestras sintetizadas por nanocasting es la obtenida tras el lavado de un 30% de perovskita sobre SBA-15 la que mayor capacidad oxidante presenta por mostrar un mejor compromiso entre los factores anteriormente descritos.

- La síntesis de perovskitas por nanocasting, a pesar de no mejorar la oxidación de NO, si mejora el almacenamiento de NO<sub>x</sub>, debido principalmente a la mayor presencia de centros de adsorción superficiales disponibles como consecuencia de la mayor dispersión alcanzada. El catalizador que mejores resultados muestra en el almacenamiento de NO<sub>x</sub> es el obtenida tras el lavado de un 45% de perovskita soportada sobre sílice, seguido por este orden del obtenida tras el lavado del 30%, el catalizador másico y finalmente del preparado con una cantidad inicial del 15%. De esta forma se concluye que el almacenamiento depende del compromiso entre una menor proporción de fase silicatada y unas mejores propiedades texturales. Por lo tanto, es de prever que si se consigue minimizar la proporción de fase silicatada se conseguirá una mejora significativa en el comportamiento catalítico.

## 6. NOMENCLATURA

### 6.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

FTIR:	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier)
HC:	Hidrocarburos
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
NO <sub>x</sub> :	Óxidos de nitrógeno (NO+NO <sub>2</sub> )
NSR:	NO <sub>x</sub> Storage and Reduction (Almacenamiento y Reducción de NO <sub>x</sub> )
PAN:	Nitrato de peroxiacetileno
PBN:	Nitrato de peroxibenzonilo
PLC:	Programmable Logic Controller (Controlador Lógico Programable)
MP:	Materia Particulada
QMS:	Quadruple Mass Spectrometry (Espectrómetro de Masas Cuadripolar).
SCR:	Selective Catalytic Reduction (Reducción Catalítica Selectiva).
TFG:	Trabajo de Fin de Grado
TCD:	Thermal Conductivity Detector (Detector de Conductividad Térmica)
TQSA:	Tecnologías químicas para la sostenibilidad ambiental.
TPR-H <sub>2</sub> :	H <sub>2</sub> Temperature Programmed Reduction (Reducción a Temperatura Programada con H)
TWD:	Three Ways Catalyst (Catalizador de tres vías)
VOC's:	Volatile Organic Compounds (compuestos orgánicos volátiles)
DRX:	Difracción de Rayos X

### 6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

A/C:	Relación aire/combustible
A <sub>m</sub> :	Área de la sección transversal del adsorbato (nm <sup>2</sup> )
C:	Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción
D <sub>ext</sub> :	Diámetro exterior del reactor (mm)
D <sub>int</sub> :	Diámetro interior del reactor (mm)

d:	Distancia interplanar
$d_c$ :	Diámetro medio de cristal (Å).
e:	Espesor de la capa adsorbida (nm)
K:	Factor de forma.
L:	Longitud del reactor (mm).
n:	Orden de reflexión
$N_A$ :	Número de Avogadro: $6,023 \times 10^{23}$ átomos mol <sup>-1</sup>
P:	Presión (kPa)
$P_0$ :	Presión de saturación del adsorbato (kPa).
R:	Constante de los gases perfectos ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R_A$ :	Radio iónico del catión A (m)
$R_B$ :	Radio iónico del catión B (m)
$R_O$ :	Radio iónico del oxígeno (m)
$r_p$ :	Radio de poro (nm)
$S_{BET}$ :	Superficie específica BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
t:	Factor de tolerancia.
$V_{ads}$ :	Volumen de N <sub>2</sub> adsorbido (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ).
$V_m$ :	Volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
$V_{mol}$ :	Volumen molar del adsorbato (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
$X_{NO_2}$ :	Conversión de NO <sub>2</sub> a NO (%)

### 6.3. ALFABETO GRIEGO

$\beta_{obs}$ :	Ensanchamiento neto del pico de difracción observada (radianes)
$\beta_{ins}$ :	Ensanchamiento neto del pico de difracción instrumental (radianes)
$\theta$ :	Ángulo de incidencia de la radiación (°)
$\lambda$ :	Longitud de onda (nm)
$\nu$	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido
$\psi$ :	Tensión superficial del adsorbato (N m <sup>-1</sup> )

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Arandiyán, H., Dai, H., Deng, J., Liu, Y., Bai, B., Wang, Y., Li, X., Xie, S. y Li, J. Three-dimensionally ordered macroporous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  with high surfaces areas: Active catalyst for the combustion of methane. *Journal of Catalysis* 2013, 307, 327-339.
- Arellano, N., Pérez-Zurita, M. J., Sazo, V., y López, C. M. Síntesis de sílices mesoporosas tipo SBA-15 a partir de un silicato de sodio de Venezuela. *Ciencia* 2008 16, 224-232.
- Bensaid, S., Borla, E. M., Russo, N., Fino, D. y Specchia, V. Appraisal of a De-NO<sub>x</sub> System Based on H<sub>2</sub> for Light-Duty Diesel Engine Vehicles. *Chemical Engineering* 2010, 49, 10323-10333.
- Baran, E. J. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials. *Catalysis Today* 1990, 8, 133-151.
- Białobok, B., Trawczyński, J., Miśta, W. y Zawadzki, M. Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped  $\text{LaCoO}_3$  catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 2007, 72, 395-403.
- Bordoloi, A. y Halligudi, S. B. Studies in structural characterization and correlation with the catalytic activity of an efficient and stable  $\text{WO}_x/\text{SBA-15}$  nanocomposite catalyst. *Catalysis* 2008, 257, 283-290.
- Can, L., Fabien, A., Courtois, X., Royer, S., Blanchard, G., Rousseau, S. y Duprez, D. An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO<sub>x</sub> reduction from lean exhaust gas. *Catalysis Today* 2012, 197 (1), 144 – 155.
- Chaloulakou, A., Mavroidis, I., Gavriil, I. Compliance with the annual NO<sub>2</sub> air quality standard in Athens. Required NO<sub>x</sub> levels and expected health implications. *Atmos. Environ.* 2008, 42 (3), 454-465.
- Chauhan, A.J., Krishna, M.T., Frew, A.J., Holgate, S.T. Exposure to nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) and respiratory disease risk. *Rev. Environ. Health* 1998, 13 (1-2), 73-90.
- Chen, J., Shen, M., Wang, X., Qi, G., Wang, J. y Li, W. The influence of nonstoichiometry on  $\text{LaMnO}_3$  perovskite for catalytic NO oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 134-135, 251-257.
- Clark, N.A., Demers, P.A., Karr, C.J., Koehoorn, M., Lencar, C., Tamburic, L., Brauer, M. Effect of early life exposure to air pollution on development of childhood asthma. *Environ. Health Perspect.* 2010, 118 (2), 284-290.
- De La Torre, U., 2015. Sistemas SCR y NSR-SCR para DeNO<sub>x</sub> en corrientes de escape diésel: Formulaciones, cinética y modelización.
- Deng, J., Zhang, L., Dai, H. y Au, C. T. *In situ* hydrothermally synthesized mesoporous  $\text{LaCoO}_3/\text{SBA-15}$  catalyst: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 352, 43-49.
- Epling, W. S., Yezerets, A., Currier, N. V. The effect of exothermic reactions during regeneration on the NO<sub>x</sub> trapping efficiency of a NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst. *Catal. Lett.* 2009, 110, 143-148.

- Epling, W. S., Campbell, L. E., Yezerets, A., Currier, N. W., Parks, J. E. Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO<sub>x</sub> storage/reduction catalysts, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 2004, 46, 163-245.
- Folinsbee, L. J. Human health-effects of air-pollution. *Environ. Health Perspect.* 1993, 100, 45-56.
- Forzatti, P., Castoldi, L., Nova, I., Lietti, L. y Tronconi, E. NO<sub>x</sub> removal catalysis under lean conditions, *Catal. Today.* 2006 117, 316-320.
- Kathiraser, Y., Thitsartarn, W., Sutthiumporn, K., Kawi, S. J. Inverse NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LaAlO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: unique catalytic structure for stable CO<sub>2</sub> reforming of methane. *Phys. Chem.* 2013, 117, 8120–8130.
- Katsumi, K. Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts. *J. Membrane Sci.* 1994, 96, 59-89.
- Kiely, G., 1999. *Ingeniería ambiental: Fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión.* McGraw-Hill, Madrid.
- Lu, A. y Schüth, F. Nanocasting: Creating nanostructured porous materials. *Advanced Materiales*, 2006, 18, 1793-1805.
- Lu, Y., Dai, Q., y Wang, X. Catalytic combustion of chlorobenzene on modified LaMnO<sub>3</sub> catalysts. *Catalysis Communications* 2014, 54, 114-117.
- Mazzarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M.V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., Liguori, G. Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study. *Respir. Med.* 2007, 101, 1155-1162.
- Moure, C., Peña, O. Recent Advances in Perovskites: Processing and Properties. *Progress in Solid State Chemistry* 2015, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2015.09.001.
- Muller, O., Roy, R. *The Major Ternary Structural Families.* (1974), Springer Verlag (Berlin, Heidelberg, New York)
- Nafstad, P., Håheim, L.L., Wisløff, T., Gram, F., Oftedal, B., Holme, I., Hjermmann, I., Leren, P. Urban air pollution and mortality in a cohort of Norwegian men. *Environ. Health Perspect.* 2004, 112 (5), 610.
- Nair, M., Kleitz, F. y Kaliaguine, S. Pore structure effects on the kinetics of methanol oxidation over nanocast mesoporous perovskites. *Journal of Catalysis* 2016, 37, 32-42.
- Najjar, H., Lamonier, J., Mentré, O., Giraudon, J. y Batis, H. Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO<sub>3+y</sub> catalysts in methane oxidation. *Applied Catalyst B: Environmental* 2011, 106, 149-159.
- Parvulescu, V.I., Grange, P., Delmon, B. Catalytic removal of NO. *Catal. Today* 1998, 46, 233-316.
- Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., González-Marcos, M. P. y González Velasco, J. R. Influence of ceria loading on the NO<sub>x</sub> storage and reduction performance of model Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst. *Catalysis Today* 2015, 241, 133-142.

- Rivas, I., Álvarez, J., Pietri, E., Pérez-Zurita, M. J., Goldwasser, M. R. Perovskite-type oxides in methane dry reforming: Effect on their incorporation into a mesoporous SBA-15 silica-host. *Catalysis Today* 2010, 149, 388-393.
- Royer, S., Duprez, D., Can, F., Courtois, X., Batiot-Dupeyrat, C., Laassiri, S. y Alamdari H. Perovskites as substitutes of noble metals for heterogeneous catalysis: Dream or reality. *Chem. Rev.* 2014, 114, 10292-10368.
- Skoog, D A. y Leary, J.J. *Análisis instrumental*. Mc. Graw-Hill, 4ª Ed., 1994.
- Sujej, G., 2013. Efecto de las partículas suspendida PM 10, PM 2,5 y PM 2,5 en la salud de la población de Poza Rica. Facultad de ciencias químicas de Tuxpan.
- Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Suzuki, H., Miyoshi, N., Matsumoto, S., Tanizawa, T., Tanaka, T., Tateishi, S., Kasahara, K. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst. *Catalysis Today* 1996, 27, 63-69.
- Teraoka, Y., Zhang, H. M. y Yamazoe, N. Oxygen-sorptive properties of defect perovskite-type La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>. *Chemistry letters* 1985, 14, 1367-1370.
- Vidal, H., Bernal, R., Finol, J., Pérez, J., Pintado, J y Rodríguez-Izquierdo, J. Characterization of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxide catalyst supports. *Journal of Catalysis* 1999, 183, 53-62.
- Voorhoeve, R., Remeika, J. y Trimble, L. Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides. *Annals of the New York Academy of Sciences* 1976, 273, 3.
- Walker, A., 2014. Future challenges and incoming solutions in the global catalyst based emission control area. SAE Heavy-Duty Diesel Emission Control Symposium, Septiembre 2014, Gothenburg, Suecia.
- Xian, H., Zhang, X., Li, X., Zou, H., Meng, M. y Zou, Z. Effect of the calcination conditions on the NO<sub>x</sub> storage behavior of the perovskite BaFeO<sub>3-x</sub> catalysts. *Catalysis Today* 2010, 158(3-4), 215-219.
- Yung-Fao y Yao, Y. The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides: IV. Perovskite-type oxides. *Journal of Catalysis* 1975, 36, 266-275.
- Zhang, H. M., Shimizu, Y., Teraoka, Y., Miura, N., y Yamazoe, N. Oxygen sorption and catalytic properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> Perovskite-type oxides. *Journal of Catalysis* 1990, 121, 432-440.
- Zhu, J., Li, H., Zhong, L., Xiao, P., X. Xu, Yang, X., Zhao, Z. y Li, J. Perovskite oxides: Preparation, characterization and applications in heterogeneous catalysis. *ACS Catalysis* 2014, 4, 2917-2940.
- Zhu, H., Zhang, P. y Dai, S. Recent advances of lanthanum-based perovskite oxides for catalysis. *ACS Catalysis* 2015, 5, 6370-6385.
- <http://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php>, última fecha de consulta 20-03-2016.