



DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
INGENIARITZA KIMIKOA SAILA

**Perovskites as alternative for NO<sub>x</sub> storage and  
reduction systems: formulations, mechanism and  
optimal control**

**Perovskitas como alternativa para los sistemas  
de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>:  
formulaciones, mecanismo y control óptimo**

MEMORIA

para optar al Grado de  
Doctor Internacional en Ingeniería Química  
presentada por

**Jon Ander Onrubia Calvo**

Leioa, junio de 2019





*Quisiera comenzar agradeciendo de manera especial la confianza depositada en mí por mis directores desde el comienzo de esta etapa, Dr. Beñat Pereda Ayo y Dr. Juan Ramón González Velasco. ¡Gracias por vuestro esfuerzo, orientación y por los conocimientos transmitidos, así como por el cariño mostrado! También por darme la oportunidad de iniciarme en la docencia y como no, por confiar en mí más de lo que yo mismo lo he hecho en alguna ocasión.*

*A los Doctores de mi grupo de investigación (TQSA), José Antonio González Marcos, José Ignacio Gutiérrez Ortiz, Miguel Ángel Gutiérrez Ortiz, María Pilar González Marcos, Rubén López Fonseca, José Luis Ayastuy Arizti, Jon Iñaki Álvarez Uriarte, José María Castresana Pelayo, Beatriz de Rivas Martín y Zouhair Boukha por compartir vuestro conocimiento. A mis compañeros de laboratorio, Manu, Itxaso, Karina, Norberto, Carmen, Edwin, Unai, Cris, Ainara, Salbi, Jony, Maitane, Myriam, Miren, Juani, Choya, Adrián, Alberto, Amaia, Guille, Asier, Alejandro y Adriana. Me gustaría destacar a Alejandro por su excelente trabajo y valoración de la labor conjunta realizada, a Unai por la ayuda y el cariño proporcionado y a Adrián y Adriana por ser parte de mi familia de plimos. También me gustaría agradecer a aquellos que han realizado conmigo sus proyectos de fin de grado o máster: Alejandro, Sergio, Iñigo y Zalao. A esos jóvenes investigadores molones.*

*Many thanks to Professors Philippe Vernoux and Ángel Caravaca for giving me the opportunity to join to CARE group during my training stay in the IRCELYON as well as for making me feel part of your group and sharing with me your knowledge. I am sure that we will continue with a fruitful collaboration.*

*A todos los investigadores y técnicos del Servicio General de Análisis (SGIKER) de la UPV/EHU por su excelente trabajo.*

*Al Departamento de Educación del Gobierno Vasco por la Beca predoctoral concedida (PRE\_2017\_2\_0142) y la financiación de la estancia en el IRCELYON, Francia (EP\_2018\_1\_0063).*

*Finalmente, agradecer el apoyo a los dos pilares de mi vida, mis padres y mi hermana por animarme y empujarme a proseguir en mi formación, y a Janire por elegir estar en mi vida y estar siempre dispuesta a ayudarme cuando lo he necesitado, sobre todo este último año. Sin vuestra ayuda no sería ni un ápice de la persona que soy ni habría conseguido completar esta etapa.*



*A mi familia y novia,  
gracias de corazón*



# ÍNDICES

---





## **ÍNDICE DE CONTENIDO**

<b>1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1. EMISIONES DE LOS MOTORES DIÉSEL Y EVOLUCIÓN DE LAS LEGISLACIONES EUROPEAS PARA SU CONTROL.....	6
1.2. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO <sub>x</sub> EN MOTORES DIÉSEL.....	9
1.2.1. Almacenamiento y reducción de NO <sub>x</sub> (NSR).....	9
1.2.2. Reducción catalítica selectiva (SCR).....	11
1.2.3. Sistemas combinados NSR-SCR.....	12
1.2.4. Perspectivas futuras .....	14
1.3. FORMULACIONES NOVEDOSAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO <sub>x</sub> EN MOTORES DIÉSEL.....	15
1.3.1. Perovskitas .....	16
1.3.1.1. Propiedades y usos .....	16
1.3.1.2. Hacia el desarrollo de perovskitas de elevada superficie accesible.....	19
1.3.2. Perovskitas para la eliminación de NO <sub>x</sub> en motores diésel.....	21
1.3.2.1. Oxidación de NO.....	21
1.3.2.2. Almacenamiento de NO <sub>x</sub> y estrategias para su mejora..	24
1.3.2.3. Perovskitas para el almacenamiento y reducción de NO <sub>x</sub> .....	28
1.4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS.....	31

<b>2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS</b> .....	<b>37</b>
2.1. MATERIALES Y REACTIVOS.....	41
2.1.1. Preparación de los catalizadores basados en perovskita .....	44
2.1.1.1. Preparación de perovskitas máxicas.....	44
2.1.1.2. Preparación de perovskitas soportadas sobre alúmina .....	45
2.1.1.3. Incorporación del paladio en las muestras soportadas sobre alúmina .....	45
2.1.2. Preparación del catalizador NSR modelo .....	46
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	46
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	46
2.2.2. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) .....	48
2.2.3. Adsorción-desorción física de nitrógeno .....	49
2.2.4. Quimisorción de hidrógeno.....	52
2.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA-MS) .....	54
2.2.6. Reducción a temperatura programada con hidrógeno.....	56
2.2.7. Desorción de a temperatura programada .....	57
2.2.7.1. Desorción de oxígeno a temperatura programada ....	58
2.2.7.2. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada .....	58
2.2.7.3. Desorción de óxidos de nitrógeno a temperatura programada .....	60
2.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X .....	61
2.2.9. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible.....	62

2.2.10. Espectroscopía Raman .....	64
2.2.11. Microscopía electrónica .....	65
2.2.11.1. Microscopía electrónica de barrido.....	65
2.2.11.2. Microscopía electrónica de transmisión ambiental...	66
2.3. EQUIPO DE REACCIÓN.....	67
2.3.1. Sistema de alimentación .....	68
2.3.2. Reactores.....	71
2.3.3. Sistema de análisis en serie FTIR-QMS.....	72
2.3.3.1. Analizador FTIR.....	73
2.3.3.2. Analizador QMS .....	74
2.3.4. Definición de los parámetros de análisis para la evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas NSR y NSR-SCR....	75

### **3. DeNO<sub>x</sub> ACTIVITY OF Sr-DOPED LaBO<sub>3</sub> (B=Co or Mn) BULK PEROVSKITES ..... 79**

3.1. DETERMINATION OF THE OPTIMAL PREPARATION METHODOLOGY OF LaCoO <sub>3</sub> AND LaMnO <sub>3</sub> PEROVSKITES .....	84
3.1.1. Influence of citrate to nitrates (CA/N) molar ratio.....	86
3.1.1.1. Catalyst properties .....	86
3.1.1.2. NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation activity .....	90
3.1.2. Influence of pH of the precursor gel .....	92
3.1.2.1. Catalyst properties .....	92
3.1.2.2. NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation activity .....	93
3.1.3. Influence of calcination protocol.....	94

3.1.3.1. Catalyst properties .....	94
3.1.3.2. NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation activity .....	97
3.1.4. Overall view .....	98
3.1.5. NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation kinetic analysis for LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> samples prepared by optimal methodology .....	99
3.1.5.1. Verification of the internal and external mass transfer limitations .....	100
3.1.5.2. Kinetic study .....	101
3.2. Sr-DOPED LaCoO <sub>3</sub> AND LaMnO <sub>3</sub> PEROVSKITES.....	103
3.2.1. Catalyst properties.....	103
3.2.1.1. Phases identification.....	103
3.2.1.2. Textural properties .....	105
3.2.1.3. Redox properties.....	107
3.2.1.4. Oxygen species .....	113
3.2.1.5. Surface composition and oxidation state.....	116
3.2.2. NO oxidation activity.....	121
3.2.3. NO <sub>x</sub> storage and reduction activity.....	125
3.3. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS.....	131
<b>4. IMPROVEMENT OF THE DeNO<sub>x</sub> ACTIVITY BY PEROVSKITE IMPREGNATION ONTO ALUMINA AND PD INCORPORATION.....</b>	<b>133</b>
4.1. ALUMINA-SUPPORTED La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub> PEROVSKITE.....	138
4.1.1. Catalysts characterization.....	139
4.1.1.1. Phases identification.....	139

4.1.1.2. Perovskite phase distribution.....	141
4.1.1.3. Spectroscopic analysis .....	143
4.1.1.4. Redox properties.....	145
4.1.2. NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation and NSR activity .....	147
4.2. Pd INCORPORATION OVER ALUMINA-SUPPORTED PEROVSKITES.....	
.....	156
4.2.1. Catalysts characterization.....	157
4.2.1.1. Phases identification.....	157
4.2.1.2. Phases distribution and morphology.....	160
4.2.1.3. Textural properties .....	163
4.2.1.4. Pd loading, dispersion and distribution .....	164
4.2.1.5. PdO-perovskite interactions.....	167
4.2.2. NSR activity.....	170
4.2.3. DeNO <sub>x</sub> activity of alumina-supported perovskites vs. bulk perovskite after Pd incorporation.....	178
4.3. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS.....	180
<b>5. INFLUENCE OF Ba DOPING ON DENO<sub>x</sub> ACTIVITY OF FULLY FORMULATED PEROVSKITE-BASED NSR CATALYSTS.....</b>	<b>183</b>
5.1. CHARACTERIZATION OF PEROVSKITE-BASED CATALYSTS.....	189
5.1.1. Phases identification, distribution and morphology.....	189
5.1.2. Textural properties.....	197
5.1.3. Palladium loading, dispersion and distribution.....	197
5.1.4. PdO-perovskite interactions .....	200

5.1.5. NO <sub>x</sub> adsorption sites distribution and strength .....	202
5.2. NSR ACTIVITY OF PEROVSKITE-BASED CATALYSTS .....	209
5.3. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS.....	219
<b>6. OPTIMIZATION OF NSR AND NSR–SCR SYSTEMS WITH PEROVSKITE-BASED CATALYSTS AS NSR FORMULATIONS .....</b>	<b>221</b>
6.1. DeNO <sub>x</sub> PERFORMANCE OF NSR CONFIGURATIONS IN THE TEMPERATURE–CONCENTRATION DOMAIN.....	227
6.1.1. Influence of H <sub>2</sub> concentration over NSR behaviour.....	228
6.1.2. Influence of the reaction temperature over NSR behaviour..... .....	231
6.1.3. DeNO <sub>x</sub> performance of single–NSR in temperature–H <sub>2</sub> concentration domain analyzed by response surface methodology .....	233
6.2. DeNO <sub>x</sub> PERFORMANCE OF NSR–SCR CONFIGURATIONS .....	240
6.2.1. Properties and DeNO <sub>x</sub> activity of the SCR catalyst.....	241
6.2.2. NSR (perovskite-based)–SCR configuration activity .....	244
6.2.3. DeNO <sub>x</sub> performance of the NSR–SCR configuration in the temperature– H <sub>2</sub> concentration domain analyzed by response surface methodology.....	251
6.2.3.1. Effect of H <sub>2</sub> concentration over NO <sub>x</sub> removal efficiency of NSR–SCR configuration .....	252

6.2.3.2. Activity of the NSR–SCR configuration in the NSR temperature–SCR temperature domain analyzed by response surface methodology .....	254
6.3. ACTIVITY OF THE NSR AND NSR–SCR CONFIGURATIONS IN THE PRESENCE OF CO <sub>2</sub> AND H <sub>2</sub> O IN THE FEED STREAM.....	257
6.4. ACTIVITY OF THE NSR AND NSR–SCR CONFIGURATIONS AFTER HYDROTHERMAL AGING .....	266
6.4.1. Catalysts characterization.....	267
6.4.2. DeNO <sub>x</sub> activity of the hydrothermally aged samples in the NSR and NSR–SCR configurations .....	270
6.5. GLOBAL VISION AND CONCLUSIONS.....	273
<b>7. SUMMARY, CONCLUSIONS AND FUTURE PROPOSALS .....</b>	<b>277</b>
7.1 SUMMARY.....	279
7.2. CONCLUSIONS .....	282
7.2.1. Development of bulk perovskites .....	283
7.2.2. Improvement of DeNO <sub>x</sub> activity of bulk perovskites .....	284
7.2.3. Influence of Ba dopig on DeNO <sub>x</sub> activity of fully formulated samples .....	284
7.2.4. Optimization of the NSR and NSR–SCR systems.....	285
7.3 FUTURE PROPOSALS.....	286
<b>8. NOMENCLATURA .....</b>	<b>289</b>



**9. BIBLIOGRAFÍA..... 299**

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b>	Esquema representativo del proceso NSR sobre el catalizador modelo (Pt–BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	10
<b>Figura 1.2.</b>	Esquema representativo del sistema combinado NSR–SCR secuencial basado en los catalizadores Pt–BaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Cu/zeolita como catalizadores NSR y SCR, respectivamente.....	13
<b>Figura 1.3.</b>	Representación esquemática de la estructura ideal de la perovskita .....	17
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema del acomplejamiento ocurrido entre el manganeso, el lantano y el ácido cítrico durante la formación del gel viscoso.....	44
<b>Figura 2.2.</b>	Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes que simulan mezclas de escape pseudo-reales provenientes de motores de mezcla pobre, para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.....	69
<b>Figura 2.3.</b>	Interfaz gráfica del sistema de control (SCADA) de la bancada de reacción gestionada a través de un controlador <i>PLC Siemens</i> .....	71
<b>Figure 3.1.</b>	XRD diffractograms of LaCoO <sub>3</sub> perovskites synthesized with different citric acid to nitrates molar ratios (CA/N). Δ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ■ La(OH) <sub>3</sub> and ○ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	86
<b>Figure 3.2.</b>	N <sub>2</sub> adsorption (filled symbols)–desorption (empty symbols) isotherms of a) LCO (0.7/7/700) and b) LCO (1.1/7/700) samples.....	88
<b>Figure 3.3.</b>	TGA and DTGA curves for LaCoO <sub>3</sub> gel precursor prepared with different citric acid to nitrates molar ratios (CA/N): a) 0.7, b) 1.1 and c) 1.5 in 5% O <sub>2</sub> /He.....	89
<b>Figure 3.4.</b>	SEM images of LaCoO <sub>3</sub> perovskites prepared with different citric acid to nitrates molar ratios (CA/N): a) 0.7, b) 1.1 and c) 1.5 calcined in static air.....	90

<b>Figure 3.5.</b>	NO-to-NO <sub>2</sub> conversion of LaCoO <sub>3</sub> perovskites prepared with different citric acid to nitrates (CA/N) molar ratios. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =631 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	91
<b>Figure 3.6.</b>	XRD diffractograms of: a) LaCoO <sub>3</sub> and b) LaMnO <sub>3</sub> perovskites synthesized with different pH of precursor gel.....	92
<b>Figure 3.7.</b>	NO-to-NO <sub>2</sub> conversion of: a) LaCoO <sub>3</sub> and b) LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared with different pH of the precursor gel. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =631 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	94
<b>Figure 3.8.</b>	XRD diffractograms of LaCoO <sub>3</sub> perovskites synthesized with different calcinations protocol. ■ La(OH) <sub>3</sub> .....	95
<b>Figure 3.9.</b>	SEM images of LaCoO <sub>3</sub> perovskites calcined with increasing temperatures: a) 600, b) 700 and c) 900 °C in static air. The sample calcined at 700 °C in 5% O <sub>2</sub> /He is also included (d).....	97
<b>Figure 3.10.</b>	NO-to-NO <sub>2</sub> conversion of: a) LaCoO <sub>3</sub> and b) LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared with different calcination protocol. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance W/FA <sub>0</sub> =631 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	98
<b>Figure 3.11.</b>	NO-to-NO <sub>2</sub> conversion of LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared by optimal preparation conditions. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =631 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	99
<b>Figure 3.12.</b>	Evolution of NO-to-NO <sub>2</sub> conversion with: a) particle size and b) inlet total flow rate, at 200 °C for LCO (1.1/8/700) sample. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance.....	100
<b>Figure 3.13.</b>	Linearization of Arrhenius equation in order to obtain activation energies of NO-to-NO <sub>2</sub> reaction over LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites.....	102
<b>Figure 3.14.</b>	XRD diffractograms of a) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and b) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> with x ranging from 0 to 0.5 (▲ SrCO <sub>3</sub> , ■ La(OH) <sub>3</sub> and ○ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ).....	104
<b>Figure 3.15.</b>	Enlargement of the specific zone from 31 to 35° 2θ of Figure 3.14, for LaBO <sub>3</sub> , La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> BO <sub>3</sub> and La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> BO <sub>3</sub> perovskites (with B=Co or Mn).....	105

---

<b>Figure 3.16.</b> H <sub>2</sub> -TPR profiles of La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> samples, with x ranging from 0 to 0.5.....	108
<b>Figure 3.17.</b> H <sub>2</sub> -TPR profiles of La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> samples, with x ranging from 0 to 0.5.....	112
<b>Figure 3.18.</b> O <sub>2</sub> -TPD profiles of a) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and b) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites, with x ranging from 0 to 0.5.....	114
<b>Figure 3.19.</b> Evolution of: $\alpha$ , $\beta$ and total desorbed oxygen species with substitution degree for: a) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and b) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites.....	116
<b>Figure 3.20.</b> XPS spectra O 1s, Co 2p, Sr 3d and La 3d of La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub> and La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> perovskites.....	117
<b>Figure 3.21.</b> XPS spectra O 1s, Mn 2p, Sr 3d and La 3d of La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> and La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites.....	120
<b>Figure 3.22.</b> NO-to-NO <sub>2</sub> oxidation capacity of a) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and b) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites with x ranging from 0 to 0.5, together with model Pt-based catalyst. Feed: 650 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =631 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	122
<b>Figure 3.23.</b> Evolution of $\alpha$ desorbed oxygen species and NO-to-NO <sub>2</sub> conversion at 300 °C with lanthanum substitution degree for: a) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and b) La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites.....	124
<b>Figure 3.24.</b> NO, NO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> ), NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O outlet concentration during two consecutive lean-rich cycles in stationary state of: LaCoO <sub>3</sub> , La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> CoO <sub>3</sub> , LaMnO <sub>3</sub> and La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites at 400 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =200 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	126
<b>Figure 3.25.</b> Evolution with temperature of: a-b) NO <sub>x</sub> storage capacity (NSC), c-d) NO <sub>x</sub> global conversion (X <sub>NO<sub>x</sub></sub> ), and e-f) N <sub>2</sub> (Y <sub>N<sub>2</sub></sub> ), N <sub>2</sub> O (Y <sub>N<sub>2</sub>O</sub> ) and NH <sub>3</sub> (Y <sub>NH<sub>3</sub></sub> ) productions for La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites with different Sr contents (x).....	129

---

- Figure 4.1.** XRD diffractograms of alumina-supported perovskites (LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) with increasing La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite (LSCO) contents (♣ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and □ La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>)..... 140
- Figure 4.2.** TEM images of: a) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> and b) 30% La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples..... 141
- Figure 4.3.** a) N<sub>2</sub> adsorption (filled symbols)-desorption (empty symbols) isotherms and b) pore size distribution of alumina, 30% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and reference bulk sample..... 143
- Figure 4.4.** UV-vis-NIR spectra of: a) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite (LSCO) and different weight loads of this formulation supported over alumina (y% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), and b) alumina support (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 10, 20% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples and cobalt aluminate (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)..... 144
- Figure 4.5.** H<sub>2</sub>-TPR profiles of: a) La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (y% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as well as bulk counterpart (LSCO), normalized per perovskite mass unit, and b) 10% and 20% La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10, 20% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as well as cobalt aluminate (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as a reference, normalized per cobalt mass unit..... 145
- Figure 4.6.** NO-to-NO<sub>2</sub> conversions ( $X_{\text{NO-to-NO}_2}$ ) of different supported perovskites (10, 20, 30, 40 or 50 wt% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as well as bulk La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite, as reference. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>)..... 148
- Figure 4.7.** NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O outlet concentration during two consecutive lean-rich cycles in stationary state for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 20% and 40% of perovskite loads supported over alumina and bulk sample at 400 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>)..... 151
- Figure 4.8.** Changes in: a) NO<sub>x</sub> storage capacity (*NSC*), b) NO<sub>x</sub> global conversion ( $X_{\text{NO}_x}$ ) and c) nitrogen production ( $Y_{\text{N}_2}$ ) at a range of temperature of alumina-supported perovskite (y% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), together with reference bulk sample (LSCO)..... 153
- Figure 4.9.** Changes in: a) nitrous oxide ( $Y_{\text{N}_2\text{O}}$ ) and b) ammonia ( $Y_{\text{NH}_3}$ ) production at a range of temperatures for increasing perovskite

- 
- loads supported over alumina ( $y\%$  LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), together with reference bulk sample (LSCO).....155
- Figure 4.10.** a) XRD diffractograms of alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), bulk perovskite (LSCO) and supported perovskite without/with Pd incorporated by impregnation ( $y\%$  Pd-LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) or by doping (LSCP( $y$ )O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), and b) enlargement of the specific zone from  $32\text{--}35^\circ 2\theta$  ( $\clubsuit$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\blacktriangle$   $\text{SrCO}_3$ ,  $*$  PdO and  $\square$   $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ )..... 158
- Figure 4.11.** Raman spectra and phases identification of LSCP(0.05)O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (0.75% Pd-LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) catalysts..... 159
- Figure 4.12.** STEM images and the corresponding EDX mapping of the samples with a 0.75 wt% of Pd incorporated by: a) wetness impregnation over supported perovskite or b) doping perovskite structure..... 160
- Figure 4.13.** STEM images of 0.75% Pd-LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (left column) and LSCP(0.05)O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (right column) catalysts..... 162
- Figure 4.14.** TEM-EDX micrographs of LSCP(0.05)O/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst..... 163
- Figure 4.15.** XPS spectra of Pd 3d of: a) the samples with palladium nominal loadings of 1.5 and 3 wt% incorporated by both methods and b) the samples with palladium nominal loading of 1.5 wt% along with the reference 2.0% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  sample..... 166
- Figure 4.16.**  $\text{H}_2$ -TPR profiles normalized per sample mass of: a) Pd-impregnated samples, b) Pd-doped samples and c) reference samples ( $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  perovskite (LSCO), and  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ , 30%  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  (30% LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and 2.0% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples)..... 168
- Figure 4.17.** NO-to- $\text{NO}_2$  conversion of alumina-supported perovskite without (LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and with a 0.75, 1.5 and 3.0% Pd incorporated by impregnation (solid lines) or by doping (dotted lines). Feed: 500 ppm NO, 6%  $\text{O}_2$  and Ar to balance;  $W/\text{FA}_0=200$  ( $\text{g h mol}^{-1}$ ).....170
- Figure 4.18.** NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ),  $\text{NH}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}$  outlet concentration, and MS signal of  $\text{N}_2$  during two consecutive lean-rich cycles in stationary state of: a) LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) 1.5% Pd-LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and

---

c) LSCP(0.11)O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , at 400 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =200 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	172
<b>Figure 4.19.</b> Evolution of: a-b) NO <sub>x</sub> storage capacity ( <i>NSC</i> ), c-d) NO global conversion ( <i>X</i> <sub>NO</sub> ), and e-f) nitrogen ( <i>Y</i> <sub>N<sub>2</sub></sub> ) nitrogen dioxide ( <i>Y</i> <sub>NO<sub>2</sub></sub> ), c-d) nitrous oxide ( <i>Y</i> <sub>N<sub>2</sub>O</sub> ) and e-f) ammonia ( <i>Y</i> <sub>NH<sub>3</sub></sub> ) productions with temperature for Pd-doped (left column) and Pd-impregnated (right column) samples.....	174
<b>Figure 4.20.</b> Evolution of: a) NO <sub>x</sub> storage capacity ( <i>NSC</i> ) and b) nitrogen production ( <i>Y</i> <sub>N<sub>2</sub></sub> ) with palladium content for Pd-impregnated and Pd-doped samples at 350 °C.....	177
<b>Figure 4.21.</b> NO <sub>x</sub> storage capacity ( <i>NSC</i> ), global NO <sub>x</sub> conversion ( <i>X</i> <sub>NO<sub>x</sub></sub> ) and b) nitrogen production ( <i>Y</i> <sub>N<sub>2</sub></sub> ) at 150 °C, 250°C, 150 °C and 450 °C.....	180
<b>Figure 5.1.</b> a) XRD diffractograms of the fully formulated samples, bulk La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> perovskite and Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> support; and b) enlargement of the specific zone from 32 to 35° 2θ for developed formulations together with bulk LaCoO <sub>3</sub> perovskite (LSCO(0)). (♣ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ▲ SrCO <sub>3</sub> , ● BaCoO <sub>2.95</sub> and ◆ BaCO <sub>3</sub> ).....	190
<b>Figure 5.2.</b> Raman spectra of Pd–LSCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pd–LBCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pd–LBCO(0.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> samples.....	191
<b>Figure 5.3.</b> Raman spectra in an area of 25×25 μm of Pd–LSCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sample.....	193
<b>Figure 5.4.</b> Raman images plotting the intensity of the bands at 690 cm <sup>-1</sup> (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ), 645 cm <sup>-1</sup> (PdO) and 1057 or 1070 cm <sup>-1</sup> (BaCO <sub>3</sub> or SrCO <sub>3</sub> ), for Pd–LSCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (left column) and Pd–30% LBCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (right column) samples.....	192
<b>Figure 5.5.</b> STEM images and the corresponding EDX analysis mapping of Pd and La elements for Pd–LSCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pd–LBCO(0.3)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts Arrows correspond to Pd particles.....	195

- 
- Figure 5.6.** STEM images and EDX spectrum made in the marked areas for a) Pd-LSCO(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and b) Pd-LBCO(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>..... 196
- Figure 5.7.** XPS spectra of Pd 3d of the fully formulated samples..... 199
- Figure 5.8.** H<sub>2</sub>-TPR profiles per sample mass unit of the fully formulated samples.....200
- Figure 5.9.** CO<sub>2</sub>-desorption profiles normalized per sample mass unit for: a) Pd-LBCO(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> throughout the different preparation steps, and b) the fully formulated samples..... 203
- Figure 5.10.** NO<sub>x</sub>-desorption profiles of: a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support, b) Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and d) Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples..... 205
- Figure 5.11.** NO<sub>x</sub>-desorption profiles of: a) Pd-LSCO(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Pd-LBCO(0.3)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and c) Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> samples.....207
- Figure 5.12.** NO<sub>x</sub> desorption of: a) the Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variant throughout different preparation steps and b) the fully formulated samples.....209
- Figure 5.13.** NO-to-NO<sub>2</sub> conversion ( $X_{NO-to-NO_2}$ ) of the fully formulated samples. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>).....210
- Figure 5.14.** NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O outlet concentration, and MS signal of N<sub>2</sub> for two consecutive lean-rich cycles in stationary state of fully formulated samples at 350 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>).....211
- Figure 5.15.** NO<sub>x</sub> adsorption scheme over Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during lean period.....212
- Figure 5.16.** Regeneration process scheme over Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during rich period..... 214
- Figure 5.17.** Evolution of: a) NO<sub>x</sub> storage capacity (NSC) with reaction temperature; and b) NO<sub>x</sub> storage capacity at 350 °C, as a function of the surface basicity for the fully formulated samples.....215



**Figure 5.18.** Global conversion of NO ( $X_{NO}$ ) and products distribution at 150, 250, 350 and 450 °C for the fully formulated samples..... 216

**Figure 5.19.** Evolution of NO<sub>x</sub> reduction during rich conditions ( $X_{NOxR}$ ) with reaction temperature for the fully formulated samples..... 218

**Figure 6.1.** NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O outlet concentration during two consecutive lean-rich cycles in stationary state of developed formulations at 350 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub>/1–4% H<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>)..... 229

**Figure 6.2.** NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O outlet concentration during two consecutive lean-rich cycles in stationary state of developed formulations at 150, 250, 350 and 450 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O<sub>2</sub>/3% H<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=200 (g h mol<sup>-1</sup>).....232

**Figure 6.3.** Response surface for NO<sub>x</sub> conversion in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for the LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (top figure) and 0.5% Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inferior figure) variants..... 235

**Figure 6.4.** Response surface for NH<sub>3</sub> production in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for the LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (top figure) and 0.5% Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inferior figure) variants..... 237

**Figure 6.5.** Response surface for N<sub>2</sub> production in the temperature and H<sub>2</sub> concentration domain for the LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (top figure) and 0.5% Pd-LBCO(0.5)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (inferior figure) variants..... 239

**Figure 6.6.** a) XRD diffractogram and b) H<sub>2</sub>-TPR profile of 4% Cu/SAPO-34 catalyst and different reference samples (+corresponds to CuO phase)..... 242

**Figure 6.7.** Evolution of: a) global NO ( $X_{NO}$ ) and b) ammonia ( $X_{NH_3}$ ) conversions; and c) selectivity towards nitrogen ( $S_{N_2}$ ) nitrogen dioxide ( $S_{NO_2}$ ) and nitrous oxide ( $S_{N_2O}$ ) with reaction temperature for the SCR system. Feed: 660 ppm NO, 660 ppm NH<sub>3</sub>, 6% O<sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA<sub>0</sub>=222 (g h mol<sup>-1</sup>).....243

**Figure 6.8.** NO<sub>x</sub> (NO+NO<sub>2</sub>), NH<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O outlet concentrations, and MS signal of N<sub>2</sub> for the single-NSR and NSR-SCR configurations at

---

	300 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> and Ar to balance; W/FA <sub>0</sub> =200 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	246
<b>Figure 6.9.</b>	Evolution of: a) NO global conversion ( $X_{NO}$ ); and b) nitrogen ( $Y_{N_2}$ ), ammonia ( $Y_{NH_3}$ ), nitrous oxide ( $Y_{N_2O}$ ) and nitrogen dioxide ( $Y_{NO_2}$ ) productions with reaction temperature for the single-NSR and the combined NSR-SCR systems.....	249
<b>Figure 6.10.</b>	Evolution of: a) NO <sub>x</sub> global conversion ( $X_{NO_x}$ ); and b) nitrogen ( $Y_{N_2}$ ) and ammonia ( $Y_{NH_3}$ ) productions with H <sub>2</sub> concentration at four temperature levels (150, 150, 350, and 450 °C) for the combined NSR-SCR system.....	253
<b>Figure 6.11.</b>	Response surface for NO <sub>x</sub> conversion in the NSR temperature and SCR temperature domain for the 0.5% Pd-30% La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> variant.....	254
<b>Figure 6.12.</b>	Response surface for N <sub>2</sub> production in the NSR temperature and SCR temperature domain for the 0.5% Pd-30% La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> variant.....	255
<b>Figure 6.13.</b>	Response surface for NH <sub>3</sub> production in the NSR temperature and SCR temperature domain for the 0.5% Pd-30% La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> variant.....	256
<b>Figure 6.14.</b>	NO <sub>x</sub> (NO+NO <sub>2</sub> ), CO, NH <sub>3</sub> and N <sub>2</sub> O outlet concentrations, and MS signal of N <sub>2</sub> for the single-NSR (left column) and NSR-SCR configurations (right column) at 300 °C. Feed: 500 ppm NO, 6% O <sub>2</sub> /3% H <sub>2</sub> and Ar to balance in the absence (standard), and in presence of 5% H <sub>2</sub> O (H <sub>2</sub> O), 5% CO <sub>2</sub> (CO <sub>2</sub> ) or both of them (CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O); W/FA <sub>0</sub> =200 (g h mol <sup>-1</sup> ).....	258
<b>Figure 6.15.</b>	Evolution of: a) NO <sub>x</sub> global conversion ( $X_{NO_x}$ ); and b) nitrogen ( $Y_{N_2}$ ), ammonia ( $Y_{NH_3}$ ), nitrous oxide ( $Y_{N_2O}$ ) and nitrogen dioxide ( $Y_{NO_2}$ ) productions with reaction temperature for the single-NSR (left column) and the combined NSR-SCR (right column) systems.....	263

---

- Figure 6.16.** Global conversion of NO ( $X_{NO}$ ) and products distribution at 150, 250, 350 and 450 °C for single-NSR and combined NSR-SCR systems, based on 0.5% Pd-30%  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3/Al_2O_3$  and 1.5% Pt-15%  $BaO/Al_2O_3$  as NSR catalysts..... 265
- Figure 6.17.** XRD diffractograms of: a) 0.5% Pd-30%  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3/Al_2O_3$  and b) 1.5% Pt-15%  $BaO/Al_2O_3$  catalysts, before and after hydrothermal aging. ♣ corresponds to  $Al_2O_3$ , ♦ to  $BaCO_3$  and ● to  $BaCoO_{2.95}$  phases..... 267
- Figure 6.18.**  $H_2$ -TPR profiles normalized per sample mass unit of: a) 0.5% Pd-30%  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_3/Al_2O_3$  and b) NSR model catalysts, before and after hydrothermal aging..... 269
- Figure 6.19.** Evolution of: a) NO global conversion ( $X_{NO}$ ); and b) nitrogen ( $Y_{N_2}$ ), ammonia ( $Y_{NH_3}$ ), nitrous oxide ( $Y_{N_2O}$ ) and nitrogen dioxide ( $Y_{NO_2}$ ) productions with reaction temperature for the single-NSR (left column) and the combined NSR-SCR (right column) systems based on aged NSR catalysts.....272

## **ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1.1.</b>	Composición de los gases de escape en función del motor.....	7
<b>Tabla 1.2.</b>	Estándares de emisión para vehículos de pasajeros diésel en la UE.....	8
<b>Tabla 1.3.</b>	Actividad en la oxidación de NO a NO <sub>2</sub> de diferentes formulaciones basadas en perovskita.....	23
<b>Tabla 1.4.</b>	Actividad DeNO <sub>x</sub> de diferentes formulaciones basadas en perovskita.....	29
<b>Tabla 2.1.</b>	Resumen de las formulaciones y el método de síntesis empleado en los diferentes catalizadores preparados en la tesis doctoral.....	43
<b>Table 3.1.</b>	Formulation, nomenclature and synthesis conditions of the LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites.....	85
<b>Table 3.2.</b>	Nomenclature, textural properties and crystal size of the LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared with different CA/N.....	87
<b>Table 3.3.</b>	Nomenclature, textural properties and crystal size of the LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared with different pH of the precursor gel.....	93
<b>Table 3.4.</b>	Nomenclature, textural properties and crystal size of the LaCoO <sub>3</sub> and LaMnO <sub>3</sub> perovskites prepared with different calcination protocol.....	96
<b>Table 3.5.</b>	NO-to-NO <sub>2</sub> conversions and reaction rates of LaMnO <sub>3</sub> and LaCoO <sub>3</sub> perovskites in a differential reactor .....	102
<b>Table 3.6.</b>	Textural properties and crystal size of La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> and La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub> perovskites, with x from 0 to 0.5.....	106

<b>Table 3.7.</b>	Deconvoluted hydrogen consumption related to different reduction steps for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ perovskites, with x from 0 to 0.5.....	109
<b>Table 3.8.</b>	Deconvoluted hydrogen consumption related to different reduction steps for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites, with x from 0 to 0.5.....	113
<b>Table 3.9.</b>	Surface atomic ratios of different compounds in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ perovskites with x from 0 to 0.5.....	119
<b>Table 4.1.</b>	Textural properties of alumina support ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ perovskite (LSCO), and different loadings of LSCO onto alumina ( $y\%$ LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	142
<b>Table 4.2.</b>	Deconvoluted hydrogen consumption related to chemisorbed oxygen and hydrogen/cobalt ratio for different weight loads of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ perovskite supported over alumina ( $y\%$ LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), together with reference bulk sample.....	147
<b>Table 4.3.</b>	$\text{NO}$ -to- $\text{NO}_2$ conversions ( $X_{\text{NO-to-NO}_2}$ ), the corresponding average conversions ( $\bar{X}_{\text{NO-to-NO}_2}$ ) at 350 °C, and $\text{NO}_x$ storage capacities ( $\text{NSC}$ ) at 400 °C of bulk $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ perovskite (LSCO) and different weight loads of this formulation supported over $\gamma$ -alumina ( $y\%$ LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).....	149
<b>Table 4.4.</b>	Textural properties of alumina-supported perovskite (LSCO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) with increasing palladium contents incorporated by impregnation or doping.....	164
<b>Table 4.5.</b>	Pd loading and dispersion, along with Pd 3d BE position and surface content obtained for the samples with increasing palladium contents incorporated by impregnation or doping.....	165
<b>Table 4.6.</b>	Deconvoluted hydrogen consumption related to different reduction steps for Pd-impregnated and Pd-doped samples....	169
<b>Table 4.7.</b>	Textural properties, and palladium content and dispersion of alumina-supported perovskite and bulk perovskite.....	178

<b>Table 5.1.</b>	Textural properties and crystal size of the fully formulated samples.....	197
<b>Table 5.2.</b>	Pd weight contents and dispersion, Pd 3d <sub>5/2</sub> BE position and atomic content obtained for the fully formulated samples.....	200
<b>Table 5.3.</b>	Deconvoluted hydrogen consumption related to different reduction steps for the fully formulated samples.....	202
<b>Table 5.4.</b>	Deconvoluted CO <sub>2</sub> desorption related to different basic sites for for the fully formulated samples.....	204
<b>Table 6.1.</b>	Experimental conditions for activity tests of NSR systems.....	228
<b>Table 6.2.</b>	Experimental conditions for activity test of NSR-SCR systems.....	245
<b>Table 6.3.</b>	Catalytic parameters of the single-NSR system with different feed compositions at 300 °C.....	259
<b>Table 6.4.</b>	Summary of the main physico-chemical properties of fresh and aged samples.....	268



## **Capítulo 1**

---

# **DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS**





# Capítulo 1

---

## DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS

### **RESUMEN**

*Actualmente, el control de los contaminantes emitidos por las tecnologías de mezcla pobre, p.ej. motores diésel y gasolina de mezcla pobre, es punto de conflicto. Entre ellos, la reducción de  $\text{NO}_x$  en un entorno netamente oxidante es un reto tecnológico aún por resolver. Para solucionar este problema, se han desarrollado diferentes tecnologías catalíticas. El almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  (NSR), la reducción catalítica selectiva (SCR) y el sistema combinado NSR-SCR son las alternativas más prometedoras desarrolladas. Los conceptos básicos, así como las perspectivas futuras de estas tecnologías son revisadas. Se han propuesto novedosas formulaciones basadas en perovskita como una alternativa para resolver las limitaciones económicas y tecnológicas de los sistemas De $\text{NO}_x$  actuales. Esto lleva al planteamiento de la motivación de la presente tesis. Adicionalmente, se definen el alcance de la investigación propuesta y el diseño de la tesis.*

# Chapter 1

---

## PROBLEM DEFINITION, HISTORICAL OVERVIEW AND TARGETS STATEMENT

### ***ABSTRACT***

*Nowadays, the control of pollutants emitted from lean-burn technologies, i.e. diesel and lean-burn gasoline engines, is a controversial endeavour. Among them, the reduction of NO<sub>x</sub> under oxygen-rich environment remains a technological challenge. To solve this problem, different catalytic technologies have been developed. The most promising approaches are the so-called NO<sub>x</sub> storage and reduction (NSR), selective catalytic reduction (SCR), and combined NSR–SCR systems. The basic concepts, as well as the future perspectives of these technologies are reviewed. Novel perovskite-based formulations have been proposed as promising alternative to overcome economical and technical limitations of the current DeNO<sub>x</sub> systems. This leads to approach of the motivation of the thesis. Furthermore, the scope of the proposed technical research and the layout of the thesis are described.*

## **1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA, DESARROLLO HISTÓRICO Y PLANTEAMIENTO DE OBJETIVOS**

En la actualidad, el acceso a comodidades y servicios en los países desarrollados o en vías de desarrollo se considera un derecho propio. Uno de los ejemplos más ilustrativos es el incremento de la demanda de vehículos para facilitar la movilidad de las personas o el transporte de mercancías. Sin embargo, este aumento conlleva cierto riesgo para el medio ambiente y la salud de las personas.

La contaminación del aire y acústica, así como el aumento de los gases de efecto invernadero y la fragmentación de la superficie terrestre son algunos de los principales inconvenientes derivados del aumento del número de vehículos. El incremento exponencial de las emisiones de contaminantes, provenientes de la combustión producida en los motores que impulsan estos vehículos, es el factor que más controversia está generando en las últimas décadas.

Los impactos nocivos del transporte sobre el medio ambiente y la salud se pueden reducir de tres maneras: evitar transporte innecesario, mejora de los sistemas de transporte para limitar la producción de los contaminantes y mejora del comportamiento ambiental. En los últimos años, las medidas europeas se han centrado en esta última opción. Para ello, se han incluido estándares en la calidad de los combustibles; límites de emisión para los contaminantes del aire (CO, HC, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, material particulado, etc.); y la inclusión del sector del transporte dentro de los límites de emisión nacionales para los contaminantes del aire (EU, 2001) y también bajo la decisión conjunta europea (*EU Effort Sharing Decision*, 2009) para los gases de efecto invernadero.

Los principales contaminantes que se generan en los gases de escape de los automóviles son los óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), óxidos de carbono (CO<sub>x</sub>),

hidrocarburos (HC) y materia particulada (MP). Los hidrocarburos (HCs) son los principales responsables de la niebla de ozono a nivel del suelo cuando, junto con los  $\text{NO}_x$ , interaccionan con la luz solar. Además, también pueden causar cáncer [1, 2]. Por otro lado, el  $\text{NO}_2$  contribuye sustancialmente a la formación de la lluvia ácida [3, 4]. En relación al monóxido de carbono (CO) reduce el flujo de oxígeno en la sangre, lo que afecta especialmente a personas con enfermedades del corazón [5]. El dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es un gas de efecto invernadero que contribuye al calentamiento global [6]. Finalmente, el material particulado (MP), constituido por partículas finas carbonosas que salen del motor, puede llegar hasta los pulmones de las personas, causando enfermedades respiratorias y cardiovasculares [7].

### **1.1. EMISIONES DE LOS MOTORES DIÉSEL Y EVOLUCIÓN DE LAS LEGISLACIONES EUROPEAS PARA SU CONTROL**

La composición de los gases de escape de los vehículos depende del principio operacional del motor. En este sentido, los motores gasolina trabajan con relaciones aire/combustible estequiométricas ( $A/C=14,6$ ), mientras que los motores diésel y gasolina de mezcla pobre lo hacen con relaciones elevadas ( $A/C=20-60$ ) [8].

La operación de los motores diésel y gasolina de mezcla pobre en condiciones netamente oxidantes, favorece unas menores emisiones de CO,  $\text{CO}_2$  (compuesto relacionado con el calentamiento global) e HC inquemados (Tabla 1.1), así como un ahorro de combustible con respecto a los motores de gasolina [9]. Por ello, en las últimas décadas, el uso de este tipo de motores ha ido aumentando, especialmente en Europa. Sin embargo, la operación en un entorno rico en oxígeno dificulta la reducción de los  $\text{NO}_x$  y la eliminación de material particulado (MP).

Paralelamente, las legislaciones para el control de las emisiones de los gases de escape se han ido endureciendo. En concreto en Europa, los niveles

**Tabla 1.1.** Composición de los gases de escape en función del motor.

		<b>Gasolina convencional</b>	<b>Diésel</b>	<b>Gasolina mezcla pobre</b>
O <sub>2</sub>	% vol.	0,2-2	5-15	4-18
CO <sub>2</sub>	% vol.	10-13,5	2-12	2-12
H <sub>2</sub> O	% vol.	10-12	2-10	2-12
N <sub>2</sub>	% vol.	70-75	70-75	70-75
CO	% vol.	0,1-6	0,01-0,1	0,04-0,08
HC	% vol. C <sub>1</sub>	0,5-6	0,005-0,05	0,002-0,015
NO <sub>x</sub>	% vol.	0,04-0,4	0,03-0,06	0,01-0,05
SO <sub>x</sub>	% vol.	Dependiendo del contenido en el combustible		

de emisión permitidos para los diferentes contaminantes se han reducido paulatinamente (Tabla 1.2) desde la normativa Euro 1 (1992) hasta la normativa actual, Euro 6 (septiembre 2014) [10]. Las normas Euro 4 (enero 2005) y Euro 5 (septiembre 2009), se concentraron en la reducción de las emisiones permitidas en los motores diésel, especialmente MP y NO<sub>x</sub>. Finalmente, la norma Euro 6 impuso una significativa reducción de las emisiones de NO<sub>x</sub> en los motores diesel para vehículos de pasajeros.

Todos los estándares se han complementado con normativas rigurosas para el control del nivel del azufre de los combustibles, hasta limitarlo en la actualidad a valores inferiores a los 10 ppm. Adicionalmente, a partir de la norma Euro 3 se especificó la durabilidad del catalizador hasta fijarse actualmente en 100.000 km o 5 años. Finalmente, los vehículos se han equipado con un sistema de diagnóstico a bordo (OBD, *On Board Diagnostic*), que permite identificar un mal funcionamiento o deterioro al conductor.

La aplicación paulatina de normativas cada vez más restrictivas para vehículos diésel y de mezcla pobre, ha impulsado el desarrollo de sistemas de

**Tabla 1.2.** Estándares de emisión para vehículos de pasajeros diésel en la UE.

<b>Etapa</b>	<b>Fecha</b>	<b>CO, g km<sup>-1</sup></b>	<b>HC, g km<sup>-1</sup></b>	<b>HC+NO<sub>x</sub>, g km<sup>-1</sup></b>	<b>NO<sub>x</sub>, g km<sup>-1</sup></b>	<b>MP, g km<sup>-1</sup></b>
Euro 1	07-1992	2,72	-	0,97	-	0,140
Euro 2	01-1996	1,00	-	0,70	-	0,080
Euro 3	01-2000	0,64	-	0,56	0,50	0,050
Euro 4	01-2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	09-2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	09-2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005

postratamiento de manera análoga a los motores de gasolina. Inicialmente, el catalizador de oxidación diésel (DOC, *Diesel Oxidation Catalyst*) permitió ajustarse a los estándares establecidos hasta la normativa Euro 3, ya que promueve la oxidación de CO y HC a CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O [11]. Posteriormente, la emisión de material particulado se ha controlado mediante la incorporación de filtro de partículas (DPF, *Diesel Particulate Filter*), especialmente a raíz de la implementación de la normativa Euro 5 [12].

Finalmente, el control de los NO<sub>x</sub> se trató de conseguir mediante la implementación de los catalizadores de tres vías (TWC, *Three-Way Catalysts*), sistemas ya establecidos para los motores gasolina. Sin embargo, la eliminación de NO<sub>x</sub> mediante esta tecnología solo es eficiente con poco exceso de oxígeno, ya que en condiciones oxidantes el CO y HCs reaccionan preferentemente con O<sub>2</sub> en lugar de actuar de agente reductor de NO<sub>x</sub>. Por ello, esta alternativa es ineficiente para el control de las emisiones de NO<sub>x</sub> en motores de mezcla pobre.

Como consecuencia, los esfuerzos de las empresas automovilísticas se han centrado en el desarrollo de sistemas catalíticos eficientes para el control de

las emisiones de NO<sub>x</sub> en los motores diésel, hasta alcanzar valores por debajo de los estándares de emisión. En este sentido, en las últimas dos décadas se han desarrollado e implementado dos alternativas principales: reducción catalítica selectiva (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) y almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (NSR, *NO<sub>x</sub> Storage and Reduction*; también conocida como LNT, *Lean NO<sub>x</sub> trap*). La elección de una u otra alternativa depende de las características del vehículo en el que se va a implementar. Recientemente, se ha propuesto el sistema combinado NSR-SCR como una evolución que combine las ventajas de ambas tecnologías.

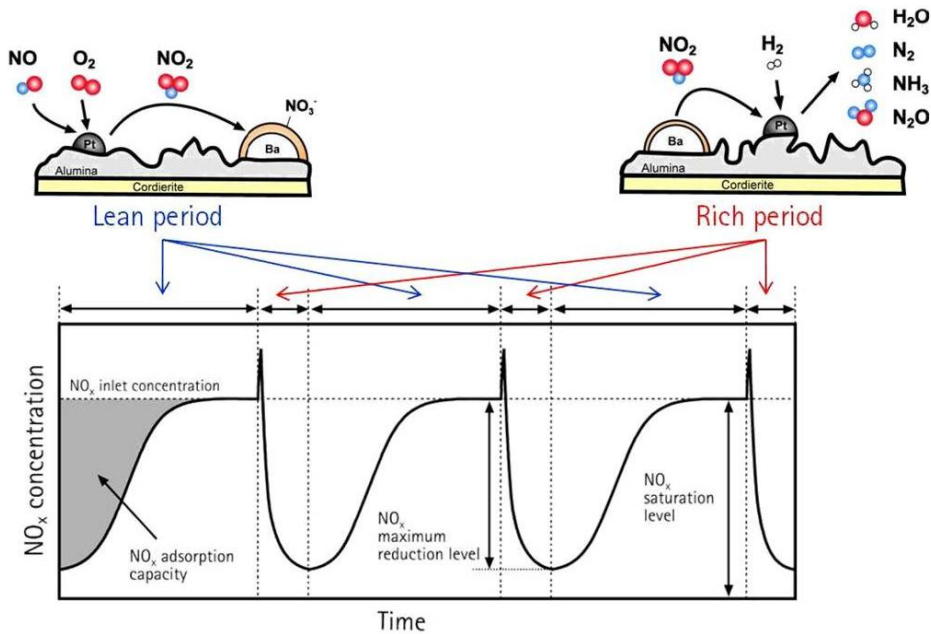
## **1.2. TECNOLOGÍAS CATALÍTICAS PARA LA REDUCCIÓN DE NO<sub>x</sub> EN MOTORES DIÉSEL**

### **1.2.1. Almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub> (NSR)**

El proceso NSR ha sido ampliamente estudiado desde su descubrimiento a comienzo de los años 90 por Toyota [13]. Esta tecnología se propone como la alternativa más prometedora para vehículos ligeros. El sistema opera con alimentaciones pobres en combustible intercaladas con cortos periodos ricos. El tipo de operación define la composición del catalizador NSR. Habitualmente contiene uno o varios metales nobles (Pt, Pd o Rh) y un metal alcalino o alcalinotérreo (Ba, K, Ca, Sr, Mg, etc.) que actúa como centros de almacenamiento de NO<sub>x</sub> en condiciones oxidantes. Ambos elementos normalmente van soportados sobre óxidos simples (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>) o mixtos [14, 15] y depositados sobre un soporte monolítico.

De entre las diferentes alternativas, surge como catalizador modelo la formulación 1-2% Pt-10-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [16, 17]. La Figura 1.1 muestra el esquema representativo de operación de la tecnología NSR con este catalizador. Durante el periodo pobre, el efluente está constituido por el gas de escape de motor de mezcla pobre. Inicialmente, el NO se oxida a NO<sub>2</sub> sobre los





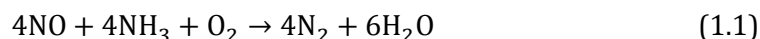
**Figura 1.1.** Esquema representativo del proceso NSR sobre el catalizador modelo (Pt–BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

centros de Pt, para a continuación adsorberse sobre los centros de Ba como nitritos y/o nitratos. Una vez saturado el catalizador, los NO<sub>x</sub> adsorbidos se liberan y se reducen, preferentemente a N<sub>2</sub>, mediante la inyección del correspondiente agente reductor (H<sub>2</sub>, CO o HCs). De entre los agentes reductores generados el H<sub>2</sub> es el que más eficiencia muestra en un mayor intervalo de operación. Sin embargo, durante este periodo también puede generar N<sub>2</sub>O y NH<sub>3</sub> como subproductos.

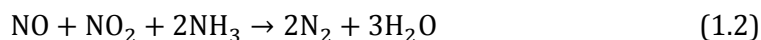
El principal inconveniente de esta alternativa son las altas cargas de Pt necesarias para conseguir una adecuada oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, etapa crítica previa durante el almacenamiento de NO<sub>x</sub>. Esto conlleva un aumento significativo del coste del sistema y limita su estabilidad térmica [18].

## **1.2.2. Reducción catalítica selectiva (SCR)**

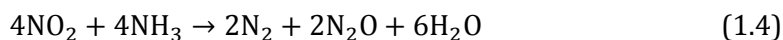
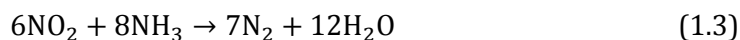
La tecnología SCR fue inicialmente desarrollada para la eliminación de  $\text{NO}_x$  de fuentes estacionarias. Sin embargo, pronto se consideró como una alternativa válida para el control de las emisiones de  $\text{NO}_x$  de los vehículos. Por ello, las formulaciones han ido evolucionando desde los catalizadores basados en vanadio-wolframio, desarrollados para las fuentes fijas, a los catalizadores actuales basados en hierro o cobre intercambiados en zeolitas de alta superficie, especialmente tipo chabazita [19-26]. La principal característica del proceso SCR es la reducción catalítica selectiva de los  $\text{NO}_x$  en un entorno netamente oxidante. El amoníaco es el agente reductor habitualmente empleado [27, 28]. La reacción básica del proceso  $\text{NH}_3$ -SCR es:



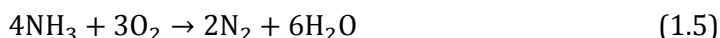
En la reacción 1.1 el  $\text{NH}_3$  reacciona con el  $\text{NO}$  en presencia de  $\text{O}_2$  para formar  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta reacción es generalmente denominada “SCR estándar”. Simultáneamente, puede ocurrir la reacción del  $\text{NH}_3$  con una mezcla de  $\text{NO}/\text{NO}_2$  con una relación 1:1 (reacción 1.2). Esta reacción es más rápida que la SCR estándar y por lo tanto, está favorecida a menores temperaturas, por ello se denomina como “reacción SCR rápida”:



Finalmente, en presencia de elevadas concentraciones de  $\text{NO}_2$  puede ocurrir la reacción 1.3 ( $\text{NO}_2$ -SCR). Sin embargo, esta reacción es no deseada, puesto que el exceso de  $\text{NO}_2$  puede producir  $\text{N}_2\text{O}$  como subproducto (reacción 1.4):



Por lo tanto, la extensión de cada reacción depende de la relación NO/NO<sub>2</sub>, que a su vez depende de la capacidad oxidante del DOC situado corriente arriba o del propio catalizador SCR. Asimismo, pueden ocurrir reacciones paralelas como la oxidación de NH<sub>3</sub> (reacción 1.5) o de NO (reacción 1.6).



Los catalizadores actuales (Cu o Fe/CHA) muestran excelentes eficiencias en la reducción de NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>. Sin embargo, la necesidad de un tanque de urea para el suministro de NH<sub>3</sub> limita la implementación de este sistema en vehículos ligeros, y conlleva un aumento del coste del proceso y consumo de combustible. Además, la actividad a baja temperatura (<200 °C) es aún limitada [29]. Adicionalmente, los sistemas actuales requieren de una unidad para el control de las emisiones del exceso de NH<sub>3</sub> alimentado (*ASC, Ammonia Slip Catalyst*) lo que hace el sistema aún más complejo [30].

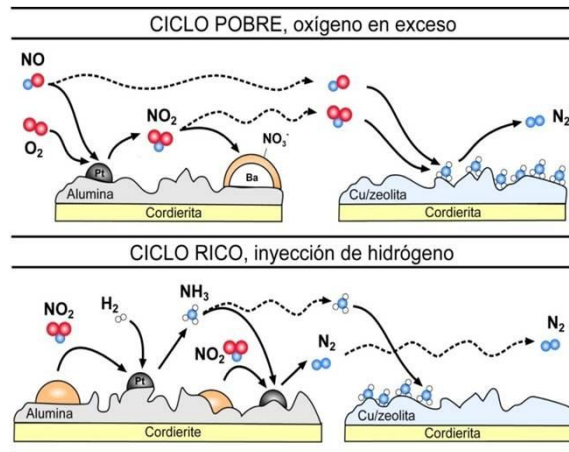
### 1.2.3. Sistemas combinados NSR-SCR

Como se ha descrito anteriormente, la tecnología NSR produce NH<sub>3</sub> como producto no deseado, compuesto que habitualmente es el agente reductor selectivo de los NO<sub>x</sub> en la tecnología SCR. Por lo tanto, el acoplamiento de ambas tecnologías surgió como una evolución combinada de ambos sistemas. Esta alternativa evita además la necesidad de un sistema de generación de NH<sub>3</sub>.

El concepto de añadir materiales adsorbentes de NH<sub>3</sub> a un catalizador de reducción fue desarrollado por primera vez por Toyota en 1998 [31, 32]. En base a los prometedores resultados alcanzados, la mayoría de fabricantes de automóviles realizaron numerosos estudios basados en el acoplamiento de

catalizadores TWCs o NSR con diferentes formulaciones  $\text{NH}_3$ -SCR situadas en serie [33-37]. Posteriormente, Honda planteó el acoplamiento de ambas tecnologías en un solo monolito de doble capa [38]. De esta manera, se consigue reducir el tamaño y el volumen del sistema de postratamiento. Sin embargo, la actividad catalítica de esta alternativa puede estar limitada por resistencias difusionales [21, 39].

Esta tecnología opera cíclicamente de manera análoga al sistema NSR simple. La Figura 1.2 muestra una visión esquemática del proceso para un sistema combinado NSR-SCR en serie, basado en los catalizadores Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Cu/zeolita, respectivamente. Inicialmente, el  $\text{NH}_3$  generado en el catalizador NSR durante el corto periodo reductor se almacena sobre los centros ácidos de la zeolita. Posteriormente, en el ciclo oxidante consecutivo este  $\text{NH}_3$  reduce selectivamente los  $\text{NO}_x$  no atrapados en el catalizador NSR previo. De este modo se consigue un aumento de la eliminación global de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , reduciendo simultáneamente la emisión de  $\text{NH}_3$ .



**Figura 1.2.** Esquema representativo del sistema combinado NSR-SCR secuencial basado en los catalizadores Pt-BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y Cu/zeolita como catalizadores NSR y SCR, respectivamente.

Sin embargo, la mayoría de los sistemas combinados NSR-SCR están basados en catalizadores NSR convencionales (basados en Pt) [22, 40-45]. Por ello, los esfuerzos se están centrando en el desarrollo de formulaciones alternativas más económicas y de mayor durabilidad.

#### **1.2.4. Perspectivas futuras**

Las alternativas desarrolladas hasta la fecha presentan una adecuada eliminación de los contaminantes, específicamente de NO<sub>x</sub>. Sin embargo, la eliminación de NO<sub>x</sub> en el arranque en frío, así como en condiciones no estacionarias, en ocasiones es insuficiente. Adicionalmente, en el caso del sistema NSR, el coste (por encima de los 1000 €) y de la durabilidad del sistema son una importante limitación. Por otro lado, en el caso de la tecnología SCR la complejidad y volumen del sistema son elevados. Además, la resistencia a la sulfatación de los catalizadores actuales Cu/chabazita aún es limitada. Estos factores limitan la total implementación de las alternativas planteadas [46].

Sin embargo, en base al protocolo de Kyoto la Unión Europea se ha comprometido a reducir paulatinamente los niveles de emisión de CO<sub>2</sub>, lo que “a priori” impulsará la utilización de los motores de mezcla pobre con respecto a los de gasolina. Como consecuencia, la combustión se llevará a cabo a menores temperaturas, lo que requerirá de una mayor eficiencia del sistema de postratamiento [47]. Este hecho, unido a la implementación futura de normativas cada vez más restrictivas en relación a los niveles de emisión de NO<sub>x</sub> en motores diésel, hace pensar que la mejora de estas tecnologías sea de vital importancia para enfrentar los desafíos venideros.

El mayor conocimiento de la cinética y química del proceso, así como de los fenómenos de transferencia de materia y energía de estos sistemas permitirá realizar modelos de simulación más realistas y precisos. Esto favorecerá que la industria automovilística pueda llevar a cabo un desarrollo

de prototipos y sistemas de control más adecuados para ajustarse a las legislaciones futuras [18]. Otra alternativa para reducir el volumen del sistema y limitar el problema del arranque en frío se centra en la integración del sistema SCR y el DPF en un solo componente. Asimismo, se está explorando la utilización de combustibles alternativos como biodiésel o alcoholes. En cualquier caso, estos sistemas también requieren de sistemas de postratamiento [48].

Alternativamente, en los últimos años se ha propuesto la tecnología H<sub>2</sub>-SCR por presentar un elevada actividad a bajas temperaturas (<180 °C), lo cual va en línea con la tendencia actual de los motores diésel de trabajar a menores temperaturas (100–250 °C en el caso de vehículos ligeros, o 200–350 °C en el caso de vehículos pesados). Sin embargo, esta tecnología necesita de la alimentación de H<sub>2</sub> en exceso para alcanzar altas conversiones de NO<sub>x</sub>, y además presenta elevadas selectividades hacia N<sub>2</sub>O, por lo que a día de hoy requiere de un mayor grado de desarrollo [49-53].

Actualmente, los esfuerzos se están centrando en el desarrollo de sistemas NSR más económicos, con mayor adsorción de NO<sub>x</sub>, propiedades redox mejoradas o fuerte resistencia a la desactivación para su aplicación en sistemas NSR simples o NSR-SCR combinados. Los catalizadores basados en perovskitas se presentan como una alternativa prometedora [43, 47].

### **1.3. FORMULACIONES NOVEDOSAS PARA LA ELIMINACIÓN DE NO<sub>x</sub> EN MOTORES DIÉSEL**

Partiendo de la base que los catalizadores Cu o Fe/CHA, se han establecido como la alternativa más prometedora para la eliminación de NO<sub>x</sub> en la tecnología NH<sub>3</sub>-SCR, los esfuerzos se están centrando en desarrollar catalizadores NSR o LNT más económicos y duraderos.

Estudios previos han desarrollado catalizadores libres de metales nobles tipo Cu/Al hidrotalcitas [54] o  $K/(\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64})^{4+}\cdot 4\text{O}^-$  [55]. También se han estudiado óxidos binarios del tipo  $(n)\text{MnO}_x-(1-n)\text{CeO}_2$  [56] o más recientemente, formulaciones más complejas, tal como  $\text{CoO}_x-\text{K}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  [57]. Sin embargo, los catalizadores basados en estructuras tipo perovskita parecen ser la alternativa más prometedora de entre las desarrolladas [48].

### 1.3.1. Perovskitas

#### 1.3.1.1. Propiedades y usos

El término perovskita fue empleado por primera vez para el mineral  $\text{CaTiO}_3$  con estructura ortorrómbica. A partir de entonces, esta denominación ha sido empleado para todos los compuestos con estructura cristalina tipo  $\text{ABO}_3$  [58], en la que A se refiere a un catión metálico alcalino, alcalinotérreo o de tierra rara, bismuto o plomo y B a un catión de metal de transición que presentan un radio pequeño en relación con el del catión A.

La estabilidad de las fases de perovskita se rige en gran medida por consideraciones geométricas resumidas por el factor de tolerancia Goldschmidt, Ecuación 1.7:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1.7)$$

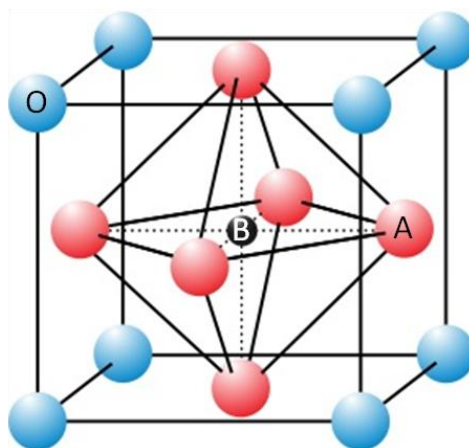
donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios respectivos de A, B e iones de oxígeno. El factor de tolerancia debe estar en el rango de 0,75 a 1,00 para que el óxido pueda cristalizar con estructura tipo perovskita [59].

Este parámetro define la simetría del sistema y afecta significativamente a las propiedades dieléctricas. Además, es un factor variable condicionado por el tamaño de los cationes y su valor limita la formación de una fase de tipo

perovskita. La celda unidad cristalina ideal de la perovskita es descrita como cúbica, la cual aparece para valores del factor de tolerancia muy próximos a la unidad y elevadas temperaturas. En la misma, los cationes A ocupan los vértices, el catión B se encuentra en el centro de la estructura y los oxígenos están localizados en el centro de cada una de las caras (Figura 1.3). Sin embargo, en la mayoría de los casos aparecen diferentes distorsiones de la estructura perovskita que conllevan una desviación de la idealidad. Las distorsiones más habituales se asocian con simetrías ortorrómbicas, romboédricas, tetragonales, monoclinicas y triclinicas.

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

Sus comportamientos van desde aislantes hasta superconductores, pasando por semiconductores, conductores metálicos, manganitas y



**Figura 1.3.** Representación esquemática de la estructura ideal de la perovskita.



ferroeléctricos. Su uso industrial está en constante crecimiento como sensores, pilas de combustible en estado sólido y membranas de permeación de oxígeno, y puede llegar a suponer la sustitución de los metales nobles en numerosos procesos de catálisis heterogénea [60].

En relación a su aplicación en catálisis heterogénea, se conoce que alrededor de un 90% de los elementos de la tabla periódica pueden formar parte de este tipo de estructura de forma estable, lo que da una idea de la gran variedad de formulaciones posibles. De manera general, el catión A juega un papel esencial como responsable de la estabilización de la estructura, mientras que, el catión B es el responsable de la actividad catalítica. Adicionalmente, las propiedades de las perovskitas se pueden modular fácilmente mediante la sustitución parcial de los compuestos A y B. 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 [61].

La primera aplicación en catálisis heterogénea fue publicada a comienzos de la década de los 50 [62]. A partir de entonces, le siguieron numerosos estudios para su aplicación en diversos procesos de catálisis homogénea y heterogénea: reacciones de oxidación (CO, CH<sub>4</sub>), combustión (VOCs), descomposición de NO<sub>x</sub>, tratamiento de gases contaminantes emitidos por automóviles (soot, NO<sub>x</sub>), hidrogenación, hidrogenólisis de alcanos, oxidación fotocatalítica de CO, descomposición de peróxido de hidrogeno, etc. En muchos de los procesos mencionados surgen como una alternativa económica a los metales nobles, debido a su fácil síntesis y bajo coste [61]. Recientemente, gran parte del interés se ha centrado en los óxidos tipo perovskita con el catión A ocupado por el lantano, por su elevada estabilidad estructural y actividad en diferentes aplicaciones catalíticas [63].

### 1.3.1.2. Hacia el desarrollo de perovskitas de elevada superficie accesible

Para la aplicación de las perovskitas en catálisis heterogénea se requieren habitualmente elevadas superficies accesibles. Además, el método de preparación debe consumir cortos tiempos de preparación, mínimo consumo energético, sencillez operacional, etc.

El método cerámico es el más antiguo que se conoce. Sin embargo, este método no es apropiado para catálisis, ya que el tamaño de partícula obtenido es demasiado grande y como consecuencia su área específica es muy reducida. Además, es necesario repetir varias veces el mezclado para conseguir una fase cristalográfica única y también se requieren elevadas temperaturas (1000–1300 °C) [64, 65]. Por lo tanto, los esfuerzos se centraron en la mejora de la superficie accesible, para ello se desarrollaron diferentes rutas de síntesis más eficientes: aerosoles [66, 67], co-precipitation [66, 68], complejación [69, 70], sol-gel [70, 71], cristalización en microondas [72], o también procesos de explosión [68] y molienda con bolas de alta energía [73].

El método de citrato (sol-gel) ha sido el más empleado por su mayor sencillez, rapidez, economía y productividad. La estructura perovskita se obtiene durante la calcinación, mientras se descomponen los complejos de citrato y se eliminan los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{NO}_3^-$  y agua. Además, este método permite también disminuir considerablemente la temperatura de calcinación, lo que limita la sinterización y promueve una mayor área específica, y un mayor control de la morfología y del tamaño de partícula [74-76].

Sin embargo, las propiedades texturales obtenidas por este método son todavía limitadas para su aplicación en algunos procesos de catálisis heterogénea. Una de las formas más eficientes de disminuir el tamaño de cristal de las perovskitas es soportarlas mediante impregnación sobre materiales porosos de elevada superficie específica como sílices mesoporosas [77-80], Ce-Zr-O [81, 82], MgO [83] o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [84-87] entre otros. Para llevar a

cabo esta síntesis, los precursores han de ser sales solubles que posteriormente serán impregnadas homogéneamente sobre el soporte. De forma complementaria, la superficie del soporte ha de ser inerte al contacto con los precursores. Durante la etapa de homogenización, puede añadirse un acomplejante orgánico que actúe como director de estructura (ácido cítrico). Esta función garantiza una mejor dispersión de los iones metálicos y un acabado más fino de los mismos, propiedades que facilitan la formación de perovskitas con elevada superficie específica.

Sin embargo, la introducción de la fase activa en el interior de los poros del soporte es limitada, y por lo tanto su distribución en el interior de los mismos será reducida. Por lo tanto, la relación entre fase activa e inactiva puede resultar baja e ineficiente en catálisis.

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 ordenadas. El empleo de la plantilla blanda para la preparación de óxidos porosos inorgánicos permite que el soporte se pueda retirar fácil y completamente, mientras que el empleo de la plantilla dura requiere de una etapa de extracción de la sílice, pudiendo quedar trazas de la misma en el producto 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 [59]. En el caso de utilizar plantilla dura, el método se suele denominar “nanocasting”.

Entre las plantillas duras con más proyección de futuro están las sílices porosas debido a la gran variedad de estructuras posibles. Las sílices porosas se caracterizan por presentar una elevada superficie específica (en torno a los  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), porosidad y ordenamiento. La presencia de poros entre 2 y 50 nm las hace atractivas para aplicaciones muy variadas y permite incorporar gran cantidad de carga. Además, estos compuestos 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 [88-90], por lo que, es una de las sílices habitualmente empleadas. Además, presenta un diámetro de poro adecuado con una distribución del tamaño de los mismos estrecha. Estas características hacen que la síntesis de perovskitas ordenadas sea más sencilla que con otras sílices porosas.

### **1.3.2. Perovskitas para la eliminación de $\text{NO}_x$ en motores diésel**

#### **1.3.2.1. Oxidación de NO**

Tal como se ha mencionado anteriormente los catalizadores NSR requieren de altos contenidos de metal noble, del orden de 3,5 g de Pt por litro de catalizador monolítico, para lograr altas conversiones de NO a  $\text{NO}_2$ , etapa crítica previa para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  [14, 91]. Este hecho encarece significativamente el sistema y disminuye su estabilidad térmica.

Los óxidos tipo perovskita ( $\text{ABO}_3$ ) se están considerando como una alternativa prometedora para catalizadores de automóviles de bajo coste, con excelentes propiedades redox y elevada durabilidad térmica [92]. Para poder ser considerados como una alternativa viable al catalizador Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el primer requisito previo de estos materiales es alcanzar una elevada oxidación

de NO. Por ello, en los últimos años numerosos estudios se han centrado en analizar la eficiencia en la oxidación de NO de este tipo de óxidos.

Se considera que la oxidación de NO, en las perovskitas tiene lugar mediante el mecanismo Mars-van Krevelen, y por lo tanto la actividad está relacionada con la capacidad de estabilizar estados de oxidación inusuales en el catión B o formación de defectos estructurales, especialmente vacantes de oxígeno [93-96]. En este sentido, Zhou et al. [97], observaron para catalizadores  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  que los factores clave en la oxidación de NO son la energía necesaria para generar vacantes y la barrera de desorción de  $\text{NO}_2$ . En la misma línea, Peng et al. [98] relacionaron por un estudio combinado experimental-teórico (DFT) el incremento de la oxidación de NO para catalizadores  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  con la mayor facilidad para generar vacantes de oxígeno y  $\text{Mn}^{4+}$ .

La Tabla 1.3 resume los resultados más relevantes encontrados en la bibliografía en relación a la conversión de NO a  $\text{NO}_2$  para diferentes formulaciones tipo perovskita, así como las condiciones de operación en las que se han obtenido. En general, la mayor parte de los trabajos se han centrado en perovskitas basadas en La como catión A y en Fe, Co o Mn como catión B. En este sentido, Chen et al. [94], observaron una mayor actividad para las perovskitas  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$  que para la perovskita  $\text{LaFeO}_3$ . Además, publicaron para la perovskita  $\text{La}_{0,9}\text{MnO}_3$  conversiones de NO a  $\text{NO}_2$  de hasta el 85% en presencia de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  [99]. Sin embargo, las condiciones de operación eran muy favorables, únicamente 100 ppm de NO y un 10% de  $\text{O}_2$  en la alimentación.

Numerosos estudios propusieron la alteración del estado de oxidación del catión B o la generación de vacantes de oxígeno en las perovskitas de Co o Mn mediante la sustitución parcial del catión A ( $\text{La}^{+3}$ ) por otros cationes como  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Sr}^{+2}$  o  $\text{Ce}^{+4}$ , como una alternativa de mejora de la capacidad de

**Tabla 1.3.** Actividad en la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> de diferentes formulaciones basadas en perovskita.

Formulación	Forma	Alimentación	GHSV, h <sup>-1</sup>	T, °C	X <sub>NO-to-NO<sub>2</sub></sub> , %	referencia
LaCoO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=100 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%	30.000	260	83,0	[94]
LaCoO <sub>3</sub> <sup>(*)</sup>	polvo	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%	80.000	350	57,9	[100]
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> CoO <sub>3</sub>	monolito	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%	30.000	300	86,0	[101]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=800 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%	80.000	300	74,1	[102]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,97</sub> Pd <sub>0,03</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=6,7%	32.000	280	87,8	[103]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,8</sub> Fe <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=750 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%	80.000	300	84,6	[104]
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=3%	120.000 <sup>(a)</sup>	300	55,0	[98]
La <sub>0,9</sub> Ba <sub>0,1</sub> CoO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%	180.000 <sup>(a)</sup>	265	93,0	[105]
La <sub>0,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> CoO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=800 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%	0,096 <sup>(b)</sup>	300	80,0	[106]
LaCo <sub>0,92</sub> Pt <sub>0,08</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=280 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%	72.000	300	<80,0 <sup>(c)</sup>	[107]
LaCo <sub>0,9</sub> Cu <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%	180.000 <sup>(a)</sup>	310	82,0	[97]
LaCo <sub>0,7</sub> Ni <sub>0,3</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=6%	200.000	325	<80,0	[108]
LaMnO <sub>3</sub>	monolito	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%	30.000	350	62,0	[93]
La <sub>0,9</sub> MnO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=100 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%	30.000	296	85,0 <sup>(c)</sup>	[99]
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub>	monolito	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%	30.000	350	62,5	[101]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	polvo	[NO]=800 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%	80.000	350	70,2	[109]
LaMn <sub>0,9</sub> Co <sub>0,1</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=100 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10%	n.d.	300	76,5	[110]
BaTi <sub>0,8</sub> Cu <sub>0,2</sub> O <sub>3</sub>	polvo	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=6%	n.d.	400	47,0	[111]

(\*) En presencia de H<sub>2</sub>O y/o CO<sub>2</sub>. (†) Preparada por nanocasting. (a) Units (mL g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). (b) Unidades (g s mL<sup>-1</sup>)

oxidación de NO. En este sentido, Kim et al [101] publicaron para las perovskitas  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CoO}_3$  y  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{MnO}_3$  una actividad en la oxidación de NO superior a los catalizadores basados en Pt en condiciones cuasi reales. Posteriormente, Li et al. [102] prepararon catalizadores  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ( $x=0,1, 0,2, 0,3, 0,4$  y  $0,5$ ), y observaron que la formulación  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  mostraba la mayor conversión de NO a  $\text{NO}_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . En un estudio más reciente Ma et al. [104], sugirieron que la sustitución parcial de Co por Fe promovía la capacidad oxidante. Además, en línea con lo observado por Dong et al. [109], el control de las condiciones de síntesis de perovskitas  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  preparadas por el método del ácido cítrico permite mejorar la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  de estas estructuras. Estudios relacionados también han propuesto la sustitución del catión B (por Cu, Ni, Pt, etc.) como una alternativa de mejora [97, 107, 108, 110].

Recientemente, se ha observado cómo la distribución de la perovskita sobre estructuras ordenadas [112, 113] o soportes de alta superficie [114] puede ser una alternativa de mejora de la oxidación de NO. En general en base a los resultados resumidos en la Tabla 1.3, las formulaciones basadas en cobalto como catión B son las más activas para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ .

### 1.3.2.2. Almacenamiento de $\text{NO}_x$ y estrategias para su mejora

Como se ha descrito anteriormente, una mejora de la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$  normalmente promueve la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, es necesario que el  $\text{NO}_2$  generado se adsorba eficientemente sobre la superficie del catalizador. Esto ha impulsado la búsqueda de formulaciones que muestren un buen compromiso entre capacidad de oxidación de NO y de adsorción del  $\text{NO}_2$  generado.

Hodjati et al. [115] evaluaron la capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$  de perovskitas basadas en Ca, Sr o Ba como catión A, y Sn, Ti o Zr como catión B. La perovskita  $\text{BaSnO}_3$  mostraba la mayor capacidad de adsorción de  $\text{NO}_2$  por

presentar una energía de enlace entre el catión B y el átomo de oxígeno, y una electropositividad del catión A adecuadas. Además, mostraba una resistencia al envenenamiento con SO<sub>2</sub> aceptable [116]. Las perovskitas BaCoO<sub>3</sub> [117, 118] y BaFeO<sub>3</sub> [119-122] también mostraron elevada capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> y resistencia al envenenamiento con SO<sub>2</sub>. En este caso, la presencia de BaCO<sub>3</sub> como impureza promovía la capacidad de adsorción de NO<sub>x</sub>; sin embargo, limitaba la regeneración tras el envenenamiento con SO<sub>2</sub>. Recientemente, se han propuesto las perovskitas BaFe<sub>0,8</sub>Ti<sub>0,2</sub>O<sub>3-y</sub> [123] y BaTi<sub>0,8</sub>Cu<sub>0,2</sub>O<sub>3</sub> [111, 124] como formulaciones alternativas.

Las excelentes capacidades de oxidación de NO a NO<sub>2</sub> obtenidas para las perovskitas basadas en La como catión A ha conllevado que la mayor parte de los estudios se hayan centrado la aplicación de este tipo de formulaciones en el almacenamiento de NO<sub>x</sub>. De manera análoga a la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, en muchos de los estudios, los cationes A y B eran parcialmente sustituidos por otros elementos de la Tabla Periódica. Ueda et al. [125] observaron que la sustitución parcial de un 30% de La por Ba, prácticamente triplicaba la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de la perovskita LaFe<sub>0,97</sub>Pd<sub>0,03</sub>O<sub>3</sub>. Por otro lado, Li et al. [126] propusieron la perovskita La<sub>0,9</sub>K<sub>0,1</sub>Co<sub>0,9</sub>Fe<sub>0,1</sub>O<sub>3-δ</sub>. Posteriormente, Li et al. [102] observaron como un dopaje con Sr del 30% (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>CoO<sub>3</sub>) maximizaba la capacidad de almacenamiento de las perovskitas La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. Además, propusieron tres rutas de almacenamiento principales en estos sólidos en base a los resultados de DRIFT: nitratos monodentados (1440 cm<sup>-1</sup>), iones nitrato libres (1384 cm<sup>-1</sup>) y nitratos en la perovskita (1362 cm<sup>-1</sup>). Un aumento de la temperatura por encima de 300 °C favorece el almacenamiento de NO<sub>x</sub> como iones nitrato libres formados sobre los carbonatos de estroncio o estroncio estructural superficial, y desfavorece la adsorción de las otras dos especies. López-Suarez et al. [127] observaron un mecanismo de almacenamiento de NO<sub>x</sub> similar para la perovskita SrTi<sub>0,89</sub>Cu<sub>0,11</sub>O<sub>3</sub>. Posteriormente, Dong et al. [109] analizaron la influencia de las condiciones de síntesis sobre la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de



perovskitas  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ . En este caso observaron que la adsorción de  $\text{NO}_x$  a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  se da principalmente en forma de iones nitratos libres, lo que se ve favorecido por una mayor superficie específica y una distribución más homogénea de los diferentes componentes. Recientemente, Peng et al. [128] han controlado la disolución selectiva del Sr dentro de la estructura de  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{CoO}_3$  mediante impregnación con  $\text{HNO}_3$ , para promover la oxidación de NO y el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ .

Otros estudios han analizado el efecto de la incorporación de Pd o Pt sobre el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de perovskitas del tipo  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{LaMnO}_3$ . Say et al. [129], incorporaron Pd por impregnación sobre ambas perovskitas y analizaron su mecanismo de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Posteriormente, Wang et al. [107], analizaron el efecto del dopaje con Pt sobre la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  de la perovskita  $\text{LaCoO}_3$ . El catalizador  $\text{LaCo}_{0,92}\text{Pt}_{0,08}\text{O}_3$  mostraba la mayor capacidad de adsorción de  $\text{NO}_x$  y una regenerabilidad tras el envenenamiento con  $\text{SO}_2$  superior al catalizador Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Recientemente, Zhao et al. [130] compararon el método de incorporación de Pd (impregnación o dopaje de la perovskita) sobre la eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$ . La incorporación de Pd por impregnación (1,4% Pd/ $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ ) promueve en mayor medida el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ .

Paralelamente, diversos estudios han distribuido estas formulaciones sobre soportes de alta superficie y en ocasiones han combinado esta estrategia con la incorporación adicional de un compuesto de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . He et al. [131] propusieron el catalizador 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -20%  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrTiO}_4$  como una alternativa al catalizador 1% Pt-5%  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{ZrTiO}_4$  con alta capacidad almacenamiento de  $\text{NO}_x$  y resistencia a la sulfatación. En este caso, la perovskita actuaba como centro para la oxidación de NO a  $\text{NO}_2$ , y el carbonato potásico como centro de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  adicional con respecto a la muestra 20%  $\text{LaCoO}_3/\text{ZrTiO}_4$ . En un estudio posterior, Qi et al. [93] propusieron la preparación de un monolito por washcoating con una suspensión conformada por  $25\text{ g L}^{-1}$  de 20%BaO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $100\text{ g L}^{-1}$  de  $\text{LaMnO}_3$ .

Esta alternativa conseguía alcanzar capacidades de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  elevadas en presencia de un 5% de  $\text{H}_2\text{O}$  y 8% de  $\text{CO}_2$  en la alimentación. Ding et al. [112] soportaron la perovskita  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$  sobre una sílice mesoporosa, aumentando significativamente la capacidad de adsorción con respecto a la muestra másica a 300 °C. Posteriormente You et al. [132, 133] desarrollaron formulaciones más complejas del tipo: x%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -20%  $\text{LaCoO}_3/\text{S}$  (con  $\text{S}=\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  y 5%  $\text{Y}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ ). El catalizador 5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -20%  $\text{LaCoO}_3/$ 5%  $\text{Y}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$  mostraba una elevada capacidad de oxidación de  $\text{NO}$ , derivada de la presencia de la perovskita y el óxido mixto Ce-Zr como soporte, y de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  como consecuencia de la alta distribución de los centros de potasio. Finalmente, Wen et al. [134] observaron que la formulación 0,3% Pt-16% K-25%  $\text{LaCoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparada por molienda conjunta de  $\text{LaCoO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e impregnación secuencial de Pt y K, mostraba capacidades de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  y resistencia al envenenamiento con  $\text{SO}_2$  superiores al catalizador convencional 1% Pt-16% K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este caso, el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  se daba principalmente en forma de nitratos (libres, monodentados o bidentados), excepto por debajo de 300 °C donde se observaba una pequeña formación de nitritos.

Alternativamente, se han preparado perovskitas con estructuras ordenadas. En este caso los estudios son escasos y los métodos de preparación más complejos. Ye et al. [100] prepararon una perovskita  $\text{LaCoO}_3$  mesoporosa ordenada por nanocasting con SBA-15 sobre la que incorporaron un 5% de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . La capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$  aumentaba de 98  $\mu\text{mol NO}_x \text{ g}^{-1}$ , para la muestra preparada por métodos convencionales, a 252  $\mu\text{mol NO}_x \text{ g}^{-1}$  para la muestra preparada por "nanocasting". La incorporación posterior de potasio aumentaba la capacidad de adsorción a 981  $\mu\text{mol NO}_x \text{ g}^{-1}$  a 350 °C, por la presencia de una mayor concentración de centros básicos superficiales. La conformación de perovskitas  $\text{La}_{0,8}\text{Cs}_{0,2}\text{Mn}_{0,8}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$  en forma de fibras y algodón [135] o de nanopartículas de  $\text{Pt}/\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{MnO}_3$  integradas en un

matriz de nanofibras de ZnO [113], emergen como alternativas más complejas de mejora de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>. Recientemente, Alcalde-Santiago et al. [136] prepararon perovskitas SrTi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> macroporosas ordenadas con elevadas capacidades de adsorción de NO<sub>x</sub>.

### 1.3.2.3. Perovskitas para el almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>

Los trabajos que analizan la eficiencia de eliminación de los NO<sub>x</sub> almacenados a N<sub>2</sub> para formulaciones basadas en perovskita son escasos. La Tabla 1.4 muestra un resumen de los resultados más relevantes encontrados en la literatura científica.

Las primeras formulaciones desarrolladas, BaFeO<sub>3-x</sub> [121] y La<sub>0,7</sub>Ba<sub>0,3</sub>Fe<sub>0,776</sub>Nb<sub>0,194</sub>Pd<sub>0,03</sub>O<sub>3</sub> [125], no mostraban una eficiencia de eliminación de NO<sub>x</sub> suficiente. Kim et al. [101] fueron los primeros en mostrar resultados comparables a las formulaciones convencionales para formulaciones basadas en perovskita, tanto para su aplicación como DOC y como LNT. En concreto, observaron que el catalizador monolítico basado en la perovskita La<sub>0,9</sub>Sr<sub>0,1</sub>MnO<sub>3</sub>, con contenidos en metales nobles (1,8 Pd/0,2 Rh, g L<sup>-1</sup>) algo inferiores al catalizador comercial (1,6 Pt/0,3 Pd/0,2 Rh, g L<sup>-1</sup>), mostraba una eficiencia de eliminación de NO<sub>x</sub> similar al catalizador comercial en presencia de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Además, esta formulación mejoraba la resistencia al envenenamiento con SO<sub>2</sub> y la regenerabilidad.

En el estudio llevado a cabo por Li et al. [102], la mejora de la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> para el catalizador La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>CoO<sub>3</sub> también iba acompañada por una mejora de la reducción de NO<sub>x</sub> con C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Este catalizador mostraba conversiones de NO<sub>x</sub> del 71,4% y selectividades hacia N<sub>2</sub> del 100%. Sin embargo, los resultados se obtuvieron con una relación de los periodos rico/pobre elevada (1 min/3 mins) y alimentación continua del agente reductor (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>). Posteriormente, propusieron la incorporación Pd sobre esta

Tabla 1.4. Actividad de  $\text{NO}_x$  de diferentes formulaciones basadas en perovskita.

Formulación	Alimentación (pobre/rico)	GHSV, $\text{h}^{-1}$	$X_{\text{NO}_x}/S_{\text{N}_2}$ , %	referencia
5% K/LaCoO <sub>3</sub> (*)	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (3 min)/[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (1 min)	80.000	97,0/97,3	[100]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub>	NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=6,7%; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (3 min)/[NO]=500 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (1 min)	80.000	71,4/100	[102]
La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>0,97</sub> Pd <sub>0,03</sub> O <sub>3</sub>	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=6,7% (2 min)/[NO]=500 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=0,1% (1 min)	32.000	>90,0/>90,0	[103]
1,4% Pd/La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub>	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%; (50 s)/[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (10 s) (*)	120.000 <sup>(b)</sup>	90,4/n.d.	[130]
La <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub>	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5% (2 min)/[NO]=500 ppm; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (1 min)	120.000 <sup>(b)</sup>	42,4/n.d.	[128]
LaCo <sub>0,92</sub> Pt <sub>0,08</sub> O <sub>3</sub>	[NO]=280 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8% (120 s)/[NO]=280 ppm; [H <sub>2</sub> ]=3,5% (30 s)	72.000	90,0/70,0 <sup>(c)</sup>	[107]
5% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -20% LaCoO <sub>3</sub> /S <sup>(a)</sup>	NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%; (3 mins)/[C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=1000 ppm (1 min)	45.000	98,2/98,8	[132]
0,3% Pt-16% K-25% LaCoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[NO]=500 ppm; [O <sub>2</sub> ]=8%; (120 s)/[NO]=500 ppm; [H <sub>2</sub> ]=3,5%; (120 s)	n.d.	~80/90	[134]
LaMnO <sub>3</sub> +4% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2% Rh/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (c)	[NO]=400 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10% (60 s)/[NO]=400 ppm; [H <sub>2</sub> ]=1%; [CO]=3% (5s)	25.000	85/n.d. <sup>(c)</sup>	[93]
La <sub>0,9</sub> Sr <sub>0,1</sub> MnO <sub>3</sub> + (1,6% Pd+0,16% Rh)-20% Ba/CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> (c)	[NO]=200 ppm; [O <sub>2</sub> ]=10% (60 s)/[NO]=200 ppm; [H <sub>2</sub> ]=1%; [CO]=3% (5s)	50.000	>90/n.d. <sup>(c)</sup>	[101]
La <sub>0,7</sub> Ba <sub>0,3</sub> Fe <sub>0,776</sub> Nb <sub>0,194</sub> Pd <sub>0,03</sub> O <sub>3</sub>	[NO]=512 ppm; [O <sub>2</sub> ]=5%; [C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ]=200 ppm (54 s)/[NO]=512 ppm; [CO]=4% (6 s)	n.d.	47/n.d.	[125]

(\*) En presencia de H<sub>2</sub>O y/ó CO<sub>2</sub>. (†) Preparada por nanocasting. (a) S=Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dopada con un 5% Y. (b) Unidades (ml·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>). (c) Monolito.

formulación ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,97}\text{Pd}_{0,03}\text{O}_3$ ) como una alternativa de mejora de la reducción de  $\text{NO}_x$  [103]. Este catalizador alcanzaba elevadas conversiones de NO y selectividades hacia  $\text{N}_2$  (>90%), alimentando  $\text{C}_3\text{H}_6$  (0,1%) únicamente en el periodo rico, y además, una elevada resistencia al envenenamiento con S. Sin embargo, la relación periodo rico/periodo pobre seguía siendo elevada (1 min/2 min).

Dos estudios consecutivos llevados a cabo por investigadores de General Motors [93, 137] analizaron el comportamiento catalítico y el mecanismo en la eliminación de  $\text{NO}_x$  del catalizador monolítico  $\text{LaMnO}_3+4\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3+2\% \text{Rh}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . Esta formulación mostraba conversiones de  $\text{NO}_x$  superiores al 85%. Sin embargo, la selectividad hacia  $\text{NH}_3$  a bajas temperaturas era elevada (>45%). En relación al mecanismo del proceso, se confirmaron las numerosas similitudes con el mostrado por el catalizador modelo basado en Pt. Las principales diferencias encontradas fueron: (i) la mayor resistencia a la difusión de los nitratos a baja temperatura, (ii) la descomposición más rápida de los nitratos en ambiente reductor, y (iii) la mayor inhibición del OSC (*oxygen storage capacity*) por parte de los nitratos.

Wang et al. [107] y Wen et al. [134] ampliaron su estudio al análisis de la eficiencia de eliminación de  $\text{NO}_x$  de  $\text{LaCo}_{0,92}\text{Pt}_{0,08}\text{O}_3$  y 0,3% Pt/( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{LaCoO}_3$ ), respectivamente. Estas alternativas mostraban eficiencias de eliminación de  $\text{NO}_x$  a  $\text{N}_2$ , resistencia al envenenamiento con  $\text{SO}_2$ , regenerabilidad y durabilidad comparables o superiores comparables al catalizador 1% Pt-16% Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, en el primero de los casos la carga de Pt era elevada (~6,0% Pt). Por otro lado, la incorporación de paladio permitía alcanzar conversiones de  $\text{NO}_x$  del 90,4%, de manera similar a lo descrito para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$  [130]. Sin embargo, estos resultados se obtuvieron en ausencia de NO en el periodo rico.

Tal como se ha descrito anteriormente para el almacenamiento de  $\text{NO}_x$ , la incorporación de la perovskita sobre soportes de alta superficie se presenta

como alternativa para la sustitución parcial o total del Pt en estas formulaciones. En los estudios llevados a cabo por You et al. [132, 133] observaron cómo el catalizador 5% K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-20% LaCoO<sub>3</sub>/S (con S=Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> dopado con un 5% de Y) proporcionaba eficiencias de reducción de NO<sub>x</sub> del 98,2% y selectividades hacia N<sub>2</sub> del 98,8% a 350 °C. La alta actividad de estas formulaciones (incluso en presencia de CO<sub>2</sub> en la alimentación) se asigna a la elevada capacidad de oxidación de NO, y dispersión de los centros de almacenamiento de NO<sub>x</sub> (K), lo que favorece un buen contacto entre ambas fases y la difusión de los compuestos intermedios. Sin embargo, aunque los resultados obtenidos a “priori” son prometedores, los periodos reductores empleados en sus experimentos son largos (1 min), las velocidades espaciales son bajas (45.000 h<sup>-1</sup>). Además, los resultados se han obtenido en ausencia de NO en el periodo rico.

Alternativamente, al igual que para el almacenamiento de NO<sub>x</sub>, la conformación de perovskitas mesoporosas con estructura ordenada también ha sido analizada. La formulación K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/LaCoO<sub>3</sub> preparada por “nanocasting”, mostraba eficiencias de reducción de NO<sub>x</sub> de 97,0% y selectividades hacia N<sub>2</sub> del 97,3% a 350 °C [100]. Sin embargo, de nuevo los periodos reductores empleados son relativamente largos (1 min), y los resultados se han obtenido en ausencia de NO en el periodo rico y alimentando el agente reductor (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) en ambos periodos. En el caso de las perovskitas SrTi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> macroporosas ordenadas mostraban una capacidad de reducción de NO<sub>x</sub> limitada y una elevada la influencia del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O lo que limita su aplicación real [136].

#### **1.4. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA TESIS**

Las tecnologías NSR, SCR y NSR-SCR son actualmente las alternativas implementadas para el control de las emisiones provenientes de motores de mezcla pobre. Estas tecnologías son relativamente jóvenes y a pesar de que en los últimos años han alcanzado un gran grado de desarrollo todavía tienen amplio margen de mejora. Además, a día de hoy presentan ciertos

inconvenientes que limitan su total implementación. Este hecho, unido a la controversia generada por el escándalo de Volkswagen, y a las perspectivas futuras en relación a la operación y el control de contaminantes en este tipo de vehículos hacen necesario un mayor grado de desarrollo de estas tecnologías.

Las perovskitas “a priori” se presentan como una buena aproximación para reducir el coste y aumentar la durabilidad de los sistemas NSR y NSR-SCR. Sin embargo, a día de hoy los estudios centrados en la aplicación de estos óxidos en la tecnología NSR simple son escasos, mientras que aparentemente no se han llevado a cabo en el caso del sistema combinado NSR-SCR. Por ello, existen expectativas de poder mejorar tanto la naturaleza como las propiedades físico-químicas del catalizador para potenciar la eliminación de  $\text{NO}_x$  mediante ambas alternativas. Asimismo, la multifuncionalidad del catalizador e inherente naturaleza compleja del sistema, hace indispensable la optimización de las condiciones de operación del sistema mediante el control de las variables del proceso para su aplicación real.

Estas consideraciones permitieron establecer el objetivo fundamental de la investigación llevada a cabo en esta tesis doctoral: *“Desarrollo y optimización de catalizadores basados en perovskita (libres de Pt) como alternativa económica a los catalizadores convencionales para la eliminación de  $\text{NO}_x$  en motores diésel”*. Esta investigación se ha desarrollado en el marco de los proyectos CTQ2012-32899 y CTQ2015-67597-C2-1-R del Plan Nacional de Investigación Científica, Desarrollo e Innovación Tecnológica.

Atendiendo a los aspectos en los que se avanza a lo largo de la investigación planificada en esta tesis, este objetivo principal se ha ido concretándose en la consecución sucesiva de los siguientes objetivos específicos:

1. Síntesis y evaluación de la influencia de las condiciones de síntesis y sustitución parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  para obtener materiales tipo perovskita

LaCoO<sub>3</sub> o LaMnO<sub>3</sub> con elevada capacidad de oxidación de NO. Determinar los factores clave durante esta etapa.

2. Mejora de las propiedades texturales y, en consecuencia, la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> de las perovskitas tipo La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> (con A=Sr o Ba; y B=Co o Mn) mediante incorporación sobre el soporte poroso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
3. Mejora de la función reductora de NO<sub>x</sub> hacia N<sub>2</sub> en el periodo rico de funcionamiento NSR mediante la incorporación de pequeños contenidos de paladio por impregnación o dopaje.
4. Determinar las especies presentes en los catalizadores desarrollados y su función en el almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>.
5. Optimizar las variables del proceso NSR para maximizar el comportamiento DeNO<sub>x</sub> de las formulaciones desarrolladas mediante la metodología de superficies de respuesta.
6. Evaluar la viabilidad del catalizador óptimo basado en perovskita en el sistema combinado NSR-SCR, mediante la comparación del comportamiento catalítico con respecto al sistema NSR simple.
7. Incorporar el conocimiento adquirido en los pasos previos para el sistema NSR en el control de la generación intermedia de NH<sub>3</sub> para optimizar el comportamiento DeNO<sub>x</sub> del sistema NSR-SCR combinado.

Estos objetivos concretos se desarrollan en los sucesivos capítulos de la tesis, la cual puede dividirse en dos partes principales. Por un lado, se analizan estrategias de mejora del comportamiento catalítico de las perovskitas LaCoO<sub>3</sub> y LaMnO<sub>3</sub>, y posteriormente se analiza la viabilidad de las mismas para los sistemas NSR simple y NSR-SCR combinado. Previamente, en el Capítulo 1 se ha hecho una revisión bibliográfica detallada, donde se valora el estado actual y las perspectivas futuras de las tecnologías de postratamiento en los motores



diésel o gasolina de mezcla pobre, especialmente en lo que concierne a la eliminación de  $\text{NO}_x$ . Esto ha llevado a plantear la hipótesis de partida.

El Capítulo 2 describe la metodología empleada en la preparación de los catalizadores y las técnicas analíticas empleadas para su caracterización. Además, se detalla el equipo de reacción experimental y el sistema de análisis para el estudio de la actividad catalítica de estas formulaciones.

Al tratarse del primer proyecto desarrollado en el grupo TQSA (Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental) con este tipo de materiales, fue necesario definir unas formulaciones ( $\text{LaCoO}_3$  o  $\text{LaMnO}_3$ ) y un método de preparación (citrato) de partida en base a la revisión bibliográfica realizada. En el Capítulo 3 se estudian la influencia de distintos parámetros de síntesis, así como de la sustitución parcial de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$  sobre la oxidación de  $\text{NO}$ . El objetivo es establecer unas condiciones de síntesis y unos dopajes en Sr o Ba óptimos que permitan maximizar la oxidación de  $\text{NO}$ . Además, esto permite avanzar en el conocimiento de los factores clave en esta reacción. Finalmente, se hace un estudio preliminar de la capacidad de almacenamiento y reducción de  $\text{NO}_x$  de estas formulaciones.

Tras la evaluación del comportamiento  $\text{DeNO}_x$  de las formulaciones desarrolladas, en el Capítulo 4 se evalúan diferentes estrategias de mejora del comportamiento catalítico. Se valora la distribución de la perovskita sobre el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como alternativa para promover la accesibilidad de la perovskita y por tanto la capacidad de almacenamiento de  $\text{NO}_x$ . Asimismo, para la mejora de la función reductora se propone la incorporación de pequeños contenidos en Pd. Para ello, se evalúan dos alternativas: impregnación sobre la perovskita previamente soportada o sustitución parcial del catión B de la perovskita. Parte de este capítulo se realizó durante la estancia del doctorando en el grupo CARE (Caractérisation et remédiation des polluants dans l'air et l'eau) del IRCELYON (Lyon, Francia), donde se prestó especial atención a la distribución de las especies de paladio en el catalizador.

Posteriormente, se propone el dopaje con Ba como una alternativa para la variación de la composición superficial de la perovskita, y por lo tanto, del comportamiento catalítico. Para ello, en el Capítulo 5 se han preparado formulaciones completas, dopadas con Ba en lugar de con Sr, partiendo de las estrategias de mejora y las formulaciones perovskíticas más prometedoras establecidas en los Capítulos 3 y 4. Parte de la identificación de fases y su papel en el proceso se investigaron durante la estancia en el IRCELYON (Lyon, Francia).

Finalmente, en el Capítulo 6 se optimizan los principales parámetros operacionales del sistema NSR para la formulación más prometedora. Para ello, se ha analizado el efecto combinado de variación de temperatura de reacción y la concentración de hidrógeno en el periodo reductor. En base a lo observado para el sistema NSR simple, se analiza la viabilidad de la formulación perovskítica más prometedora desarrollada para el sistema combinado NSR-SCR en serie. Asimismo, se ha tratado de optimizar su actividad DeNO<sub>x</sub> mediante el control de la generación intermedia de NH<sub>3</sub>. Para ello, se han llevado a cabo experimentos modificando simultáneamente la temperatura de reacción en cada uno de los lechos catalíticos y la concentración de hidrógeno alimentada durante el ciclo rico. Para tener una visión más realista de los resultados obtenidos se compara el comportamiento catalítico con el mostrado por el catalizador convencional (1,5% Pt-15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en ambas configuraciones, con alimentaciones simples y complejas (presencia CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O).

El Capítulo 7 presenta un resumen general del trabajo, así como las principales conclusiones generales obtenidas a lo largo de las diferentes fases del mismo. A la vista de los resultados y conclusiones obtenidos y teniendo en cuenta las perspectivas futuras, se proponen posibles actuaciones o trabajos futuros relacionados con formulaciones basadas en perovskita en el área de la eliminación de NO<sub>x</sub> provenientes de los gases de escape de motores de mezcla pobre.

Por último, en los Capítulos 8 y 9 se presentan la nomenclatura y bibliografía utilizadas a lo largo de la presente memoria, respectivamente.

## **Capítulo 2**

---

# **MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS**



# Capítulo 2

---

## MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS

### **RESUMEN**

*En este capítulo, se da información general sobre los métodos de preparación de catalizadores y las técnicas analíticas usadas para su caracterización, incluyendo ICP-AES, adsorción-desorción de N<sub>2</sub>, quimisorción de H<sub>2</sub>, DRX, TGA-MS, H<sub>2</sub>-TPR, NO-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD, O<sub>2</sub>-TPD, XPS, UV-Vis-NIR, Raman, TEM-SEM y STEM. Adicionalmente, se describen los sistemas de reacción y los diferentes protocolos empleados para el testeo los catalizadores en polvo, basados en perovskita, en las configuraciones NSR simple y NSR-SCR doble. Información más específica acerca de las condiciones de reacción y las configuraciones experimentales se incluye en los capítulos correspondientes.*

# Chapter 2

---

## MATERIALS, METHODS AND EQUIPMENTS

### *ABSTRACT*

*In this chapter, general information about the catalysts preparation methods and the analytical techniques used for their characterization is given, including ICP-AES, N<sub>2</sub> adsorption-desorption, H<sub>2</sub> chemisorption, XRD, TGA-MS, H<sub>2</sub>-TPR, NO-TPD, CO<sub>2</sub>-TPD, O<sub>2</sub>-TPD, XPS, UV-Vis-NIR, Raman, TEM-SEM and STEM. In addition, the reaction systems and the different protocols used for testing powder perovskite-based catalysts in the simple NSR and double NSR-SCR configurations are described. More specific details about the reaction conditions and experimental setups applied are included in the corresponding chapters.*

## **2. MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPOS**

En este capítulo se describen los materiales, métodos y equipos que se han utilizado a lo largo de la tesis doctoral. En primer lugar, se detallan los reactivos y los métodos de preparación empleados en la síntesis de los catalizadores granulados. Posteriormente, se describe el fundamento, la metodología y los equipos empleados para su caracterización, así como el estudio del mecanismo del proceso. Finalmente, se describe el equipo de reacción empleado para analizar la actividad catalítica de las diferentes formulaciones desarrolladas, bien sea operando como una configuración NSR simple o NSR-SCR combinada. También se incluye la descripción del sistema de mezcla de gases que permite simular atmósferas de diversa composición, del sistema de control de las diferentes variables de operación y del sistema de análisis en línea que permite determinar con precisión la distribución de productos a la salida de los reactores.

### **2.1. MATERIALES Y REACTIVOS**

Como sales precursores de los diferentes componentes de la perovskita se han empleado los nitratos metálicos correspondientes en cada caso: nitrato de lantano hexahidratado ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 99%; nitrato de cobalto hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 98%; nitrato de manganeso tetrahidratado ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza del 98,5%; todos ellos de la casa *Merck*; junto con el nitrato de estroncio ( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ) y el nitrato de bario ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ) ambos con una pureza del 99%, de la casa *Sigma-Aldrich*. Como precursor de Pd, se ha empleado nitrato de tetraaminpaladio (II) ( $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) con una pureza del 99,9% de la casa *Alfa Aesar*. La elección de los precursores en forma de nitratos se debe a su buen comportamiento como agentes oxidantes durante el proceso de autocombustión, la cual es una etapa crítica durante la conformación de la perovskita por el método del ácido cítrico. Además, su alta solubilidad en agua permite una buena



homogenización de los diferentes precursores metálicos durante la preparación del catalizador por el método del ácido cítrico [138].

Se ha seleccionado como agente acomplejante, combustible y dispersante de los óxidos metálicos el ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) de la casa *Panreac*, con una pureza del 99,5%. Este compuesto presenta una adecuada estabilidad hacia la auto-oxidación en presencia de cationes oxidantes, en comparación a otros ácidos hidroxicarboxílicos comúnmente empleados, además favorece una adecuada superficie específica y homogeneidad de los diferentes compuestos en superficie [61].

Se ha utilizado una  $\gamma$ - $Al_2O_3$  de la casa *Saint Gobain* con nombre comercial *SA6173* como soporte de las fases activas. La alúmina fue suministrada en forma de pastillas (*pellets*) con un tamaño de 3 mm y, según las especificaciones del fabricante posee una superficie BET de  $219 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y un diámetro de poro medio de  $67 \text{ \AA}$ . La alúmina se sometió a un tratamiento previo de estabilización mediante calcinación en aire a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas en un horno de mufla. A continuación, se procedió a realizar una molienda mecánica de la misma en mortero, para obtener un tamaño de partícula menor a 0,3 mm adecuado para impregnar la perovskita sobre la misma.

Para ajustar el pH de la disolución inicial, se emplea una base fuerte (disolución amoniacal, 28–30%) de la casa *Sigma Aldrich*.

Los gases utilizados a lo largo de la preparación, técnicas de caracterización y ensayos de reacción han sido los siguientes:

- Durante la etapa de calcinación en flujo de la perovskita se utiliza 5%  $O_2$ /He proveniente de una botella calibrada de la casa *Praxair*.
- Los gases empleados para las técnicas de caracterización han sido  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$  y He del 99,999% y botellas calibradas de 4000 ppm NO/Ar, 5%  $CO_2$ /He, 5%  $O_2$ /He y 5%  $H_2$ /Ar, todas ellas suministradas por la casa *Praxair*.

- Los gases empleados para los ensayos de reacción, han sido Ar del 99,8% y una mezcla del 10% de NO/Ar suministrados por *Air Liquide* e H<sub>2</sub> del 99,99%, CO<sub>2</sub> del 99,99% y O<sub>2</sub> del 99,99% de pureza suministrado por *Praxair*.

De acuerdo con los objetivos establecidos para este trabajo de investigación se han preparado catalizadores de diferente naturaleza por diversos métodos. La Tabla 2.1 resume los catalizadores estudiados en cada una de las secciones de la memoria, así como la técnica empleada para su preparación.

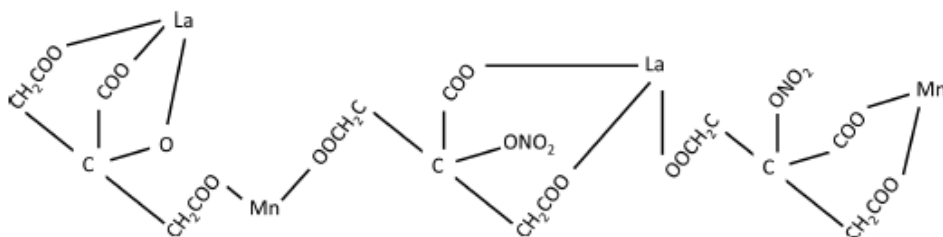
**Tabla 2.1.** Resumen de las formulaciones y el método de síntesis empleado en los diferentes catalizadores preparados en la tesis doctoral.

<b>Formulación</b>	<b>Método síntesis</b>	<b>Capítulo</b>
La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> BO <sub>3</sub> (con B=Co o Mn; x=0-0,5)	Citrato	Capítulo 3
y% La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (y=10-50%)	Citrato e impregnación secuencial sobre alúmina	Sección 4.1
z% Pd-30% La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (z=0-3,0%)	Impregnación del paladio sobre la perovskita soportada	Sección 4.2
30% La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> Co <sub>1-m</sub> Pd <sub>m</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m=0-0,22)	Incorporación del paladio durante la conformación de la perovskita soportada	Sección 4.2
1,5% Pd-30% La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (con A=Sr o Ba)	Impregnación secuencial de la perovskita y paladio sobre alúmina	Capítulo 5
0,5% Pd- 30% La <sub>0,5</sub> Ba <sub>0,5</sub> CoO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Metodología Capítulo 5	Capítulo 6
4% Cu/SAPO-34	Intercambio iónico en estado sólido	Capítulo 6

### 2.1.1. Preparación de los catalizadores basados en perovskita

#### 2.1.1.1. Preparación de perovskitas másicas

Todas las perovskitas másicas se prepararon por el método del sol-gel con ácido cítrico como agente acomplejante [139], el cual es uno de los métodos que mejor balance entre simplicidad y propiedades texturales muestra. Inicialmente, se prepara una disolución de las sales precursoras (nitratos metálicos) de los diferentes elementos de la perovskita en agua destilada bajo una fuerte agitación. A continuación, se añade el ácido cítrico como agente acomplejante y carga orgánica para el proceso de combustión con relaciones citrato/nitratos metálicos (CA/N) de 0,7, 1,1 ó 1,5. Tras dejar homogeneizando la mezcla durante 1 h bajo fuerte agitación, se ajusta el pH a 3, 4,5, 6, 7, 8 ó 9 con amoníaco, adicionado gota a gota, y se añade agua destilada hasta fijar la molaridad de la disolución en 0,475 mol L<sup>-1</sup>. Posteriormente, se ha llevado a cabo la evaporación lenta de la disolución a 80 °C hasta la obtención de un gel viscoso, seguido de una etapa de secado a 120 °C durante 12 horas. La Figura 2.1 muestra un esquema ilustrativo del proceso de acomplejamiento ocurrido entre los nitratos metálicos y el ácido cítrico durante esta etapa. Finalmente, la muestra se calcina en aire estático o en flujo de 5% O<sub>2</sub>/He (60 mL min<sup>-1</sup>) a la temperatura deseada (600 °C, 700 °C, 800 °C o 900 °C) durante 4 h.



**Figura 2.1.** Esquema del acomplejamiento ocurrido entre el manganeso, el lantano y el ácido cítrico durante la formación del gel viscoso.

### 2.1.1.2. Preparación de perovskitas soportadas sobre alúmina

Para la preparación de las perovskitas soportadas sobre alúmina, se ha combinado el método del ácido cítrico con la impregnación húmeda. En la incorporación de los precursores de la estructura perovskita sobre la superficie de la alúmina se ha empleado un rotavapor modelo *R-114* de la casa *Büchi*, equipado con un baño termostatzado *B-480* de la misma casa comercial, y un sistema de vacío. Se ha disuelto la cantidad necesaria de los distintos precursores metálicos y el ácido cítrico (CA/N=1,1) para obtener un porcentaje nominal en peso de perovskita del 10, 20, 30, 40 ó 50% sobre alúmina y se ha añadido el volumen de agua destilada necesario para mantener una concentración de 0,95 mol L<sup>-1</sup> en la disolución resultante. A continuación, se ha fijado un pH de 6 para las perovskitas de Mn y de 8 para las de Co añadiendo NH<sub>3</sub> gota a gota. La disolución resultante se añade sobre la alúmina, previamente desgasificada a vacío en el rotavapor. Posteriormente, una vez homogeneizada la mezcla durante media hora, se comienza la rotación del balón hasta conseguir la evaporación completa del disolvente, obteniéndose la impregnación del gel sobre la alúmina. La temperatura y la presión del sistema se estabilizaron en 35 °C y 2 mm Hg durante esta etapa, respectivamente. Finalmente, la muestra resultante se ha secado a 120 °C durante 12 horas y se ha calcinado a 600 ó 650 °C en 5% O<sub>2</sub>/He para conformar las perovskitas basadas en Co o Mn, respectivamente.

### 2.1.1.3. Incorporación del paladio en las muestras soportadas sobre alúmina

Para la comparación del método de incorporación de paladio, se han explorado dos alternativas principales: impregnación húmeda sobre las perovskita soportada o dopaje de la estructura tipo perovskita. En ambos casos se han incorporado los mismos contenidos en peso de Pd (0,75; 1,5; 2,25 y 3,0%). La diferencia entre ambos grupos de catalizadores reside en la etapa en la que se añade el precursor de paladio.

El primer grupo de catalizadores se prepara mediante la disolución en el mínimo volumen de agua destilada de la cantidad de precursor de Pd necesaria para obtener la cantidad nominal de metal sobre la perovskita soportada. En este caso, la muestra resultante se ha calcinado a 500 °C (4 h) con una rampa de 1 °C min<sup>-1</sup>. Por el contrario, en las muestras dopadas con Pd, el precursor de paladio se ha disuelto en agua destilada junto con el resto de precursores de los elementos de la perovskita, previamente a su impregnación sobre la alúmina, siguiendo la metodología descrita.

### **2.1.2. Preparación del catalizador NSR modelo**

Esta muestra se ha preparado por incorporación secuencial de Pt y Ba sobre alúmina mediante impregnación húmeda. Inicialmente, se ha disuelto la cantidad apropiada de nitrato tetraaminplatino (II) [Pt(NH<sub>3</sub>)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] en el mínimo volumen de agua destilada y se ha añadido a la alúmina en el rotavapor. El proceso se ha repetido para el bario empleando acetato de bario [Ba(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] como precursor. Los contenidos nominales de Pt y BaO son del 1,5% y 15%, respectivamente. Tras cada impregnación, el catalizador se ha calcinado a 500 °C durante 4 h con una rampa de calcinación de 1 °C min<sup>-1</sup>.

## **2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES**

### **2.2.1. Difracción de Rayos X**

La técnica de difracción de rayos X (XRD, *X-Ray Diffraction*) se basa en la disposición ordenada y periódica en el espacio de los átomos en la materia cristalina, formando planos cristalinos que están separados entre ellos por un espaciado ( $d$ ) constante. Puesto que el espaciado es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda  $\lambda$  de los rayos X (0,1–10 Å), las diferentes familias de planos reticulares difractan el haz de rayos X con un ángulo de incidencia ( $\theta$ ) concreto, de acuerdo a la Ley de Bragg (Ec. 2.1) [140]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Cuando las muestras a analizar se encuentran en forma de polvo, todas las orientaciones posibles quedan representadas en su superficie, y por tanto expuestas al haz de rayos X. Según gira la muestra, el ángulo de incidencia  $\theta$  varía y el detector, que a su vez gira un ángulo doble ( $2\theta$ ), va recogiendo un fondo continuo de radiación con una serie de máximos que corresponden a los rayos X difractados. Como resultado, se obtiene el difractograma cuyas posiciones  $2\theta$  e intensidades son características de cada fase cristalina. La identificación de las fases cristalinas se realiza por comparativa del difractograma experimental con los propios de cada fase recogidos en una base de datos llamada PDF (PDF, *Powder Diffraction File*) establecida por el ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

Mediante la técnica XRD y aplicando la ecuación de Scherrer (Ec. 2.2) es posible determinar el tamaño de los cristalitos:

$$d_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$

donde  $K$  es el factor de forma y  $\beta$  la anchura del pico a media altura expresada en radianes la cual se calcula de la siguiente forma:

$$\beta = B^2 - b^2 \quad (2.3)$$

$B$  es la anchura experimental a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), determinada mediante el procesado del pico más intenso de cada una de las fases con el software *WinPLOTR*, y  $b$  una corrección debida al aparato. La técnica está limitada para partículas de tamaño superior a 3–4 nm, dado que las inferiores a este tamaño son prácticamente transparentes a la radiación X [140].

### **Procedimiento experimental**

Previamente al análisis, las muestras se han sometido a un proceso exhaustivo de molienda hasta la obtención de un polvo fino. Posteriormente, se depositó una pequeña cantidad de muestra en polvo y unas gotas de acetona sobre un vidrio plano que se coloca en la cavidad del portamuestras del equipo, de modo que al secarse la acetona, el polvo queda adherido a la superficie del vidrio aleatoriamente orientado. Las medidas se han realizado con un difractómetro modelo *PW1710* de la casa *Philips*, con geometría Bragg-Bretano, operando con la radiación  $K\alpha$  ( $1,541874 \text{ \AA}$ ) del cobre. Las condiciones de medida fueron: barrido angular comprendido en el intervalo  $5-80^\circ$  para  $2\theta$ , tamaño de paso de  $0,02^\circ$  en  $2\theta$  y tiempo de paso de 1 s. El equipo utilizado se controla a través del *software X'pert Data Collector* y para el tratamiento informático de los difractogramas obtenidos y la identificación de las fases presentes, se empleó el *software PANalytical X'pert HighScore*, en combinación con la base de datos PDF(2) del ICDD. Las intensidades de los picos obtenidos han sido corregidas para un valor de rendija fija.

Los ensayos y el procesamiento informático de los datos se realizaron en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU.

#### **2.2.2. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)**

La técnica ICP-AES (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) es una técnica instrumental que se basa en aprovechar el espectro de emisión de los átomos e iones en el proceso de desexcitación, característico de cada elemento metálico y cuya intensidad sirve para determinar el contenido de las fases metálicas en disolución. La técnica consiste en nebulizar la muestra líquida y conducirla hasta el centro de un plasma toroidal producido por inducción acoplada en un flujo de argón, donde la temperatura de aproximadamente  $6000 \text{ }^\circ\text{C}$  hace que la muestra salga

atomizada e ionizada emitiendo un espectro indicativo de su composición elemental. Se analiza esta radiación electromagnética desde 170 (ultravioleta) hasta 800 nm (infrarrojo) con un espectrómetro compuesto por un sistema dispersivo y un detector [141]. Por lo tanto, esta técnica permite cuantificar los metales que componen la perovskita (La, Sr, Ba, Co o Mn), el Pd y el Al.

### **Procedimiento experimental**

Los análisis se realizaron en un equipo *Horiba* modelo *Yobin Yvon Activa* de los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, donde el sólido disuelto en un medio ácido es nebulizado y analizado. Para ello, tras moler la muestra en un mortero de ágata, se pesa una cantidad conocida (~ 10 mg) en un tubo de teflón, donde se realiza la digestión de las muestras por ataque químico. La disgregación se llevó a cabo en dos etapas. Inicialmente, los recipientes cerrados con una mezcla ácida de aproximadamente 8 ml de HNO<sub>3</sub> y HCl en un relación 1:3 fueron colocados en un microondas a 120 °C (2 h). Posteriormente, la disolución resultante se pasó a un recipiente de teflón PFA donde se completó la digestión de las muestras en un baño de arena (~90 °C) durante 48 horas con ayuda de unas gotas de HF. Una vez disuelto el sólido, el líquido restante se vaporizó de manera controlada sin que el sólido precipitara y finalmente se enrasó en un matraz de volumen conocido.

La calibración del equipo ha de realizarse para cada grupo de muestras a analizar, empleando muestras patrón monoelementales de condiciones similares a las muestras preparadas. El valor que se presenta como resultado en la memoria es la media obtenida tras tres análisis de la misma digestión.

#### **2.2.3. Adsorción-desorción física de nitrógeno**

El método más extendido para medir las propiedades texturales de los catalizadores es la adsorción física o fisisorción de N<sub>2</sub> a la temperatura de ebullición del N<sub>2</sub> líquido (-196 °C).



La fisisorción se define como la formación de enlaces de Van der Waals entre la superficie del sólido y las moléculas gaseosas (adsorbato) [142]. Estos enlaces se forman debido a que el adsorbato es atraído por las fuerzas que el sólido presenta a escala molecular sin compensar en los átomos o iones que componen su superficie exterior. La inespecificidad del proceso hace que las moléculas de adsorbato tiendan a constituir una monocapa sobre la superficie del sólido y por ello, la cantidad de moléculas de adsorbato requerida para constituir dicha monocapa depende exclusivamente del tamaño de la propia molécula de adsorbato. En las condiciones de análisis el N<sub>2</sub> presenta un valor medio del área de la sección transversal de 0,162 nm<sup>2</sup>.

La representación de la cantidad de volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio ( $V_{ads}$ ), en función de la presión relativa del gas a adsorber ( $P/P_o$ ), recibe el nombre de isoterma. En función de las características de dicho sólido, Brunauer, Emmett y Teller propusieron cinco modelos diferentes de isotermas [143]. El ajuste de las isotermas a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET (Ec. 2.4), es el método más extendido para el cálculo del área superficial:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} - \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \quad (2.4)$$

El ajuste de los datos de la isoterma a dicha ecuación entre presiones relativas desde 0,05 a 0,2 permite el cálculo de los parámetros  $V_m$  (volumen correspondiente a la monocapa) y  $C$  (constante que relaciona el calor de adsorción de la monocapa y las sucesivas capas). Mediante estos parámetros y en base a la Ecuación 2.5 se calcula la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) del sólido,

$$S_{BET} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{mol}} A_s \quad (2.5)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $V_{mol}$  el volumen molar del nitrógeno,  $A_s$  el área de la sección transversal del nitrógeno, y  $m$  la masa del sólido problema.

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 en consecuencia, es posible que las ramas de adsorción y desorción de la isoterma no sean coincidentes. A este fenómeno se le denomina histéresis y dependiendo de la forma y la presión relativa en la que aparezca es posible determinar la distribución de tamaño de los poros. Según la IUPAC, dependiendo de la forma de la histéresis, existen cuatro tipos principales de poro [144]. Uno de los métodos más empleados en la determinación del volumen de poro y de la distribución de su tamaño en muestras mesoporosas, es el que propusieron Barrett, Joyner y Halenda (método BJH) [145]. Su modelo (Ec. 2.6) se basa en la ecuación de Kelvin para la condensación capilar que se aplica al análisis de la rama de desorción de la isoterma en un intervalo de presión relativa comprendida entre 0,14 y 0,99:

$$r_p = 10^3 \frac{2 \psi V_{ads} \cos \sigma}{R T \ln(P/P_0)} + e \quad (2.6)$$

donde  $r_p$  es el radio de poro (nm),  $\psi$  la tensión superficial del adsorbato ( $\text{N m}^{-1}$ ),  $\sigma$  el ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido,  $T$  la temperatura (K),  $R$  la constante de los gases perfectos ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y  $e$  el espesor de la capa adsorbida (nm).

### **Procedimiento experimental**

Los ensayos de adsorción-desorción de  $\text{N}_2$  se realizaron a la temperatura normal de ebullición del  $\text{N}_2$  ( $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en un equipo de la casa *Micromeritics* modelo *TRISTAR II 3020*. Se seleccionaron masas de muestra que proporcionaran aproximadamente  $35 \text{ m}^2$ , ya que el análisis óptimo se realiza para un intervalo entre  $20$  y  $50 \text{ m}^2$ . Previo al análisis, las muestras han de limpiarse para eliminar la humedad, el aire y los posibles condensados

susceptibles de interferir en la medida. La desgasificación se realizó bajo un flujo constante de  $N_2$  a presión atmosférica a 300 °C durante 8 horas.

El funcionamiento del equipo es automático, tanto en la adición sucesiva de pequeños volúmenes de  $N_2$  como en el registro de los valores de presión de equilibrio para obtener la rama de adsorción. El intervalo de presiones es muy amplio, desde la presión más baja que equivale a una presión relativa en torno a 0,001 kPa, hasta la presión de saturación del  $N_2$  (~ 101,3 kPa). De la rama de adsorción se seleccionan 8 puntos en el intervalo de presiones relativas de  $N_2$  comprendido entre 0,05 y 0,2 para el cálculo de  $S_{BET}$ . La rama de desorción se determina eliminando sucesivos volúmenes conocidos de  $N_2$  y registrando los valores de presión de equilibrio hasta alcanzarse el cierre de la histéresis. Del intervalo de presiones parciales 0,14–0,99 de la rama de desorción, se calcula de la distribución de tamaño de poro según el método BJH.

#### 2.2.4. Quimisorción de hidrógeno

La adsorción química o quimisorción de gases sobre la superficie del catalizador es la técnica más habitual para la medida de la dispersión metálica,  $D$ . Este parámetro describe la relación existente entre el número de átomos metálicos superficiales,  $N_s$ , y el número de átomos metálicos totales en el catalizador,  $N_{tot}$  [146]. Las características fundamentales de este proceso son la alta interacción energética entre el gas y el metal, la elevada especificidad de la quimisorción y la difícil reversibilidad del proceso, incluso en condiciones de alto vacío [147]. El gas más empleado es el  $H_2$  por su escasa adsorción sobre el soporte y fisisorción sobre el metal [148]

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

condiciones de análisis no volumétrico ocurre que también hay una adsorción no selectiva (fisorción), con lo que la isoterma obtenida corresponde al proceso conjunto de quimisorción y fisorción. Para obtener exclusivamente la cantidad quimisorbida, el proceso va seguido de una evacuación a vacío, con lo que se retira lo fisorbido, originándose su isoterma correspondiente, siendo la diferencia entre ambas isothermas, exclusivamente lo quimisorbido.

Para la obtención de la dispersión metálica, en primer lugar, se calcula el número de átomos superficiales del catalizador ( $N_S$ ) mediante la Ecuación 2.7:

$$N_S = \frac{V_m N_A X}{V_{mol}} \quad (2.7)$$

donde  $X$  es la relación del número de átomos de gas adsorbidos por átomo de metal accesible,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $V_m$  es el volumen de gas adsorbido en la monocapa ( $\text{mL g}^{-1}$ ) y  $V_{mol}$  volumen molar de gas ( $\text{mL mol}^{-1}$ ).

Posteriormente, con la Ecuación 2.8 se puede determinar la dispersión metálica ( $D$ ) y de ahí el número de átomos metálicos totales:

$$D(\%) = \frac{N_S}{(GN_A)/M_m} \times 100 = \frac{N_S}{N_{TOT}} \times 100 \quad (2.8)$$

donde  $G$  es el contenido metálico del catalizador ( $\text{g}_{\text{metal g}^{-1}}$ ),  $M_m$  es la masa molecular del metal y  $N_{TOT}$  es el número de átomos metálicos por gramo de catalizador.

### **Procedimiento experimental**

Para la obtención de la dispersión del Pd se ha empleado esta técnica. El equipo empleado para ello es el modelo *ASAP 2020C* de la casa *Micromeritics*, con su accesorio *Chemisorption Controller*, que permite realizar tanto el pretratamiento como la quimisorción en las condiciones necesarias. Para la

obtención de los valores de dispersión de Pd, la muestra (0,2 g) se sometió al siguiente protocolo:

1. Desgasificación de la muestra a vacío (<1 Pa) a 110 °C (durante 60 min) y finalmente a 300 °C (durante 8 horas) para favorecer el desprendimiento de las moléculas no deseadas.
2. Reducción de la muestra por adición de un flujo de hidrógeno a 110 °C durante 30 min y finalmente a 350 °C durante 120 min.
3. Desgasificación a vacío a 350 °C durante 90 min y posteriormente a 110 °C durante 30 min para retirar el hidrógeno fisisorbido.
4. Enfriamiento hasta la temperatura de quimisorción (30 °C) e inicio de la misma hasta construir la isoterma de quimisorción+fisisorción.
5. Evacuación y alimentación consecutiva de H<sub>2</sub> para obtener isoterma de fisisorción (la diferencia entre ambas isotermas es la cantidad quimisorbida).

### 2.2.5. Análisis termogravimétrico (TGA-MS)

El seguimiento de la pérdida de masa de una muestra sometida a un determinado programa de calentamiento (TGA, *Thermogravimetric Analysis*) en atmósfera oxidante constituye una metodología analítica adecuada para caracterizar el proceso de descomposición de los diferentes compuestos durante la conformación de la perovskita. Estos ensayos suelen estar complementados con el análisis de los gases desprendidos mediante un espectrómetro de masas, dando lugar a la técnica combinada TGA-MS (*Thermogravimetric Analysis-Mass spectrometry*).

La espectrometría de masas se basa en la separación de los iones obtenidos de una sustancia según su relación masa/carga iónica ( $m/z$ ), dando

lugar al espectro de masas característico de la muestra. Típicamente, un espectrómetro de masas cuenta con los siguientes componentes: sistema de toma de muestra, fuente de iones, analizador de masas y detector. El objetivo del sistema de toma de muestra es introducir un pequeño flujo de gas a analizar, alrededor de 30 mL min<sup>-1</sup>, a la cámara de ionización. Los electrones utilizados para ionizar la muestra son emitidos por un filamento caliente y son acelerados por un potencial aplicado entre el filamento y el ánodo. Las trayectorias de los electrones y las moléculas son perpendiculares y se cruzan en el centro de la fuente, donde colisionan y tiene lugar la ionización. Cuando los electrones de elevada energía se acercan suficientemente a las moléculas como para causarles la pérdida de electrones por repulsiones electrostáticas se forman iones de una única carga positiva.

Para que el proceso descrito pueda realizarse con éxito, debe hacerse en un ambiente de alto vacío. De esta forma, se garantiza que un ión formado en la fuente de ionización no sufra colisiones hasta recorrer la trayectoria que le separa del detector. El vacío requerido por este equipo se obtiene con la ayuda de bombas turbomoleculares. Finalmente, los iones son separados en función de su relación carga/masa y registrados en el detector. Los resultados se visualizan como un espectro de masas en el que la cantidad relativa de cada ión de masa  $m$  se representa gráficamente en función de sus valores respectivos de relación masa/carga ( $m/z$ ) [149].

### **Procedimiento experimental**

Los experimentos TG-MS se realizaron en una termobalanza (*Setaram Setsys Evolution*) equipada con un horno cilíndrico de grafito y control PID de temperatura acoplada a un espectrómetro de masas portátil (*Pfeifer Vacuum DUO 2.5*) para el seguimiento de los productos gaseosos formados. El sistema dispone a su vez de controladores del flujo máscicos de gases que permiten preparar la atmósfera del experimento. Los resultados se pueden expresar también en forma diferencial (DTG, *Differential Thermal Gravimetry*)

derivando las curvas TG con respecto al tiempo o a la temperatura. La muestra (0,01 g), colocada en el crisol cilíndrico (0,17 cm<sup>3</sup>) de alúmina, se sometió a un calentamiento desde temperatura ambiente hasta 950 °C con una rampa de 2 °C min<sup>-1</sup> en 5% O<sub>2</sub>/He o aire (100 mL min<sup>-1</sup>).

### 2.2.6. Reducción a temperatura programada con hidrógeno

La reducibilidad de los catalizadores metálicos, es una propiedad crítica en las reacciones tipo redox, donde la fase activa se reduce y se oxida sucesivamente. La medida de las propiedades redox se realiza mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, *Temperature Programmed Reduction*), la cual consiste en provocar la reducción del catalizador mediante el calentamiento de la muestra a velocidad constante en presencia de un gas reductor, generalmente diluido, y analizar el consumo de gas reductor en función de la temperatura de operación. El H<sub>2</sub> es el agente reductor más empleado por su sencillez y su alto poder reductor. La integración del caudal de agente reductor utilizado para alcanzar un determinado grado de reducción frente al tiempo revela información acerca de la cantidad de especies metálicas, distribución de metal, y en el caso de catalizadores soportados también información sobre interacciones metal/soporte [150, 151].

### Procedimiento experimental

Los análisis H<sub>2</sub>-TPR se llevaron a cabo en un equipo *Micromeritics AutoChem II*, provisto de un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*), de controladores de flujo másico de gases que permite preparar flujos de mezclas base/portador y un horno donde se sitúa el reactor de cuarzo en forma de U. La muestra (0,1 g) se sometió al siguiente protocolo de análisis:

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta los 600 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) bajo un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He de 30 mL min<sup>-1</sup>.
2. Estabilización de la muestra a 600 °C durante 30 min y enfriamiento a 30 °C en la atmósfera indicada en la etapa 1. En el caso de las muestras con paladio en su composición el enfriamiento ha sido hasta 0 °C.
3. Reducción a temperatura programada con 5% H<sub>2</sub>/Ar (30 mL min<sup>-1</sup>) con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 900 °C. Para evitar que el agua producida en la reducción llegue al detector y altere la medida de la conductividad, la corriente gaseosa tras el reactor se pasa por un baño refrigerante compuesto por mezcla de N<sub>2</sub> líquido e isopropanol para su condensación.

### **2.2.7. Desorción a temperatura programada**

Los ensayos de desorción a temperatura programada (TPD, *Temperature Programmed Desorption*) consisten en detectar los compuestos desorbidos en un flujo de gas inerte con el aumento progresivo de la temperatura tras la previa saturación del sólido con un compuesto (en este trabajo, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o NO) [150]. De esta forma, se obtiene un perfil de cantidad desorbida en función de la temperatura, cuya forma está relacionada con el proceso de desorción, y proporciona información acerca de la interacción entre la molécula sonda y la muestra estudiada. La integración del caudal de la molécula sonda desorbida frente al tiempo, da como resultado el número total de especies de molécula sonda desorbidas por gramo de catalizador. En cambio, la posición (temperatura) de los picos de desorción, es indicativo de la procedencia y fuerza de las diferentes especies desorbidas.



### 2.2.7.1. Desorción de oxígeno a temperatura programada

La mayoría de las reacciones catalíticas de oxidación tienen relación directa con la movilidad del oxígeno estructural y las vacantes de oxígeno superficiales, por lo que la cuantificación de estas especies es indispensable para comprender el mecanismo de reacción.

#### **Procedimiento experimental**

Los ensayos de O<sub>2</sub>-TPD se llevaron a cabo en el equipo *Micromeritics AutoChem II*, equipado de un detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*) descrito en la Sección 2.2.6. El equipo se acopló a un espectrómetro de masas (*MKS Cirrus LM99*), cuyas bases teóricas se han descrito en la Sección 2.2.5. El análisis de las especies de oxígeno desprendidas se ha llevado a cabo en el TCD, mientras que el seguimiento de posibles compuestos adicionales desorbidos se ha llevado a cabo en el espectrómetro de masas. La muestra (0,1 g), se sometió al siguiente protocolo de análisis:

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta 600 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) bajo un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He de 50 mL min<sup>-1</sup>.
2. Estabilización de la muestra a 600 °C durante 10 min y enfriamiento hasta 40 °C en la atmósfera indicada en la etapa 1.
3. Purga de la línea con un flujo de He de 50 mL min<sup>-1</sup> a 40 °C.
4. Desorción a temperatura programada de O<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 900 °C, en flujo de He (50 mL min<sup>-1</sup>).

### 2.2.7.2. Desorción de dióxido de carbono a temperatura programada

La mayoría de las reacciones catalíticas tienen lugar entre moléculas adsorbidas en la superficie de los catalizadores, por lo que la basicidad

superficial interviene en una de las primeras etapas del mecanismo de reacción. Se pueden utilizar diferentes moléculas sonda, siendo el CO<sub>2</sub> una de las más empleadas. Esta molécula presenta suficiente acidez para adsorberse en todos los centros básicos de los materiales estudiados debido a su diámetro adecuado (3,3 Å). Además, presenta una elevada estabilidad. Según el tipo de centros a los que la molécula de CO<sub>2</sub> se adsorbe, se pueden formar diferentes tipos carbonatos con diversas coordinaciones. La temperatura de desorción de estos compuestos depende de la fuerza básica de los centros adsorbentes [152].

### **Procedimiento experimental**

Se realizaron experimentos con el equipamiento y la metodología descrita en la Sección 2.2.7.1. Sin embargo, en este caso el cálculo del número total de centros básicos por gramo de catalizador y la identificación de la fuerza de los diferentes centros básicos se ha realizado en base a la variación de la señal del espectrómetro de masas con el aumento de temperatura. Para ello, la muestra (0,1 g) se sometió al siguiente protocolo de análisis:

1. Limpieza del catalizador por calentamiento hasta los 550 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y un flujo de 5% O<sub>2</sub>/He de 50 mL min<sup>-1</sup>.
2. Estabilización de la muestra a 550 °C durante 30 min en la atmósfera de la etapa 1 y enfriamiento hasta 35 °C en flujo de He (50 mL min<sup>-1</sup>).
3. Adsorción de CO<sub>2</sub> hasta la saturación del catalizador bajo mezcla compuesta de 5% CO<sub>2</sub>/Ar (50 mL min<sup>-1</sup>) durante 1 hora.
4. Purga de CO<sub>2</sub> con un flujo de He de 50 mL min<sup>-1</sup> a 35 °C (1 h).
5. Desorción a temperatura programada de CO<sub>2</sub> con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 900 °C en flujo de He (50 mL min<sup>-1</sup>).

### 2.2.7.3. Desorción de óxidos de nitrógeno a temperatura programada

Los ensayos de adsorción/desorción de NO a temperatura programa permiten obtener información acerca del mecanismo de adsorción de NO<sub>x</sub> en condiciones oxidantes. Por un lado, la integración del caudal de NO<sub>x</sub> adsorbido frente al tiempo, permite calcular la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub> por gramo de catalizador. En cambio, la integración del caudal de NO<sub>x</sub> desorbido frente al tiempo y la posición (temperatura) de los picos de desorción, es indicativo de la proporción y fortaleza de las diferentes especies adsorbidas, lo que permite comprender mejor las diferencias observadas en la capacidad de almacenamiento de NO<sub>x</sub>.

#### **Procedimiento experimental**

Los ensayos de NO-TPD se llevaron a cabo en un reactor montado bajo diseño propio en los laboratorios del grupo CARE del IRCELYON. El sistema está equipado con un sistema de análisis en serie compuesto por un analizador infrarrojo online (IR, *Infrared* modelo *EMERSON NGA 2000*) para la monitorización CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>O, y un cromatografo de gases (GC, *gas chromatogram* modelo *VARIAN CP2003*) para el seguimiento del O<sub>2</sub>. El equipo dispone a su vez de controladores del flujo másicos de gases que permiten preparar flujos de mezclas base/portador, y un horno donde se sitúa el reactor de cuarzo en forma de U. La muestra (0,1 g), colocada en dicho reactor, se sometió al siguiente protocolo de análisis:

1. Limpieza y oxidación del catalizador por calentamiento hasta 500 °C con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> y bajo un flujo de 20% O<sub>2</sub>/He de 170 mL min<sup>-1</sup>.
2. Estabilización de la muestra a 500 °C durante 1 hora y enfriamiento hasta 350 °C en la atmósfera indicada en la etapa 1.

3. Adsorción de NO hasta la saturación del catalizador bajo mezcla compuesta de 500 ppm de NO, 6% de O<sub>2</sub> en He (170 mL min<sup>-1</sup>).
4. Enfriamiento hasta 30 °C en la atmósfera indicada en la etapa 3.
5. Purga de NO con un flujo de He de 170 mL min<sup>-1</sup> a 30 °C (1h).
6. Desorción del NO con una rampa de calentamiento de 10 °C min<sup>-1</sup> hasta 600 °C en flujo de He (170 mL min<sup>-1</sup>).

### 2.2.8. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

La espectroscopía de rayos X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) consiste en la excitación mediante un haz de rayos X de los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones. La medida de la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos (localizados en una región superficial de unas pocas capas atómicas), así como las intensidades de los picos de fotoemisión, permiten determinar el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales.

La energía cinética del fotoelectrón emitido ( $E_K$ ), esta relacionada con la energía del haz ( $h\nu$ ), la energía de ligadura ( $E_B$ ) del átomo en particular mediante la Ecuación 2.9.

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.9)$$

donde  $\phi$  es la función de trabajo del espectrofotómetro.

Esta técnica permite el análisis cualitativo y cuantitativo de todos los elementos con carga  $> 2$ . El análisis se puede realizar con una sensibilidad del orden de 0,5% y una profundidad de análisis de unos pocos nanómetros. El estudio de cada elemento precisa el registro de su correspondiente espectro en un rango estrecho de energías. La existencia de diferentes estados de

oxidación, procesos de “shake-up” que dan lugar a picos satélites a energías de ligadura mayores que la del pico principal y/o la asimetría mostrada por los picos de fotoemisión en metales, entre otras características, hacen que el análisis de los espectros XPS resulte complejo y obliga a utilizar procedimientos de deconvolución de curvas para poder extraer toda la información contenida en ellos [153].

### **Procedimiento experimental**

Las medidas de XPS se realizaron en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, con un sistema *SPECS* equipado con un analizador *Phoibos 150 1D-DLD* y fuente radiación monocromática Al K $\alpha$  (1486,6 eV). Las muestras en forma de pastilla y previamente desgasificadas, fueron introducidas a la cámara de análisis con ultra alto vacío ( $10^{-6}$  Pa) donde primeramente, se llevó a cabo un análisis inicial de los elementos presentes (tiempo 0,1 segundos y energía de paso 80 eV) y luego se realizaron los análisis detallados de los elementos presentes (tiempo 0,1 segundos y energía de paso 30 eV) con un ángulo de salida de 90°. Los espectros fueron ajustados mediante el *software CasaXPS 2.3.16*, que modeliza las contribuciones Gaussiana-Lorenciana, después de una substracción del fondo (Shirley). La señal del carbono adventicio C1s (284,8 eV) fue utilizada como patrón interno para la determinación de la posición de las señales con una desviación de  $\pm 0,1$  eV. Las regiones registradas fueron: C 1s, O 1s, Al 2p, La 3d $_{5/2}$ , Co 2p $_{3/2}$ , Sr 3d $_{5/2}$ , Mn 2p $_{3/2}$  y Pd 3d $_{5/2}$  dependiendo del caso.

### **2.2.9. Espectroscopía de reflectancia difusa ultravioleta-visible**

La espectroscopía de ultravioleta visible infrarrojo cercano por reflectancia difusa, (DRS UV-*vis*-NIR, *Ultraviolet Visible Near InfraRed Diffuse Reflectance Spectroscopy*) ha sido empleada para identificar especies de cobalto con diferente estado de coordinación en las muestras soportadas. Esta técnica se basa en la propiedad de los iones y complejos de los metales de

transición de absorber determinadas longitudes de onda del espectro electromagnético.

Cuando un rayo de luz de una determinada longitud de onda de intensidad  $I_0$  incide perpendicularmente sobre un compuesto químico que absorbe luz, el compuesto absorberá una parte de la radiación incidente ( $I_a$ ) y dejará pasar el resto ( $I_t$ ), de forma que se cumple:  $I_0 = I_a + I_t$ . Para que un compuesto absorba radiación electromagnética, la energía de radiación tiene que coincidir con la energía necesaria para que el sistema pase a un nivel energético superior. Pueden considerarse tres tipos de transiciones electrónicas: (i) de transferencia de carga (CT, *Charge Transfer*), (ii) transiciones relacionadas con electrones d, y (iii) transiciones que involucran electrones,  $\pi$ ,  $\sigma$  y n.

Estas transiciones derivan en bandas de absorbancia muy estrechas, a longitudes de onda características. El hecho de que las bandas de absorción están enormemente influenciadas por los factores químicos del entorno, hace posible diferenciar entre estructuras similares. Un haz de radiación que incide sobre una superficie rugosa se ve reflejado difusamente. La radiación reflejada difusamente se detecta a través de una célula fotosensible, y por comparación con la intensidad de un patrón de referencia se obtiene el porcentaje de reflectancia. No obstante, los espectros *UV-vis-NIR* no permiten una identificación absoluta, y por ello, frecuentemente se utilizan compuestos de referencia para confirmar la identidad de una sustancia.

### **Procedimiento experimental**

Las medidas de espectroscopía *UV-vis-NIR* se realizaron en los laboratorios de Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU, en un espectrofotómetro *Cary 5000* de la marca *Varian*. El intervalo de número de onda fue comprendido entre 200 y 2500 nm con un tiempo de medida de 0,1s y una velocidad de 600 nm min<sup>-1</sup>. Los espectros han sido obtenidos en modo

reflectancia y posteriormente transformados matemáticamente a absorbancia mediante el tratamiento de Kubelka-Munk y suavizados a escala 1:25 para eliminar el ruido residual.

### 2.2.10. Espectroscopía Raman

La reactividad de los catalizadores está estrechamente ligada con la presencia y distribución de diferentes especies de PdO, SrCO<sub>3</sub> o BaCO<sub>3</sub> y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. La espectroscopía Raman permite obtener información acerca de estas fases.

Esta técnica se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre la muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente ( $\nu_0$ ), pero una fracción pequeña presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción entre la luz y la materia. Esta luz dispersada con una frecuencia distinta a la de la radiación incidente ( $+\nu_r$  y  $-\nu_r$ ), es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es conocida como dispersión o desplazamiento Raman. Cada material tiene un conjunto de  $\nu_r$  característico de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que lo forman.

Un espectro Raman representa la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda ( $1/\lambda$ ) que se expresa en cm<sup>-1</sup>. Además, como el desplazamiento de la frecuencia Raman es independiente de la frecuencia incidente  $\nu_0$ , éste se toma como referencia y el eje de abscisas muestra la diferencia entre la frecuencia Raman y la excitación del láser.

## **Procedimiento experimental**

Las medidas Raman fueron tomadas en un equipo espectrómetro Raman *LabRam HR Horiba* equipado con un detector CCD enfriado a  $-75\text{ }^{\circ}\text{C}$  de los laboratorios del IRCELYON en Lyon (Francia) durante la estancia de investigación. Se empleó un láser de color verde con una longitud de onda de 514,53 nm en las regiones comprendidas entre  $250\text{--}750\text{ cm}^{-1}$  y/o  $850\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ . Se eligió una rejilla de baja dispersión de 1800 ranuras/mm para mejorar la resolución. Los espectros se obtuvieron por acumulación de 3 *scans* de 1200 segundos. Los espectros obtenidos se registraron y se trataron con el *software Labspec (Horiba)*. Antes del análisis, el instrumento se calibró utilizando un patrón de silicón.

Adicionalmente, se realizaron sistemáticamente mapeos Raman de 25 puntos de análisis de la muestra con una placa motorizada con el objetivo de controlar la homogeneidad y pureza de los catalizadores preparados.

### **2.2.11. Microscopía electrónica**

La microscopía electrónica comprende un conjunto de técnicas que proporcionan información sobre propiedades texturales y estructurales y la constitución química de los catalizadores [154]. La principal ventaja reside en la posibilidad de enfocar el haz de electrones en áreas muy reducidas de la muestra.

#### **2.2.11.1. Microscopía electrónica de barrido**

La técnica microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) se basa en la irradiación de la muestra con un haz de electrones de alta energía que barren la superficie, los cuales son emitidos por un filamento de W o de LaF6 y acelerados por una diferencia de potencial. Los electrones se enfocan a través de unas lentes para formar un haz paralelo que



incide sobre la muestra. Cuando los electrones interactúan con la muestra se producen distintos tipos de señales que pueden ser detectadas y analizadas en un microscopio electrónico de barrido. Los electrones secundarios (sensibles a la morfología superficial de la muestra) y los electrones retrodispersados (sensibles a la composición de la muestra) son los más empleados.

El microscopio electrónico ofrece la posibilidad de realizar un microanálisis mediante la técnica EDX (EDX, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). Dicha técnica permite determinar la composición química de la muestra a través de los rayos X emitidos por los elementos que la componen.

### **Procedimiento experimental**

Las imágenes SEM se obtuvieron en un microscopio de transmisión *JEOL* modelo *JSM-7000-F* equipado con un detector de electrones retrodispersados para determinar la morfología de la muestra y un detector de rayos X (EDX) marca *OXFORD* que permite la identificación y el análisis elemental semicuantitativo de un área determinada de la muestra. El microscopio utiliza un filamento de W y un voltaje de aceleración de 20 kV, permitiendo obtener imágenes en el rango 20-10.000 aumentos. Para ello, las muestras han sido previamente molidas y una pequeña cantidad ha sido suspendida en etanol, manteniéndose en ultrasonidos durante 1 hora. Posteriormente, se han depositado un par de gotas con una pipeta Pasteur en un portamuestras hasta la evaporación del disolvente. Tanto la preparación como la adquisición de las imágenes SEM se ha llevado a cabo en los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU.

#### 2.2.11.2. Microscopía electrónica de transmisión ambiental

Esta tecnología es la solución dedicada de microscopía electrónica de barrido/transmisión ambiental (ETEM, *Environmental Scanning/Transmission Electron Microscopy*) de resolución atómica para estudios resueltos en el

tiempo bajo la exposición de nanomateriales a ambientes de gases reactivos y temperaturas elevadas. Esta tecnología fue por tanto diseñada específicamente para experimentos dinámicos *in-situ* en catálisis.

### **Procedimiento experimental**

Se usó el microscopio Ly-EtTEM de alta resolución de los laboratorios del IRCELYON (Lyon, Francia) para visualizar la nanoestructura de los catalizadores. Este equipo consiste en un microscopio *ETEM Titan G2* de la marca *FEI™* de última generación. El sistema está equipado con un corrector Cs de las desviaciones de imágenes y un analizador de rayos X de dispersión de energía (EDX) modelo *SDD X-Max 80 mm<sup>2</sup>* de la casa *Oxford Instruments™* utilizado para el análisis químico elemental. La muestra se depositó en rejillas de titania cubiertas con una película de sílice y se colocó en un soporte de tipo horno de *Gatan™*. Los experimentos se llevaron a cabo con un voltaje del haz entre 80–300 kV para evaluar el efecto de la energía del haz de electrones. Los experimentos se pueden realizar con una mezcla de hasta cuatro entradas de gas con una presión parcial preestablecida de hasta 2 kPa (20 mbar, 15 torr).

Previamente al análisis, las muestras fueron molidas hasta conseguir un polvo fino y después se sometieron a un protocolo de reducción a 250 °C en hidrógeno (1 hora) para la mejora del contraste entre el Pd y la perovskita.

### **2.3. EQUIPO DE REACCIÓN**

El estudio de actividad de los sistemas NSR simples y NSR-SCR combinados con los catalizadores en forma granulada se han realizado en los laboratorios del grupo TQSA (Departamento de Ingeniería Química, UPV/EHU, Leioa). Para ello, se ha empleado una bancada de reacción con control automatizado de las variables de proceso, construida bajo diseño propio en el grupo y que permite el tratamiento de corrientes de hasta 6 L min<sup>-1</sup>.

La bancada de reacción permite trabajar en ausencia de controles de transferencia de materia, a la presión y temperatura deseadas, y que la alimentación llegue al lecho catalítico de forma estable y homogénea. El equipamiento utilizado para la valoración experimental de la actividad catalítica de las diferentes alternativas desarrolladas en mezclas complejas de reacción, consta de tres secciones principales: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis.

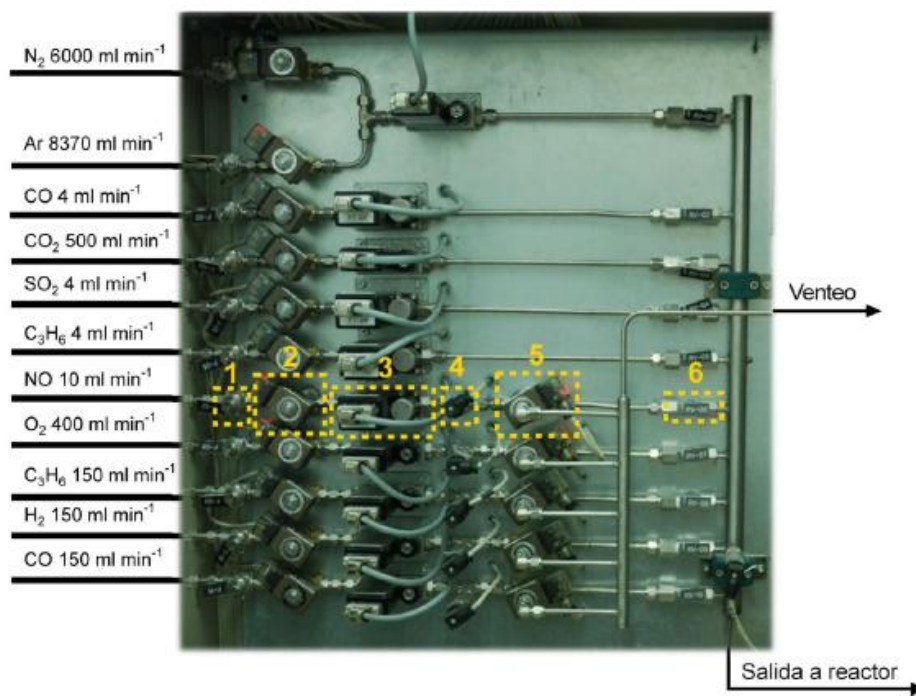
### 2.3.1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación permite simular los gases de escape de los automóviles en condiciones cíclicas de operación, típicas de los procesos NSR y NSR-SCR. Específicamente consta de 11 líneas por las que pueden alimentarse 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 correspondiente al CO y C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> se encuentra dividida en dos líneas; una para caudales elevados hasta 150 mL min<sup>-1</sup> y otra para caudales más bajos de hasta 4 mL min<sup>-1</sup>. Adicionalmente, existe la posibilidad de alimentar hasta 150 mL min<sup>-1</sup> de NH<sub>3</sub>.

La Figura 2.2 muestra una imagen del sistema de alimentación con las 11 líneas de gases. Las seis primeras corresponden a gases que serán alimentados de forma continua al reactor, es decir, durante el conjunto de los dos periodos de almacenamiento y reducción de NO<sub>x</sub>. Las 5 líneas siguientes corresponden a gases que podrán ser alimentados de forma alternativa entre periodos. Por lo tanto, las líneas de alimentación de oxígeno e hidrógeno se corresponden con estas últimas, para así poder simular condiciones oxidantes y reductoras durante los ciclos pobres y rico, respectivamente. Cada una de estas líneas de alimentación está compuesta por seis elementos que se han numerado en la Figura 2.2. A la entrada de cada línea, se ha colocado un filtro (1) para evitar la entrada de partículas al sistema de reacción y análisis. A continuación una electroválvula de dos vías *Parker Lucifer* (2) permite la entrada del gas al sistema, y el caudal se regula mediante controladores de flujo másico *Brooks*,

*MFC 5850 TR* (3). Un transductor de presión *Nuova Fima Bravo* (4), con una presión máxima de medida de 1,5 bar, mide la presión de la línea antes de una electroválvula de tres vías, también de la marca *Parker Lucifer* (5), que dirige el flujo de gas al colector que conduce los gases al reactor o bien al colector de venteo. Por último, antes del colector de reacción, se ha colocado una válvula anti-retorno (6).

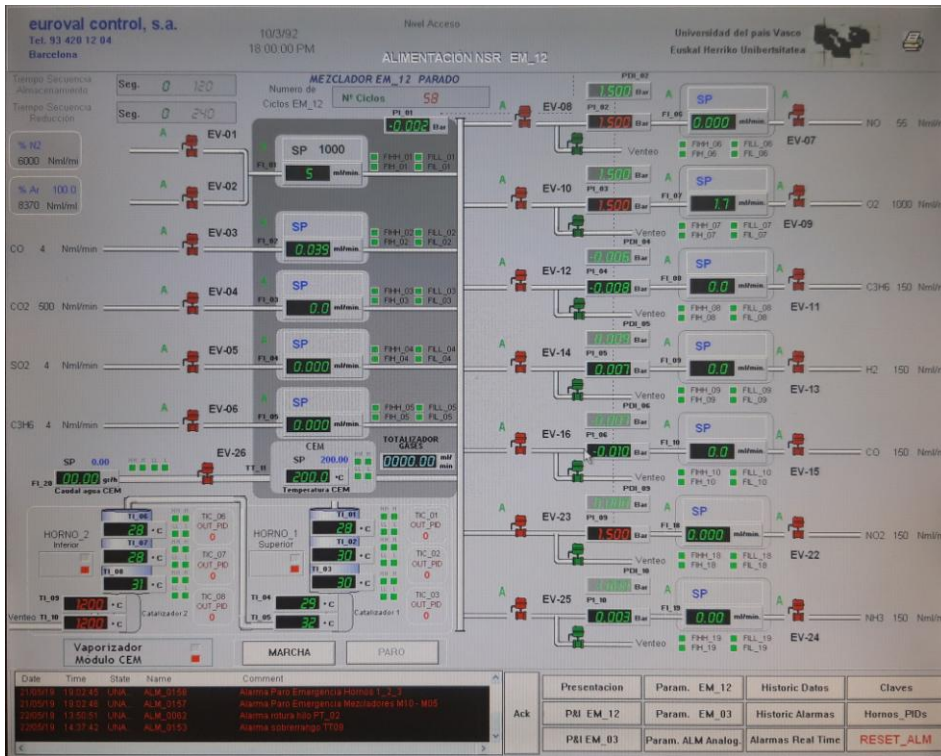
La acción de las electroválvulas de dos y tres vías, así como la del controlador de flujo másico se realiza a través de un *PLC Siemens* que permite



**Figura 2.2.** Sistema de alimentación utilizado para el control de la composición de las corrientes que simulan mezclas de escape pseudo-reales provenientes de motores de mezcla pobre, para su alimentación a los reactores de la bancada de reacción experimental.

el registro y control de más de 500 variables. El control de supervisión y adquisición de datos (SCADA) permite, a través de un ordenador, supervisar y controlar las distintas variables de proceso a distancia, proporcionando comunicación con los dispositivos del sistema (controladores autónomos) y controlando el proceso de forma automática, mediante un software especializado, específicamente programado para la aplicación. Una de las pantallas de la interfaz se muestra en la Figura 2.3, indicando el estado de las válvulas, caudales y presión de las líneas. En la parte inferior izquierda también se controla y registra la temperatura en distintos puntos del horno de reacción y en el propio catalizador. El modo de operación varía en función de si se trabaja con la disposición NSR o NSR-SCR. En caso de querer alimentar agua a la reacción, es necesario redireccionar la corriente hacia un evaporador-mezclador controlador CEM (*Bronkhorst, W-102A-121-K*) capaz de controlar la temperatura de evaporación y de homogeneizar la corriente gaseosa. Asimismo, todas líneas de alimentación requieren estar calorifugadas para evitar condensaciones de agua no deseadas.

El modo de operación en un experimento típico NSR y NSR-SCR que alimenta Ar, O<sub>2</sub> y NO durante el periodo pobre y Ar, H<sub>2</sub> y NO durante el periodo rico consecutivo. En primer lugar, se actúa sobre las válvulas de dos vías para permitir el paso de los gases que se requieren y se introduce el punto de consigna para el caudal requerido de cada uno de ellos. Durante el periodo de almacenamiento, llegarán al colector de reacción el gas inerte, oxígeno y NO, mientras que el caudal de hidrógeno será venteado a través de la electroválvula de tres vías (5). Por el contrario, durante el periodo de reducción, la electroválvula situada en la línea del hidrógeno permitirá su paso al colector de reacción mientras que la electroválvula situada en la línea del oxígeno permutará para dirigir el gas a venteo. La línea del gas inerte se introduce al colector de reacción por la parte superior para que arrastre los gases introducidos con menor caudal y permita realizar una mezcla homogénea. Este doble sistema alimentación-venteo permite el equilibrio de



**Figura 2.3.** Interfaz gráfica del sistema de control (SCADA) de la bancada de reacción gestionada a través de un controlador PLC Siemens.

presión entre las dos líneas, evitando saltos bruscos de presión y caudal en la alimentación al reactor.

### 2.3.2. Reactores

El equipo de reacción consta de dos hornos, con tres controladores de temperatura, un reactor tubular de acero inoxidable y una pieza en “T” pasante, para cada horno. Dado que se han realizado distintos tipos de experimentos, los experimentos de reacción requerirán el uso de 1 ó 2 hornos, en función de si se trata de experimentos NSR simples o NSR-SCR combinados. Ambos dispositivos consisten en un reactor tubular con circulación de gases,

en sentido descendente, constituido por cinco elementos: un horno, un tubo exterior, un tubo interior y dos chavetas de sujeción y centrado. La temperatura en diferentes zonas del reactor se controla mediante el sistema SCADA.

El reactor de flujo tubular descendente, asociable al comportamiento de flujo pistón, para el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores granulados está compuesto por los siguientes elementos principales:

- Un horno de geometría cilíndrica, cuyas dimensiones son  $D_{\text{ext}}=360$  mm,  $D_{\text{int}}=140$  mm,  $L=440$  mm y presenta 3 resistencias rodeadas de material aislante para el establecimiento de la temperatura de reacción deseada mediante el sistema de control SCADA. Además presenta un recubrimiento metálico para su protección. La temperatura de las tres zonas se controla a través del software de control, Figura 2.3.
- Tubo externo, en el cual se introduce posteriormente el tubo de reacción con las siguientes dimensiones:  $D_{\text{ext}}=35$  mm,  $D_{\text{int}}=21$  mm,  $L=230$  mm.
- Tubo de reacción con el catalizador granulado en su interior, de dimensiones  $D_{\text{ext}}=21$  mm,  $D_{\text{int}}=13$  mm y  $L=230$  mm. Este tubo de reacción se fija por la parte inferior del sistema de reacción quedando la cámara de reacción herméticamente cerrada mediante el empleo de una serie de juntas y bridas.
- También se dispone de un termopar que proporciona en todo momento la temperatura en lecho catalítico.

### 2.3.3. Sistema de análisis en serie FTIR-QMS

Todos los elementos del sistema de análisis en serie FTIR-QMS se han montado en un armario, modelo *Tempered* de la casa *RETEX*. El sistema de

análisis consta de un sistema de toma de muestra del analizador FTIR, el propio analizador FTIR, y un espectrómetro de masas situado a continuación del FTIR. Además, el FTIR disponía de una célula de  $ZrO_2$  para el análisis de oxígeno, sirviendo esta señal para la equiparación de los tiempos entre los analizadores FTIR y QMS.

### 2.3.3.1. Analizador FTIR

La medida de los gases se ha realizado mediante un analizador FTIR *MultiGas Analyzer 2030* de la casa MKS, capaz de determinar la concentración de más de 30 gases simultáneamente (excepto especies homonucleares como el  $O_2$ ,  $N_2$  o  $H_2$ ) desde 10 ppb hasta 100%, incluso con un contenido en vapor de agua de hasta 30% en la corriente de gas a analizar.

Esta técnica se basa en que una molécula comienza a vibrar de uno o varios determinados modos cuando es expuesta a radiación correspondiente a la región del IR, absorbiendo esta radiación para ciertas longitudes de onda características. La representación de la intensidad de la radiación IR detectada en función del número de onda ( $cm^{-1}$ ) se denomina espectro IR. Su análisis permite la caracterización química de la muestra, dado que cada compuesto presenta un espectro IR característico [141].

El espectrómetro *MultiGas Analyzer 2030* emplea un intervalo de número de onda ( $\lambda$ ) entre  $400-5000\text{ cm}^{-1}$ , es decir, trabaja en la región del infrarrojo medio y posee una resolución espectral superior a  $0,5\text{ cm}^{-1}$ . Como la mayoría de los instrumentos de infrarrojo de transformada de Fourier disponibles comercialmente se basa en el interferómetro de Michelson y utiliza la transformada de Fourier para el tratamiento de los datos [155]. El volumen de la celda de análisis es de 200 mL y consta de unas ventanas de KBr y superficies ópticas (espejos) de aluminio niquelado con baño de oro donde la radiación infrarroja se refleja repetidamente hasta recorrer una longitud de 5,11 m. Para que el gas no condense en las paredes de la celdilla a temperatura



ambiente, ésta es termoestabilizada realizando así la medida del espectro infrarrojo a 190 °C.

Idealmente, la fuente de radiación infrarroja debe ser continua en un amplio intervalo de longitudes de onda y su intensidad no debe variar apreciablemente en ese intervalo. En este caso, se ha utilizado una fuente Global que consiste en una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos, que se calienta eléctricamente y la temperatura de trabajo es de 1200 °C, ya que a partir de esta temperatura comienza a haber problemas de oxidación y pérdida de material. Por otro lado, el sistema de análisis utiliza un detector fotoconductor refrigerado de telurio de mercurio y cadmio (*LN<sub>2</sub>-cooled MCT*).

El procedimiento más habitual para determinar la transmitancia o la absorbancia con un espectrómetro FTIR consiste, en primer lugar, en establecer un *background*. Para ello se introduce en el equipo una corriente de nitrógeno para eliminar el agua y el CO<sub>2</sub> presente en el interior, ya que estos compuestos interfieren el espectro. Posteriormente, es necesario enfriar el detector *MCT* añadiendo nitrógeno líquido y así disminuir el nivel de ruido. Finalmente, se realiza la medida de la muestra. Se calcula la relación entre los datos espectrales de la muestra y el *background* o la referencia y se obtiene la transmitancia o absorbancia a distintas frecuencias.

#### 2.3.3.2. Analizador QMS

La técnica de espectrometría de masas (QMS, *Quadrupole Mass Spectrometry*) consiste en la separación de núcleos atómicos de elementos químicos en función de su relación masa/carga ( $m/z$ ) tal como se ha descrito en la Sección 2.2.5. La espectrometría de masas se utilizará para la detección cualitativa de los gases O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, ya que éstos no pueden ser detectados por FTIR. Para ello, el analizador de masas QMS empleado en esta tesis permite utilizar tiempos de barrido pequeños (2 s), con lo que se pueden tomar

medidas prácticamente en tiempo real. El espectrómetro de masas se coloca a continuación del analizador FTIR.

#### **2.3.4. Definición de los parámetros de análisis para la evaluación del comportamiento catalítico de los sistemas NSR y NSR-SCR**

La evaluación del comportamiento catalítico de las diferentes formulaciones requiere de la definición de una serie de parámetros de análisis, funcionando en operación cíclica en el sistema NSR simple y en el NSR-SCR combinado. Se han definido una serie de parámetros para evaluar el comportamiento catalítico durante el ciclo oxidante, el ciclo reductor consecutivo y el proceso global.

La primera etapa durante el ciclo oxidante de la formulación NSR simple es la oxidación de NO a NO<sub>2</sub>. Para ello, se realizaron experimentos en continuo con una alimentación compuesta de 500 ppm NO y un 6% de O<sub>2</sub>, donde el producto de reacción es NO<sub>2</sub>. El parámetro definido para el análisis de la capacidad oxidante es la conversión de oxidación de NO a NO<sub>2</sub>, definida como porcentaje de moles de NO detectados a la salida con respecto a los moles totales a la entrada:

$$X_{NO-to-NO_2}(\%) = \frac{F_{NO}^{ent} - F_{NO}^{sal}}{F_{NO}^{ent}} \times 100 \quad (2.10)$$

Cuando el sistema NSR simple trabaja en los sucesivos ciclos ricos-pobres, el porcentaje de NO<sub>x</sub> almacenada (NO<sub>x</sub>) durante el ciclo pobre respecto a la cantidad total de NO alimentado, se define como:

$$NSC(\%) = \frac{F_{NO}^{ent} t_P - \int_0^{t_P} F_{NO_x}^{sal} dt}{F_{NO}^{ent} t_P} \times 100 \quad (2.11)$$

donde  $F_{NO}^{ent}$  es el flujo molar de NO a la entrada ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ) y  $F_{NO_x}^{sal}$  es el flujo molar de  $NO_x$  a la salida ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ) y  $t_p$  (min) es la duración del ciclo pobre.

Por otro lado, para describir el comportamiento del sistema NSR simple durante el periodo de regeneración se ha definido la conversión de reducción, como porcentaje de moles de  $NO_x$  eliminados durante el ciclo rico en relación a los moles de  $NO_x$  tratados en el ciclo, establecido como suma de la cantidad almacenada durante el periodo pobre previo junto con la alimentada en el ciclo reductor. Por lo tanto, la cantidad reducida es la resta de los moles  $NO_x$  tratados menos la cantidad de  $NO_x$  a la salida durante el periodo de regeneración. De este modo, la conversión de reducción es el cociente de la cantidad reducida entre la cantidad a reducir total:

$$X_{NO_x R}(\%) = \frac{\left[ F_{NO}^{ent} t_p - \int_0^{t_p} F_{NO_x}^{sal} dt + F_{NO}^{ent} t_R \right] - \int_{t_p}^{t_p+t_R} F_{NO_x}^{sal} dt}{\left[ F_{NO}^{ent} t_p - \int_0^{t_p} F_{NO_x}^{sal} dt + F_{NO}^{ent} t_R \right]} \times 100 \quad (2.12)$$

donde  $t_R$  (min) es la duración del ciclo pobre.

Finalmente, para evaluar la eficiencia global tanto del sistema, operando en su forma NSR simple como del sistema NSR-SCR combinado, se define la conversión global de NO o  $NO_x$  ( $X_{NO}$  o  $X_{NO_x}$ ) como la medida de eliminación de NO o  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ) durante toda la operación con respecto a la cantidad total de NO alimentada durante el ciclo de operación completo, incluyendo los periodos pobre y rico:

$$X_{NO}/X_{NO_x}(\%) = \frac{F_{NO}^{ent}(t_p + t_R) - \int_0^{t_p+t_R} F_{NO/NO_x}^{sal} dt}{F_{NO}^{ent}(t_p + t_R)} \times 100 \quad (2.13)$$

Para evaluar la distribución de productos a la salida del sistema NSR simple o del sistema NSR-SCR combinado, se han definido las producciones de

los diferentes componentes nitrogenados ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  y  $\text{N}_2$ ), parámetro que corresponde al % molar del compuesto correspondiente a la salida con respecto a la cantidad de NO a la entrada, atendiendo al número de átomos de N en cada especie,

$$Y_{\text{NO}_2}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_P + t_R)} \times 100 \quad (2.14)$$

$$Y_{\text{NH}_3}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_P + t_R)} \times 100 \quad (2.15)$$

$$Y_{\text{N}_2\text{O}}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} 2F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{in}}(t_P + t_R)} \times 100 \quad (2.16)$$

$$Y_{\text{N}_2}(\%) = \frac{\int_0^{t_P+t_R} 2F_{\text{N}_2}^{\text{sal}} dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_P + t_R)} \times 100 \quad (2.17)$$

donde  $F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}}$ ,  $F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}}$ ,  $F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}}$  y  $F_{\text{N}_2}^{\text{sal}}$  son los flujos molares ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ) de  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$  a la salida, respectivamente

Por otro lado, la actividad catalítica del catalizador SCR se ha evaluado en base a la conversión de NO y  $\text{NH}_3$  ( $X_{\text{NO}}$  y  $X_{\text{NH}_3}$ ),

$$X_{\text{NO}}(\%) = \frac{F_{\text{NO}}^{\text{ent}} - F_{\text{NO}}^{\text{sal}}}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}} \times 100 \quad (2.18)$$

$$X_{\text{NH}_3}(\%) = \frac{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} - F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}}} \times 100 \quad (2.19)$$

donde  $F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}}$  es el flujo molar de  $\text{NH}_3$  a la entrada ( $\mu\text{mol min}^{-1}$ ).

Además en SCR, el comportamiento catalítico también se ha evaluado en términos de selectividad hacia los diferentes compuestos nitrogenados ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ ),

$$S_{\text{NO}_2}(\%) = \frac{F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (2.20)$$

$$S_{\text{N}_2\text{O}}(\%) = \frac{2F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (2.21)$$

$$S_{\text{N}_2}(\%) = \frac{2F_{\text{N}_2}^{\text{sal}}}{F_{\text{NH}_3}^{\text{ent}} X_{\text{NH}_3} + F_{\text{NO}}^{\text{ent}} X_{\text{NO}}} \times 100 \quad (2.22)$$

## **Chapter 3**

---

### **DeNO<sub>x</sub> ACTIVITY OF Sr-DOPED LaBO<sub>3</sub> (B=Co OR Mn) BULK PEROVSKITES**



## **Chapter 7**

---

# **SUMMARY, CONCLUSIONS AND FUTURE PROPOSALS**





## **7. SUMMARY, CONCLUSIONS AND FUTURE PROPOSALS**

### **7.1 SUMMARY**

During the last decades, the control of environmental pollutants such as,  $\text{NO}_x$ , CO and unburnt hydrocarbons (HCs), from vehicle exhaust has gained a special attention due to the progressive implementation of more stringent regulations. Recently, the control of  $\text{CO}_2$  emissions has also been included due to its contribution to the greenhouse effect. In this sense, lean-burn engines have been considered as an efficient technology to prevent  $\text{CO}_2$  emissions and reduce fuel consumption, by operating under high air to fuel ratios which promotes a presence of oxygen excess. The Three-Way Catalyst (TWC), very efficient for stoichiometric internal combustion engines, are inefficient for the removal of  $\text{NO}_x$  at such oxidizing environments, so that new technologies have been developed during the last decades. Among them,  $\text{NO}_x$  storage and reduction (NSR) and selective catalytic reduction are considered the most promising alternatives.

NSR technology works under cyclic conditions with Pt–Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  as the actual model catalyst. During the lean period (fuel lean conditions), NO is oxidized to  $\text{NO}_2$  on Pt sites and stored as nitrites/nitrates on Ba sites. In the subsequent rich period (fuel rich conditions)  $\text{NO}_x$  ad-species are released and reduced preferentially to  $\text{N}_2$  on Pt sites by a reductant, although some  $\text{NH}_3$  can also be formed. Furthermore, NO-to- $\text{NO}_2$  oxidation is a key reaction in the NSR process that requires expensive Pt loads. By contrast, SCR systems rely upon the catalyzed reaction of  $\text{NO}_x$  with externally added  $\text{NH}_3$  over Cu/zeolite (SAPO-34 and SSZ-13) system. This alternative shows excellent  $\text{NO}_x$  removal efficiency and hydrothermal stability. However, it requires a storage tank of urea for  $\text{NH}_3$  supply which increases the cost and partially limits its application to light-duty vehicles due to space requirements. Moreover, the

emissions of excess  $\text{NH}_3$  should be controlled, with the implementation of a new  $\text{NH}_3$ -slip catalytic (ASC) unit.

Recently, the combination of both technologies has been proposed to overcome the main limitations of the single-NSR and SCR systems, since the  $\text{NH}_3$  formation at the outlet of NSR is used as the selective reducing agent in the SCR catalyst placed downstream avoiding the necessity of urea tank. This alternative works under cyclic conditions as in single-NSR system. During the rich phase, part of the  $\text{NO}_x$  stored on the NSR catalyst in the previous lean phase is reduced to  $\text{NH}_3$ , which is then stored in the downstream SCR unit.  $\text{NH}_3$  trapped by the acidic sites of the zeolite reduces  $\text{NO}_x$  slip from the LNT during the subsequent lean phase. However, the NSR formulation in the combined NSR-SCR system is the conventional one with the disadvantages that it entails.

In this thesis, different perovskite formulations have been explored as an alternative to NSR model catalysts for implementation in single-NSR and combined NSR-SCR systems. Taking into account that  $\text{NO}$ -to- $\text{NO}_2$  oxidation is a critical previous stage during  $\text{NO}_x$  storage and reduction, in the first part of the thesis special attention has been paid to development of bulk perovskites with excellent  $\text{NO}$  oxidation capacity.  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$  perovskites have been prepared by citric acid method. The control of synthesis conditions, including citric acid to nitrates molar ratio, pH of the gel precursor and calcination protocol, is critical. The intrinsic activity in  $\text{NO}$  oxidation of both formulations is evaluated by a preliminar kinetic study. To modulate physico-chemical properties, the partial substitution of  $\text{La}^{3+}$  by lower oxidation state cations, such as  $\text{Sr}^{2+}$  or  $\text{Ba}^{2+}$  has been explored.  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{BO}_3$  (with  $\text{A}=\text{Sr}$  or  $\text{Ba}$  and  $\text{B}=\text{Co}$  or  $\text{Mn}$ ;  $x=0-0.5$ ) catalysts are prepared to determine the optimal lanthanum substitution degree in terms of  $\text{NO}$  oxidation and  $\text{NO}_x$  storage and reduction efficiency.

As an evolution of bulk perovskites, alumina-supported perovskites ( $y\%$   $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , with  $y=10-50\%$ ) are prepared by the combination of citric acid and wetness impregnation methods. These catalysts are characterized focusing on perovskite distribution and accessibility. The influence of the incorporation of small amounts of palladium on catalytic activity is also explored. For that, different formulations with increasing palladium content (0.75–3.0%) were prepared via: impregnation over supported perovskite and/or doping the perovskite formulation during its conformation. In this case, the catalysts are characterized focusing on Pd accessibility and Pd-perovskite synergetic effects. The differences in  $\text{NO}_x$  removal efficiency derived from Pd location are evaluated.

Based on improvement alternatives set in Chapter 4, the influence of perovskite composition on the  $\text{NO}_x$  removal efficiency of the full-formulated sample is assessed. In this process, the determination of different phases distribution and its relation with the  $\text{NO}_x$  adsorption/desorption is critical. As a result, an optimum perovskite composition is determined for improving  $\text{DeNO}_x$  performance.

The advantage of coupling SCR system downstream of NSR catalyst is evaluated. For that, the catalytic activity of single-NSR and combined NSR-SCR systems is compared. In this process the  $\text{DeNO}_x$  activity of the combined NSR-SCR system can be maximize controlling the  $\text{NH}_3$  generation in the NSR system upstream. To this purpose the operational conditions can be tuned by the modification of reductant ( $\text{H}_2$ ) concentration and reaction temperature using response surface methodology (RSM) establishing the complete “operational map” for any combination of temperature (150-400 °C) and  $\text{H}_2$  concentration used during the rich period (1-4%) to know the reached  $\text{NO}_x$  efficiency.

Finally, the real viability of this type of formulations is assessed comparing the  $\text{NO}_x$  removal efficiency with respect to the shown by Pt-Ba/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  model

catalyst under simple and complex feedings (presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O). Furthermore, their hydrothermal stability is also compared.

## 7.2. CONCLUSIONS

The analysis of the results shown throughout the thesis allows us to extract some specific conclusions at the end of each chapter. In some cases, these conclusions set the motivation for the following chapter. Here, we report a summary of the main motivations and conclusions as a global vision of the scope of work.

### 7.2.1. Development of bulk perovskites

The variation of the preparation method of LaCoO<sub>3</sub> and LaMnO<sub>3</sub> perovskites affects notably the textural properties and surface composition. As a result, the NO oxidation is also influenced. The optimum preparation procedure of LaCoO<sub>3</sub> perovskites requires a citrate to nitrate ratio of 1.1 in the starting solution, a pH of the gel of 8 and calcination temperature of 700 °C under 5% O<sub>2</sub>/He gas stream; meanwhile, LaMnO<sub>3</sub> perovskites preparation requires a pH value of the gel adjusted to 6 and a calcination temperature of 600 °C. Among samples prepared by optimal procedure, LaCoO<sub>3</sub> showed higher intrinsic activity than LaMnO<sub>3</sub> perovskite in the kinetic study.

The partial substitution of La<sup>3+</sup> by Sr<sup>2+</sup> in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>BO<sub>3</sub> (with B=Co or Mn and x=0-0.5) perovskites promotes NO-to-NO<sub>2</sub> conversion and NO<sub>x</sub> storage and reduction activity. The best catalytic performance was obtained with La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> and La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>MnO<sub>3</sub> samples. The oxygen mobility and exchange capacity between oxygen in the lattice and gas phase oxygen is considered the key factor to achieve higher NO oxidation capacity. Thus, the best performance is directly linked to the concentration and accesibility of oxygen vacancies at the catalyst surface. In this sense, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> catalyst shows the best NO

oxidation capacity, significantly above that shown by a Pt-based model catalyst. On the other hand, the higher NO<sub>x</sub> storage and reduction capacity is related to the combined effect of higher NO-to-NO<sub>2</sub> efficiency and NO<sub>x</sub> adsorption sites concentration at the surface. As a consequence, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> variant shows the best NO<sub>x</sub> removal efficiency. As a general trend, bulk perovskites show good performance, especially in NO oxidation, although some disadvantages should be overcome: the low specific surface area decreased accessibility to different active sites, which limits intermediate compounds diffusion and NO<sub>x</sub> reduction.

### **7.2.2. Improvement of DeNO<sub>x</sub> activity of bulk perovskites**

In order to optimize the exposed surface area of the perovskite increasing loadings of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite (10, 20, 30, 40 and 50%) have been impregnated onto alumina. Low perovskite loadings (<20%) favours formation of cobalt aluminate (CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>); meanwhile, a well-developed perovskite phase is favoured with higher loadings (>30%); although, this also leads to a proportional decrease of the exposed surface area. As a result, the specific NO oxidation average conversion per gram of perovskite at 350 °C of 30% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample (3.31 (g LSCO)<sup>-1</sup>) is significant above the average conversion of the bulk La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> sample (1.21 μmol min<sup>-1</sup> (g LSCO)<sup>-1</sup>), whereas NO<sub>x</sub> storage capacity at 400 °C increases from 115 to 306 μmol (g LSCO)<sup>-1</sup>. This sample also doubles approximately N<sub>2</sub> production (17%) than the reference bulk sample due to the most efficient use of the perovskite phase. However, in this sample NO<sub>x</sub> reduction capacity of the alumina supported material is still limited at low temperatures.

To overcome the limitation, a series of catalysts were prepared by incorporating similar palladium loads (0.75, 1.5, 2.25 and 3.0%) by wetness impregnation method or doping supported perovskite structure. As a general trend, Pd-impregnated samples showed a higher NO<sub>x</sub> removal efficiency. The

best DeNO<sub>x</sub> performance is derived from the higher utilization efficiency of palladium, which favours NO<sub>x</sub> adsorption sites regeneration and NO<sub>x</sub> reduction rate during rich conditions. Among them, the 1.5% Pd-30% LSCO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample showed the best balance between NO<sub>x</sub> removal efficiency and minimum Pd content.

### 7.2.3. Influence of Ba doping on DeNO<sub>x</sub> activity of fully formulated samples

1.5% Pd-30% ABO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-type catalysts were synthesized based on the most promising perovskite formulations (ABO<sub>3</sub>=La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub>, La<sub>0.7</sub>Ba<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> and La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>). The 1.5% Pd-30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sample showed the best catalytic performance, with a maximum nitrogen yield of 72.0% at 350 °C. Since NO-to-NO<sub>2</sub> conversion and selectivity towards N<sub>2</sub> are similar irrespective the perovskite composition, the enhanced DeNO<sub>x</sub> activity was mainly due to the higher NO<sub>x</sub> storage and reduction efficiency.

This perovskite composition favours the formation of highly distributed segregations in the form of BaCO<sub>3</sub> and BaCoO<sub>2.95</sub>. These facts along with the higher intrinsic basicity of barium with respect to strontium leads to an increase of surface basicity (TPD-CO<sub>2</sub>), which is considered a key factor on NO<sub>x</sub> storage capacity. Indeed, a linear relation between NSC and surface basicity was confirmed for this type of formulations. Furthermore, this property promotes an increase in the stability of the NO<sub>x</sub> adsorbed in oxidizing conditions (TPD-NO), which favoured their reduction during the subsequent rich period. On the other hand, Ba-based formulations also promote better distribution of PdO phase. As a result, the Pd-perovskite interactions were promoted, favouring diffusion of different compounds under cycling conditions.

#### **7.2.4. Optimization of the NSR and NSR–SCR systems**

Taking into account results reported in Chapter 4 and 5 and trying to favour the process economy 30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 0.5% Pd–30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts have been selected to optimize the DeNO<sub>x</sub> performance by Response Surface Methodology (RSM). Maximum efficiency is achieved at high reaction temperature (450 °C) and a H<sub>2</sub> concentration of 4% for 30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variant and lower the reaction temperatures (350–400 °C) and H<sub>2</sub> concentrations of 2–3% for the 0.5% Pd–30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variant. In this sense, the maximum nitrogen productions resulted in 35 and 66%, respectively. Since the currently general trend in diesel engines is to operate at lower temperatures, 0.5% Pd–30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variant seems to be the most promising alternative.

This information is vital for the design of combined NSR–SCR configurations to achieve the so expected zero emission level. The results of a RSM study with a 4% Cu/SAPO–34 placed downstream the NSR shows that N<sub>2</sub> yields resulted in above 75% under a wide working window (200–400 °C and 2–4%). In this case, the maximum nitrogen yield is as high as 91.5%, when NSR and SCR catalysts were working at 300 °C with a hydrogen concentration of 3%. In fact, these results are comparable to that shown by the combined NSR–SCR systems based on the 1.5% Pt–15% BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst as NSR system absence and in the presence of 5% of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O. Thus, this system can be considered as an economical alternative to the Pt-based catalyst. However, the hydrothermal stability of the 0.5% Pd–30% La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, after aging the samples under 5% H<sub>2</sub>O/Ar at 750 °C for 16 h, is slightly lower than that shown by the model catalyst.



### 7.3 FUTURE PROPOSALS

Decision on finalization of a doctoral thesis is a balanced compromise between the volume and quality of the work and the limited period spent for its realization. When extracting final conclusions from a global view of the work with respect to the current state of the art. In this process, new ideas emerge that could complement the results obtained, or deal with aspects that apparently has not been yet explored in the field. In this sense, following are some suggestions for future work:

- The typical lean burn fuel contains a small content of sulfur almost in form of  $\text{SO}_2$ , which can poison the model NSR catalyst ( $\text{Pt-Ba/Al}_2\text{O}_3$ ) due to irreversible adsorption over Ba sites. In this sense, perovskite-based formulations seem to be a promising approach to overcome this limitation. Thus, the analysis of resistance to sulfur poisoning and regeneration ability of the new formulations here proposed is suggested as an interesting task.
- The identification of adsorbed species during  $\text{NO}_x$  storage and reduction process may result in interesting new findings. For this purpose,  $\text{NO}_x$  adsorption experiments over the catalysts under oxidizing conditions, as well as the consecutive desorption in a net reducing atmosphere can be followed by FTIR analysis.
- In real applications the reducing agent nature is composed of a mix of CO, HC and  $\text{H}_2$  which in turns is less efficient than pure  $\text{H}_2$ , especially at low temperatures. Furthermore, the products distribution may also be affected. For this reason, the study of the effect of the reductant agent nature over single-NSR and combined NSR-SCR systems, based on the efficient formulations proposed in this thesis should be further analyzed.
- Alumina supported perovskites with Co as B cation ( $\text{Pd-30\% La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) have been proposed as the most promising

alternatives to Pt-based catalyst. However, some fraction of cobalt ions formed cobalt aluminate ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) instead of perovskite, which showed a significantly lower intrinsic activity. Limiting the interaction between Co and alumina or inducing the formation of more active intermediate phases could improve the proposed alternatives. Even the hydrothermal stability could also be promoted. Alternatively, deposition of Ba over supported perovskite instead of incorporation inside the perovskite structure could be another option to improve  $\text{NO}_x$  adsorption and reduction.

- Since the perovskite structure accept ample amount of compounds, catalytic properties of new formulations can be modulated to maximize the  $\text{NO}_x$  removal efficiency in single-NSR and combined NSR-SCR systems. In fact, it is suggested that total elimination of noble metal could be possible.
- The design of new catalytic formulations as well as their behavior in the actual application can be improved by knowledge of the mechanisms and kinetics of the main reactions involved. For this purpose, development of a kinetic model over these perovskite-based formulations could facilitate this process.



## **Capítulo 8**

---

### **NOMENCLATURA**



## 8. NOMENCLATURA

### VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

$A$	Factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius.
$A/C$	Relación aire combustible.
$A_s$	Área de la sección transversal del adsorbato, nm <sup>2</sup> .
$b$	Corrección aplicada en difracción de Rayos X.
$B$	Anchura experimental a media altura
$C$	Parámetro asociado con las entalpías de adsorción y desorción del adsorbato.
$CA/N$	Relación Ácido Cítrico/Nitratos metálicos.
$C_{NO}$	Concentración de NO a la entrada, mol L <sup>-1</sup> .
$C_{NO_2}$	Concentración de NO <sub>2</sub> a la entrada, mol L <sup>-1</sup> .
$C_{O_2}$	Concentración de O <sub>2</sub> a la entrada, mol L <sup>-1</sup> .
$D$	Dispersión metálica (Pd o Pt), %.
$D_{ext}$	Diámetro externo, mm
$D_{int}$	Diámetro interno, mm
$d$	Espaciado entre planos cristalinos.
$d_c$	Diámetro de cristal estimado por Scherrer, nm.
$d_p$	Diámetro de poro, m.
$e$	Espesor de la capa adsorbida, nm.
$E_a$	Energía de activación, J (mol K) <sup>-1</sup> .
$E_B$	Diferencia entre energía de ligadura.
$E_K$	Energía cinética de un fotoelectrón.
$F_{A_0}$	Caudal molar de NO a la entrada, mol h <sup>-1</sup> .
$F_{NH_3}^{sal}$	Caudal molar de NH <sub>3</sub> a la salida, mol s <sup>-1</sup> .
$F_{N_2}^{sal}$	Caudal molar de N <sub>2</sub> a la salida, mol s <sup>-1</sup> .

$F_{N_2O}^{sal}$	Caudal molar de $N_2O$ a la salida, mol $s^{-1}$ .
$F_{NO}^{ent}$	Caudal molar de $NO$ a la entrada, mol $s^{-1}$ , también descrito como $F_{NO}^{in}$ .
$F_{NO}^{sal}$	Caudal molar de $NO$ a la salida, mol $s^{-1}$ , también descrito como $F_{NO}^{out}$ .
$F_{NOx}^{sal}$	Caudal molar de $NO_x$ a la salida, mol $s^{-1}$ , también descrito como $F_{NO}^{out}$ .
$F_{NO_2}^{sal}$	Caudal molar de $NO_2$ a la salida, mol $s^{-1}$ .
$h\nu$	Energía del haz de Rayos X.
$I_o$	Intensidad de longitud de onda en UV-vis-NIR.
$I_a$	Cantidad absorbida de la radiación incidente en UV-vis-NIR.
$I_t$	Cantidad transmitida de la radiación incidente en UV-vis-NIR.
$K$	Factor de forma.
$k_1$	Constante de velocidad de reacción de la reacción directa.
$k_{-1}$	Constante de velocidad de reacción de la reacción inversa.
$m$	Masa de muestra sólida, kg.
$M_m$	Masa molecular del metal, g $mol^{-1}$ .
$N_A$	Número de Avogrado.
$N_S$	Número de átomos por superficie de catalizador.
$N_{TOT}$	Número de átomos metálicos por gramo de catalizador, átomos $mol^{-1}$ .
$NSC$	$NO_x$ Storage Capacity, Capacidad de Almacenamiento de $NO_x$ , Ec. 2.11, %
$L$	Longitud, mm.
$P$	Presión, Pa.
$P_o$	Presión de saturación, Pa.
$Q$	Caudal volumétrico, L $h^{-1}$ .
$R$	Constante de gases ideales.

---

$-r_{NO}$	Velocidad de reacción del reactivo NO, $\mu\text{mol min}^{-1} \text{m}^{-2}$ .
$\bar{R}_{NO}$	Velocidad de reacción de oxidación de NO, $\mu\text{mol (min g)}^{-1}$ .
$r_A$	Radio catión A de la perovskita.
$r_B$	Radio catión B de la perovskita.
$r_O$	Radio iónico del oxígeno.
$r_p$	Radio de poro, nm.
$S_{BET}$	Superficie BET, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .
$S_{N_2}$	Selectividad de conversión de NO hacia $N_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.12, %.
$S_{N_2O}$	Selectividad de conversión de NO hacia $N_2O$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.21, %.
$S_{NO_2}$	Selectividad de conversión de NO hacia $NO_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.20, %.
SSA	Specific Surface Area, area superficial específica, $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ .
$t$	Factor de tolerancia Goldschmidt de la perovskita.
$T_{\text{calc.}}$	Temperatura de calcinación de la perovskita, $^{\circ}\text{C}$ .
$T$	Temperatura de reacción, $^{\circ}\text{C}$ .
$t_p$	Duración del periodo pobre (almacenamiento), min.
$t_R$	Duración del periodo rico (reducción), min.
$\nu$	Frecuencia de luz incidente, Hz.
$V$	Volumen de lecho catalítico, $\text{cm}^3$ .
$V_{\text{ads}}$	Volumen de adsorbato adsorbido por unidad de masa de sólido, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .
$V_m$	Volumen de adsorbato requerido para formar una monocapa, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .
$V_{\text{mol}}$	Volumen molar del adsorbato, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ .
$V_p$	Volumen de poros de la partícula, $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .
$W$	Masa de catalizador, g.
$W_{\text{LSCO}}$	Masa de perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ , g.

---



$x$	Grado de sustitución de lantano por estroncio o bario.
$X$	Relación del número de átomos de gas adsorbidos por átomo de metal accesible
$X_A$	Conversión del reactivo A, %.
$X_{\text{NH}_3}$	Conversión de reducción de $\text{NH}_3$ , Ec. 2.19, %.
$X_{\text{NO}}$	Conversión de reducción de NO, Ec. 2.18, %.
$X_{\text{NO}_x\text{R}}$	Conversión de reducción de $\text{NO}_x$ , Ec. 2.12, %.
$X_{\text{NO-to-NO}_2}$	Conversión de NO a $\text{NO}_2$ , Ec. 2.10, %.
$\bar{X}_{\text{NO-to-NO}_2}$	Conversión media de NO a $\text{NO}_2$ normalizada por gramo de catalizador o perovskita, Ec. 4.1 ó 4.2, $(\text{g}_{\text{cat.}})^{-1}$ o $(\text{g}_{\text{LSCO}})^{-1}$
$Y_{\text{NH}_3}$	Producción de $\text{NH}_3$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.15, %.
$Y_{\text{N}_2}$	Producción de $\text{N}_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.17, %.
$Y_{\text{N}_2\text{O}}$	Producción de $\text{N}_2\text{O}$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.16, %.
$Y_{\text{NO}_2}$	Producción de $\text{NO}_2$ a la salida de los sistemas NSR y NSR-SCR, Ec. 2.14, %.

### SÍMBOLOS GRIEGOS

$\beta$	Anchura del pico de difracción a altura media corregida.
$\Delta H^0$	Entalpía de reacción, $\text{kJ mol}^{-1}$ .
$\theta$	Angulo, °.
$\lambda$	Longitud de onda, nm.
$\sigma$	Ángulo de contacto de la fase condensada y las paredes del sólido.
$\phi$	Función de trabajo del espectrofotómetro.
$\psi$	Tensión superficial del adsorbato.

**ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS**

ABO <sub>3</sub>	Estructura tipo perovskita.
ASC	Ammonia Slip Catalyst, Catalizador para amoniaco deslizado.
BE	Binding energy.
BET	Brunauer, Emmett y Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
CEM	Controlled Evaporator and Mixer, Controlador, Evaporador y Mezclador.
CHA	Chabazite-type zeolite, zeolita tipo Chabazita.
CT	Charge Transfer, Transferencia de carga.
DRS UV-vis-NIR	Ultraviolet Visible Near InfraRed Diffuse Reflectance Spectroscopy, Espectroscopía de Reflectancia Difusa de Ultravioleta Visible del Infrarrojo cercano.
DTGA	Derivative of thermogravimetric analysis, Derivada del análisis termogravimétrico.
DOC	Diesel Oxidation Catalyst, Catalizador de Oxidación Diésel
DPF	Diesel Particulate Filter, Filtro de Partículas.
DFT	Density Functional Theory, Teoría del Funcional de la Densidad.
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Energía Dispersiva de Rayos X.
ETEM	Enviromental Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Transmisión Ambiental.
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.
GC	Gas Chromatography, Cromatografía de Gases.
GHSV	Gas Hourly Space Velocity, Velocidad espacial, h <sup>-1</sup> .
HC	Hidrocarburos.
ICDD	International Centre for Diffraction Data, Centro

	Internacional para Datos de Difracción.
ICP–AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy, Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción.
IE	Ion Exchange, Intercambio iónico.
IR	Infrared, Infrarrojo.
IRCELYON	Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, Unión Internacional de Química Pura y Aplicada.
LBCO	Perovskita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_3$ .
LSCP(y)O	Perovskita tipo $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3$ dopada con paladio, donde y representa la fracción molar de Pd en sustitución de Co.
LMO	Perovskita tipo $\text{LaMnO}_3$ .
LNT	Lean $\text{NO}_x$ trap, trampa de $\text{NO}_x$ en mezcla pobre.
LSCO	Perovskita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ .
LSMO	Perovskita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ .
MP	Materia Particulada.
M	Metal.
MS	Mass spectroscopy, Espectroscopía de Masas.
NSR	$\text{NO}_x$ Storage and Reduction, Almacenamiento y reducción de $\text{NO}_x$ .
NSR–SCR	Sistema de tratamiento de $\text{NO}_x$ combinado en serie, formado por un catalizador NSR seguido de un catalizador SCR.
OBD	On Board Diagnostic, Diagnóstico a bordo.
OSC	Oxygen Storage Capacity, Capacidad de Almacenamiento de Oxígeno.
PDF	Powder Diffraction File, Archivo de Difracción del Polvo.
PLC	Programmable Logic Controller, Controlador Lógico Programable.

QMS	Quadrupole Mass Spectrometry, Espectrometría de Masas de cuadropolo.
RSM	Response Surface Methodology, Metodología de Superficie de Respuesta.
WGS	Reverse Water Gas Shift reaction, reacción de desplazamiento de gas de agua inversa.
SBA	Santa Barbara Amorphous, Santa Bárbara Amorfa
SCADA	Supervisory Control and Data Acquisition, Control de Supervisión y Adquisición de Datos
SCR	Selective Catalitic Reduction, Reducción Catalítica y Selectiva.
SEM	Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido.
SGIKER	Servicios Generales de Análisis.
SSIE	Solid State Ion Exchange, Intercambio iónico en estado sólido.
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido y Transmisión.
TCD	Thermal Conductivity Detector, Detector de Conductividad Térmica.
TEM	Transmission Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Transmisión.
TGA	Thermogravimetric analysis, Análisis termogravimetrico.
TPD	Temperature Programmed Desorption, Desorción a Temperatura Programada.
TPR	Temperature Programmed Reduction, Reducción a Temperatura Programada.
TQSA	Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental
TWC	Three-Way Catalyst, Catalizador de Tres Vías.
UE	Union Europea, European Union.
UPV/EHU	Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea

VOC	Volatile Organic Compound, Compuesto Orgánico Volatil.
WI	Wet Impregnation, Impregnación húmeda.
WGS	Water Gas Shift reaction, reacción de desplazamiento de gas de agua.
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X.
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de Rayos X.

## **Capítulo 9**

---

### **BIBLIOGRAFÍA**



## 9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.G. Derwent, "The long range transport of ozone within Europe and its control", *Environ. Pollut.* 63 (1990) 299-318.
- [2] P.S. Monks, C. Granier, S. Fuzzi, A. Stohl, M.L. Williams, H. Akimoto, M. Amann, A. Baklanov, U. Baltensperger, I. Bey, N. Blake, R.S. Blake, K. Carslaw, O.R. Cooper, F. Dentener, D. Fowler, E. Fragkou, G.J. Frost, S. Generoso, P. Ginoux, V. Grewe, A. Guenther, H.C. Hansson, S. Henne, J. Hjorth, A. Hofzumahaus, H. Huntrieser, I.S.A. Isaksen, M.E. Jenkin, J. Kaiser, M. Kanakidou, Z. Klimont, M. Kulmala, P. Laj, M.G. Lawrence, J.D. Lee, C. Liousse, M. Maione, G. McFiggans, A. Metzger, A. Mieville, N. Moussiopoulos, J.J. Orlando, C.D. O'Dowd, P.I. Palmer, D.D. Parrish, A. Petzold, U. Platt, U. Pöschl, A.S.H. Prévôt, C.E. Reeves, S. Reimann, Y. Rudich, K. Sellegri, R. Steinbrecher, D. Simpson, H. ten Brink, J. Theloke, G.R. van der Werf, R. Vautard, V. Vestreng, C. Vlachokostas, R. von Glasow, "Atmospheric composition change – global and regional air quality", *Atm. Environ.* 43 (2009) 5268-5350.
- [3] <https://www.epa.gov/acidrain>. acceso verificado:02-06-2019.
- [4] V.I. Pârvolescu, P. Grange, B. Delmon, "Catalytic removal of NO", *Catal. Today.* 46 (1998) 233-316.
- [5] L.J. Folinsbee, "Human health effects of air pollution", *Environ. Health Perspect.* 100 (1993) 45-56.
- [6] S.V. Krupa, R.N. Kickert, "The Greenhouse effect: Impacts of ultraviolet-B (UV-B) radiation, carbon dioxide (CO<sub>2</sub>), and ozone (O<sub>3</sub>) on vegetation", *Environ. Pollut.* 61 (1989) 263-393.
- [7] G. Mazzearella, F. Ferraraccio, M.V. Prati, S. Annunziata, A. Bianco, A. Mezzogiorno, G. Liguori, I. Angelillo, M. Cazzola, "Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: an in vitro study", *Respiratory medicine JID* - 8908438.
- [8] M. Twigg, "Catalytic control of emissions from cars, Platinum Metals Review - PLATIN MET REV. 163 (2011) 33-41.



- [9] T. Johnson, " Review of diesel emissions and control", *Int. J. Engine Res.* 10 (2009) 275-285.
- [10] <https://www.dieselnet.com/standards/eu/ld.php#stds>. acceso verificado: 4-4-2019.
- [11] W.S. Epling, "Diesel Oxidation Catalysts AU - Russell, April", *Catal. Rev.* 53 (2011) 337-423.
- [12] M.V. Twigg, "Progress and future challenges in controlling automotive exhaust gas emissions", *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 2-15.
- [13] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst", *Catal. Today.* 27 (1996) 63-69.
- [14] W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, J.E. Parks, "Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO<sub>x</sub> Storage/Reduction Catalysts", *Catal. Rev.* 46 (2004) 163-245.
- [15] P. Granger, V.I. Parvulescu, "Catalytic NO<sub>x</sub> Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies", *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155-3207.
- [16] B. Pereda-Ayo, D. Divakar, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, "Influence of platinum and barium precursors on the NSR behavior of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monoliths for lean-burn engines", *Catal. Today.* 147, Supplement (2009) S244-S249.
- [17] B. Pereda-Ayo, R. López-Fonseca, J.R. González-Velasco, "Influence of the preparation procedure of NSR monolithic catalysts on the Pt-Ba dispersion and distribution", *Appl. Catal. A: General.* 363 (2009) 73-80.
- [18] J. González-Velasco, B. Pereda-Ayo, D.L. Torre, M. Urrutxua, R. López-Fonseca, "Coupled NSR-SCR Systems for NO<sub>x</sub> Removal in Light-Duty Vehicles", *ChemCatChem.* 10 (2018) 2928.

- [19] G. Qi, R.T. Yang, "Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts", *Appl. Catal. A: General*. 287 (2005) 25-33.
- [20] L. Li, N. Guan, "HC-SCR reaction pathways on ion exchanged ZSM-5 catalysts", *Microporous and Mesoporous Mater.* 117 (2009) 450-457.
- [21] U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, M. Moliner, J.R. González-Velasco, A. Corma, "Cu-zeolite catalysts for NO<sub>x</sub> removal by selective catalytic reduction with NH<sub>3</sub> and coupled to NO storage/reduction monolith in diesel engine exhaust aftertreatment systems", *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 419-427.
- [22] E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada, "NO<sub>x</sub> abatement for lean-burn engines under lean-rich atmosphere over mixed NSR-SCR catalysts: Influences of the addition of a SCR catalyst and of the operational conditions", *Appl. Catal. A: General*. 365 (2009) 187-193.
- [23] A. Corma, V. Fornes, E. Palomares, "Selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> on Cu-beta zeolites", *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 233-242.
- [24] L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, P. Forzatti, "Transient kinetic study of the SCR-DeNO<sub>x</sub> reaction", *Catal. Today*. 45 (1998) 85-92.
- [25] N. Wilken, K. Wijayanti, K. Kamasamudram, N.W. Currier, R. Vedaiyan, A. Yezerets, L. Olsson, "Mechanistic investigation of hydrothermal aging of Cu-Beta for ammonia SCR", *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 58-66.
- [26] J. Hun Kwak, H. Zhu, H Lee Jong, C. Peden, J. Szanyi, "Two different cationic positions in Cu-SSZ-13?", *Chem. Commun.* 48 (2012) 4758-60.
- [27] M. Koebel, M. Elsener, T. Marti, "NO<sub>x</sub>-Reduction in Diesel Exhaust Gas with Urea and Selective Catalytic Reduction", *Combustion Sci. Technol.* 121 (1996) 85-102.
- [28] G. Cavataio, J. Girard, J. Eli Patterson, C. Montreuil, Y. Cheng, C. Lambert K., "Laboratory Testing of Urea-SCR Formulations to Meet Tier 2 Bin 5 Emissions", *SAE Technical Papers*. 2007-01-1575 (2007).

- [29] California Air Resources Board, "Technology assessment: Lower NO<sub>x</sub> heavy-duty diesel engines", [http://www.arb.ca.gov/msprog/tech/techreport/diesel\\_tech\\_report.pdf](http://www.arb.ca.gov/msprog/tech/techreport/diesel_tech_report.pdf). 2 February 2019 (2015).
- [30] C. Morgan, "40 Years of Cleaner Air: The Evolution of the Autocatalyst", *Johnson Matthey Technol. Rev.* 58 (2014) 217-220.
- [31] Y. Kinugasa, K. Igarashi, T. Itou, N. Suzuki, T. Yaegashi, T. Tanaka, "Device for purifying exhaust gas from engine", US Patent 5964088 (12-10-1999).
- [32] Y. Kinugasa, K. Igarashi, T. Itou, N. Suzuki, T. Yaegashi, T. Tanaka, "Device for purifying exhaust gas from engine", US Patent 5782087 (21-7-1998).
- [33] H.S. Gandhi, J.V. Cavatalo, R.H. Hammerle, Y. Chen, "Catalyst system for NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>", US Patent Appl. 0076565 (22-04-2004).
- [34] H.S. Gandhi, J.V. Cavataio, R.H. Hammerle, Y. Cheng, "Catalyst system for NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>", US Patent 7332135 (19-12-2008).
- [35] K. Sakurai, S. Miyashita, Y. Katumata, "Catalyst system for NO<sub>x</sub> and NH<sub>3</sub>". Appl. 0214417 (08-09-2011).
- [36] K. Sakurai, "Exhaust purifying system for internal combustion engine", US Patent. Appl. 0138783 A1 (16-06-2011).
- [37] J. Guenther, B. Konrad, B. Krutzsch, A. Nolte, D. Voigtlaender, M. Weibel, G. Wenninger, "Exhaust gas purification process and apparatus with internal generation of ammonia for reducing nitrogen oxide", US Patent 6338244 B1 (15-01-2002).
- [38] T. Nakatsuji, M. Matsubara, J. Rouistenmäki, N. Sato, H. Ohno, "A NO<sub>x</sub> reduction system using ammonia-storage selective catalytic reduction in rich/lean excursions", *Appl. Catal. B: Environ.* 77 (2007) 190-201.
- [39] G. Koltsakis, O. Haralampous, I.Z. Koutoufaris, "Applications of Multi-layer Catalyst Modeling in deNO<sub>x</sub> and DPF Systems", 2010.
- [40] E.C. Corbos, M. Haneda, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, H. Hamada, "Cooperative effect of Pt-Rh/Ba/Al and CuZSM-5 catalysts for NO<sub>x</sub>

- reduction during periodic lean-rich atmosphere", *Catal. Commun.* 10 (2008) 137-141.
- [41] J. Wang, Y. Ji, Z. He, M. Crocker, M. Dearth, R.W. McCabe, "A non-NH<sub>3</sub> pathway for NO<sub>x</sub> conversion in coupled LNT-SCR systems", *Appl. Catal. B: Environ.* 111-112 (2012) 562-570.
- [42] U. De La Torre, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, "Cu-zeolite NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for NO<sub>x</sub> removal in the combined NSR-SCR technology", *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 10-17.
- [43] L. Xu, R.W. McCabe, "LNT+in situ SCR catalyst system for diesel emissions control", *Catal. Today.* 184 (2012) 83-94.
- [44] J. Theis R., J. Ura, R. McCabe, "The Effects of Sulfur Poisoning and Desulfation Temperature on the NO<sub>x</sub> Conversion of LNT+SCR Systems for Diesel Applications", *SAE technical papers*, 2010-01-300 & *SAE Int. J. Fuels Lubr.* 3. 3 (2010) 1-15.
- [45] H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, "Synergic effect of Pd/γ-alumina and Cu/ZSM-5 on the performance of NO<sub>x</sub> storage reduction catalyst", *Top. Catal.* 42 (2007) 215-219.
- [46] I. Nova, E. Tronconi, "Urea-SCR Technology for DeNO<sub>x</sub> After Treatment of Diesel Exhausts", 2014.
- [47] P. Granger, "Challenges and breakthrough in post-combustion catalysis: How to match future stringent regulations?", *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017).
- [48] A. Srinivasacharya Ayodhya, K. Gottekere Narayanappa, "An overview of after-treatment systems for diesel engines", *Environ. Sci. Pollut. R.* 25 (2018).
- [49] R. Burch, M.D. Coleman, "An investigation of the NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> reaction on noble-metal catalysts at low temperatures under lean-burn conditions", *Appl. Catal. B Environ.* 23 (1999) 115-121.
- [50] C.N. Costa, P. Savva, C. Andronikou, P.S. Lambrou, K. Polychronopoulou, V. Belessi, V. Stathopoulos, P.J. Pomonis, A. Efstathiou, "An investigation of the NO/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (Lean De-NO<sub>x</sub>) reaction on a highly

- active and selective Pt/La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.1</sub>FeO<sub>3</sub> catalyst at low temperatures", *J. Catal.* 209 (2002) 456-471.
- [51] C.N. Costa, A.M. Efstathiou, "Low-temperature H<sub>2</sub>-SCR of NO on a novel Pt/MgO-CeO<sub>2</sub> catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 240-252.
- [52] M. Machida, T. Watanabe, "Effect of Na-addition on catalytic activity of Pt-ZSM-5 for low-temperature NO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reactions", *Appl. Catal. B: Environ.* 52 (2004) 281-286.
- [53] J. Li, G. Wu, N. Guan, L. Li, "NO selective reduction by hydrogen over bimetallic Pd-Ir/TiO<sub>2</sub> catalyst", *Catal. Commun.* 24 (2012) 38-43.
- [54] G. Centi, S. Perathoner, "Performances of SO<sub>x</sub> traps derived from Cu/Al hydrotalcite for the protection of NO<sub>x</sub> traps from the deactivation by sulphur", *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 172-178.
- [55] Gao, Zhu, Wang, J. Tu, Lin, Y. Torimoto, M. Sadakata, Li, "Reduction Features of NO over a Potassium-Doped C12A7-O<sup>-</sup> Catalyst", *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 11854-11862.
- [56] M. Machida, "NO<sub>x</sub>-Sorbing Metal Oxides, MnO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub>. Oxidative NO Adsorption and NO<sub>x</sub>-H<sub>2</sub> Reaction", *Catalysis Surveys from Japan.* 5 (2002) 91-102.
- [57] Y. Zhang, R. You, D. Liu, C. Liu, X. Li, Y. Tian, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Huang, Y. Zha, M. Meng, "Carbonates-based noble metal-free lean NO<sub>x</sub> trap catalysts MO<sub>x</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/K<sub>2</sub>Ti<sub>8</sub>O<sub>17</sub> (M = Ce, Fe, Cu, Co) with superior catalytic performance", *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015).
- [58] R. Del Toro, P. Hernández, Y. Díaz, J.L. Brito, "Synthesis of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub> perovskites nanocrystals by Pechini sol-gel method", *Mater. Lett.* 107 (2013) 231-234.
- [59] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, "Perovskite Oxides: Preparation, Characterizations, and Applications in Heterogeneous Catalysis", *ACS Catal.* 4 (2014) 2917-2940.
- [60] F.S. Oliveira, P.M. Pimentel, R.M.P.B. Oliveira, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, "Effect of lanthanum replacement by strontium in lanthanum nickelate

- crystals synthesized using gelatin as organic precursor", *Mater. Lett.* 64 (2010) 2700-2703.
- [61] S. Royer, D. Duprez, F. Can, X. Courtois, C. Batiot-Dupeyrat, S. Laassiri, H. Alamdari, "Perovskites as Substitutes of Noble Metals for Heterogeneous Catalysis: Dream or Reality", *Chem. Rev.* 114 (2014) 10292-10368.
- [62] G. Parravano, "Catalytic Activity of Lanthanum and Strontium Manganite", *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) 1497-1498.
- [63] H. Zhu, P. Zhang, S. Dai, "Recent Advances of Lanthanum-Based Perovskite Oxides for Catalysis", *ACS Catal.* 5 (2015) 6370-6385.
- [64] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, "Defect chemistry and catalysis in oxidation and reduction over perovskite-type oxides", *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 272 (1976) 3-21.
- [65] S.S. Bhella, L.M. Kuti, Q. Li, V. Thangadurai, "Electrical transport properties of In-doped  $Ce_{1-x}In_xO_{2-A}$  ( $x = 0.1; 0.2$ )", *Dalton Trans.* (2009) 9520-9528.
- [66] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, F. Schrey, "Studies of some supported perovskite oxidation catalysts", *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 1345-1352.
- [67] P.K. Gallagher, D.W. Johnson, E.M. Vogel, F. Schrey, "Effects of the Pt content of  $La_{0.7}Pb_{0.3}MnO_3$  on its catalytic activity for the oxidation of CO in the presence of  $SO_2$ ", *Mater. Res. Bull.* 10 (1975) 623-627.
- [68] L. Wachowski, "Influence of the method of preparation on the porous structure of perovskite oxides", *Surf. Coat. Tech.* 29 (1986) 303-311.
- [69] M.S.G. Baythoun, F.R. Sale, "Production of strontium-substituted lanthanum manganite perovskite powder by the amorphous citrate process", *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 2757-2769.
- [70] H. Taguchi, S. Yamada, M. Nagao, Y. Ichikawa, K. Tabata, "Surface characterization of  $LaCoO_3$  synthesized using citric acid", *Mar. Pollut. Bull.* 37 (2002) 69-76.

- [71] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascón, "Structure and Reactivity of Perovskite-Type Oxides", *Adv. Catal.* 36 (1989) 237-328.
- [72] K.J. Rao, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, P.A. Ramakrishnan, "Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves", *Chem. Mater.* 11 (1999) 882-895.
- [73] L.A. Isupova, G.M. Alikina, S.V. Tsybulya, N.N. Boldyreva, G.N. Kryukova, I.S. Yakovleva, V.P. Isupov, V.A. Sadykov, "Real structure and catalytic activity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites", *Int. J. Inorg. Mat.* 3 (2001) 559-562.
- [74] J. Zhu, D. Xiao, J. Li, X. Xie, X. Yang, Y. Wu, "Recycle—new possible mechanism of NO decomposition over perovskite(-like) oxides", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 233 (2005) 29-34.
- [75] J. Zhu, X. Yang, X. Xu, K. Wei, "Active Site Structure of NO Decomposition on Perovskite(-like) Oxides: An Investigation from Experiment and Density Functional Theory", *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 1487-1490.
- [76] J. Zhu, Z. Zhao, D. Xiao, J. Li, X. Yang, Y. Wu, "Study of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  ( $x=0.0, 0.5, 1.0$ ) catalysts for NO+CO reaction from the measurements of  $\text{O}_2$ -TPD,  $\text{H}_2$ -TPR and cyclic voltammetry", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 238 (2005) 35-40.
- [77] Y. Wang, X. Cui, Y. Li, Z. Shu, H. Chen, J. Shi, "A simple co-nanocasting method to synthesize high surface area mesoporous  $\text{LaCoO}_3$  oxides for CO and NO oxidations", *Microporous and Mesoporous Materials.* 176 (2013) 8-15.
- [78] S.V. Nguyen, V. Szabo, D. Trong On, S. Kaliaguine, "Mesoporous silica supported  $\text{LaCoO}_3$  perovskites as catalysts for methane oxidation", *Microporous and Mesoporous Materials.* 54 (2002) 51-61.
- [79] H. Wang, J. Liu, Z. Zhao, Y. Wei, C. Xu, "Comparative study of nanometric Co-, Mn- and Fe-based perovskite-type complex oxide catalysts for the simultaneous elimination of soot and  $\text{NO}_x$  from diesel engine exhaust", *Catal. Today.* 184 (2012) 288-300.

- [80] E.V. Makshina, N.S. Nesterenko, S. Siffert, E.A. Zhilinskaya, A. Aboukais, B.V. Romanovsky, "Methanol oxidation on LaCo mixed oxide supported onto MCM-41 molecular sieve", *Catal. Today*. 131 (2008) 427-430.
- [81] M. Alifanti, N. Blangenois, M. Florea, B. Delmon, "Supported Co-based perovskites as catalysts for total oxidation of methane", *Appl. Catal. B Environ.* 280 (2005) 255-265.
- [82] M. Alifanti, M. Florea, V.I. Pârvulescu, "Ceria-based oxides as supports for LaCoO<sub>3</sub> perovskite; catalysts for total oxidation of VOC", *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 400-405.
- [83] J. Zhang, X. Weng, Z. Wu, Y. Liu, H. Wang, "Facile synthesis of highly active LaCoO<sub>3</sub>/MgO composite perovskite via simultaneous coprecipitation in supercritical water", *Appl. Catal. B: Environ.* 126 (2012) 231-238.
- [84] P. Ammendola, E. Cammisa, L. Lisi, G. Ruoppolo, "Thermochemical Stability of Alumina-Supported Rh-LaCoO<sub>3</sub> Catalysts for Tar Conversion", *Ind Eng Chem Res.* 51 (2012) 7475-7481.
- [85] S. Arnone, G. Busca, L. Lisi, F. Milella, G. Russo, M. Turco, "Catalytic combustion of methane over LaMnO<sub>3</sub> perovskite supported on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized alumina. A comparative study with Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spinel oxides", *Symposium (International) on Combustion*. 27 (1998) 2293-2299.
- [86] S. Cimino, M.P. Casaletto, L. Lisi, G. Russo, "Pd-LaMnO<sub>3</sub> as dual site catalysts for methane combustion", *Ind. Eng. Chem. Res.* 327 (2007) 238-246.
- [87] A. Tou, H. Einaga, Y. Teraoka, "Preparation of alumina-supported Pd and LaMnO<sub>3</sub> catalysts with the site-selective deposition and their catalytic activity for NO-CO reaction", *Catal. Today*. 201 (2013) 103-108.
- [88] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, C. Au, "In situ hydrothermally synthesized mesoporous LaCoO<sub>3</sub>/SBA-15 catalysts: High activity for the complete oxidation of toluene and ethyl acetate", *Appl. Catal. A: General*. 352 (2009) 43-49.



- [89] M.M. Nair, S. Kaliaguine, F. Kleitz, "Nanocast LaNiO<sub>3</sub> Perovskites as Precursors for the Preparation of Coke-Resistant Dry Reforming Catalysts", *ACS Catal.* 4 (2014) 3837-3846.
- [90] P. Xiao, J. Hong, T. Wang, X. Xu, Y. Yuan, J. Li, J. Zhu, "Oxidative Degradation of Organic Dyes Over Supported Perovskite Oxide LaFeO<sub>3</sub>/SBA-15 Under Ambient Conditions", *Catal. Lett.* 143 (2013) 887-894.
- [91] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.P. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "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", *Catal. Today.* 241, Part A (2015) 133-142.
- [92] S. Rousseau, S. Loridant, P. Delichere, A. Boreave, J.P. Deloume, P. Vernoux, "La<sub>(1-x)</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3</sub> perovskites prepared by sol-gel method: Characterization and relationships with catalytic properties for total oxidation of toluene", *Appl. Catal. B: Environ.* 88 (2009) 438-447.
- [93] G. Qi, W. Li, "Pt-free, LaMnO<sub>3</sub> based lean NO<sub>x</sub> trap catalysts", *Catal. Today.* 184 (2012) 72-77.
- [94] J. Chen, M. Shen, X. Wang, J. Wang, Y. Su, Z. Zhao, "Catalytic performance of NO oxidation over LaMeO<sub>3</sub> (Me=Mn, Fe, Co) perovskite prepared by the sol-gel method", *Catal. Commun.* 37 (2013) 105-108.
- [95] S.O. Choi, M. Penninger, C.H. Kim, W.F. Schneider, L.T. Thompson, "Experimental and Computational Investigation of Effect of Sr on NO Oxidation and Oxygen Exchange for La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> Perovskite Catalysts", *ACS Catal.* 3 (2013) 2719-2728.
- [96] X. Liu, Z. Chen, Y. Wen, R. Chen, B. Shan, "Surface stabilities and NO oxidation kinetics on hexagonal-phase LaCoO<sub>3</sub> facets: a first-principles study", *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 3687-3696.
- [97] C. Zhou, X. Liu, C. Wu, Y. Wen, Y. Xue, R. Chen, Z. Zhang, B. Shan, H. Yin, W.G. Wang, "NO oxidation catalysis on copper doped hexagonal phase LaCoO<sub>3</sub>: a combined experimental and theoretical study", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 5106-5112.

- [98] Y. Peng, W. Si, J. Li, J. Crittenden, J. Hao, "Experimental and DFT studies on Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  catalysts for  $\text{NO}_x$  storage and reduction", *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2478-2485.
- [99] J. Chen, M. Shen, X. Wang, G. Qi, J. Wang, W. Li, "The influence of nonstoichiometry on  $\text{LaMnO}_3$  perovskite for catalytic NO oxidation", *Appl. Catal. B Environ.* 134-135 (2013) 251-257.
- [100] J. Ye, Y. Yu, M. Meng, Z. Jiang, T. Ding, S. Zhang, Y. Huang, "Highly efficient  $\text{NO}_x$  purification in alternating lean/rich atmospheres over non-platinic mesoporous perovskite-based catalyst  $\text{K/LaCoO}_3$ ", *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1915-1918.
- [101] C.H. Kim, G. Qi, K. Dahlberg, W. Li, "Strontium-doped perovskites rival platinum catalysts for treating  $\text{NO}_x$  in simulated diesel exhaust", *Science.* 327 (2010) 1624-1627.
- [102] X.G. Li, Y.H. Dong, H. Xian, W.Y. Hernández, M. Meng, H.H. Zou, A.J. Ma, T.Y. Zhang, Z. Jiang, N. Tsubaki, P. Vernoux, "De- $\text{NO}_x$  in alternative lean/rich atmospheres on  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  perovskites", *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3351-3354.
- [103] X. Li, C. Chen, C. Liu, H. Xian, L. Guo, J. Lv, Z. Jiang, P. Vernoux, "Pd-Doped Perovskite: An Effective Catalyst for Removal of  $\text{NO}_x$  from Lean-Burn Exhausts with High Sulfur Resistance", *ACS Catal.* 3 (2013) 1071-1075.
- [104] A. Ma, S. Wang, C. Liu, H. Xian, Q. Ding, L. Guo, M. Meng, Y. Tan, N. Tsubaki, J. Zhang, L. Zheng, X. Li, "Effects of Fe dopants and residual carbonates on the catalytic activities of the perovskite-type  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$   $\text{NO}_x$  storage catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 146 (2014) 24-34.
- [105] C. Zhou, Z. Feng, Y. Zhang, L. Hu, R. Chen, B. Shan, H. Yin, W.G. Wang, A. Huang, "Enhanced catalytic activity for NO oxidation over Ba doped  $\text{LaCoO}_3$  catalyst", *RSC Adv.* 5 (2015) 28054-28059.
- [106] Y. Wen, C. Zhang, H. He, Y. Yu, Y. Teraoka, "Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$  perovskites", *Catal. Today.* 126 (2007) 400-405.

- [107] X. Wang, X. Qi, Z. Chen, L. Jiang, R. Wang, K. Wei, "Studies on SO<sub>2</sub> Tolerance and Regeneration over Perovskite-Type LaCo<sub>1-x</sub>Pt<sub>x</sub>O<sub>3</sub> in NO<sub>x</sub> Storage and Reduction", *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 13743-13751.
- [108] S. Zhong, Y. Sun, H. Xin, C. Yang, L. Chen, X. Li, "NO oxidation over Ni-Co perovskite catalysts", *Chem. Eng. J.* 275 (2015) 351-356.
- [109] Y. Dong, H. Xian, J. Lv, C. Liu, L. Guo, M. Meng, Y. Tan, N. Tsubaki, X. Li, "Influence of synthesis conditions on NO oxidation and NO<sub>x</sub> storage performances of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> perovskite-type catalyst in lean-burn atmospheres", *Mater. Chem. Phys.* 143 (2014) 578-586.
- [110] J. Wang, Y. Su, X. Wang, J. Chen, Z. Zhao, M. Shen, "The effect of partial substitution of Co in LaMnO<sub>3</sub> synthesized by sol-gel methods for NO oxidation", *Catal. Commun.* 25 (2012) 106-109.
- [111] V. Albaladejo-Fuentes, F. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, "BaTi<sub>0.8</sub>Cu<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts for NO Oxidation and NO<sub>x</sub> Storage: Effect of Synthesis Method", *Appl. Catal. A: General* 60 (2017) 220-224.
- [112] Q. Ding, H. Xian, Y. Tan, N. Tsubaki, X. Li, "Mesoporous SiO<sub>2</sub>-confined La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3</sub> perovskite nanoparticles: an efficient NO<sub>x</sub> adsorber for lean-burn exhausts", *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 1493-1496.
- [113] S. Du, S. Wang, Y. Guo, X. Lu, W. Tang, Y. Ding, X. Mao, P. Gao, "Rational design, synthesis and evaluation of ZnO nanorod array supported Pt:La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>MnO<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> traps", *Appl. Catal. B: Environ.* 236 (2018) 348-358.
- [114] H. Einaga, W. Yoshida, C. Lee, K. Kusaba, "Catalytic Properties of CeO<sub>2</sub>-Supported LaMnO<sub>3</sub> for NO Oxidation", *Catal. Lett.* 146 (2016) 2495-2503.
- [115] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, "Absorption/desorption of NO<sub>x</sub> process on perovskites: performances to remove NO<sub>x</sub> from a lean exhaust gas", *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 5-16.
- [116] S. Hodjati, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, "Absorption/desorption of NO<sub>x</sub> process on perovskites: impact of SO<sub>2</sub> on the storage capacity of

- BaSnO<sub>3</sub> and strategy to develop thioresistance", *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 247-257.
- [117] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, "Abatement of diesel exhaust pollutants: NO<sub>x</sub> adsorption on Co,Ba,K/CeO<sub>2</sub> catalysts", *J. Catal.* 220 (2003) 424-432.
- [118] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, "NO<sub>x</sub> trapping and soot combustion on BaCoO<sub>3-y</sub> perovskite: LRS and FTIR characterization", *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 13-21.
- [119] X. Li, M. Meng, P. Lin, Y. Fu, T. Hu, Y. Xie, J. Zhang, "A Study on the Properties and Mechanisms for NO<sub>x</sub>Storage Over Pt/BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *Top. Catal.* 22 (2003) 111-115.
- [120] H. Xian, X. Zhang, X. Li, H. Zou, M. Meng, Z. Zou, L. Guo, N. Tsubaki, "Effect of the calcination conditions on the NO<sub>x</sub> storage behavior of the perovskite BaFeO<sub>3-x</sub> catalysts", *Catal. Today.* 158 (2010) 215-219.
- [121] H. Xian, F. Li, X. Li, X. Zhang, M. Meng, T. Zhang, N. Tsubaki, "Influence of preparation conditions to structure property, NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> sorption behavior of the BaFeO<sub>3-x</sub> perovskite catalyst", *Fuel Process Technol.* 92 (2011) 1718-1724.
- [122] H. Xian, X. Zhang, X. Li, L. Li, H. Zou, M. Meng, Q. Li, Y. Tan, N. Tsubaki, "BaFeO<sub>3-x</sub> Perovskite: An Efficient NO<sub>x</sub> Absorber with a High Sulfur Tolerance", *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 11844-11852.
- [123] C. Ge, L. Li, H. Xian, H. Yan, M. Meng, X. Li, "Effects of Ti-doping on the NO<sub>x</sub> storage and the sulfur resistance of the BaFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3-y</sub> perovskite-type catalysts for lean-burn exhausts", *Fuel Process. Technol.* 120 (2014) 1-7.
- [124] V. Albaladejo-Fuentes, F.E. López-Suárez, M.S. Sánchez-Adsuar, M.J. Illán-Gómez, "BaTi<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites: The effect of copper content in the properties and in the NO<sub>x</sub> storage capacity", *Appl. Catal. A: General.* 488 (2014) 189-199.
- [125] A. Ueda, Y. Yamada, M. Katsuki, T. Kiyobayashi, Q. Xu, N. Kuriyama, "Perovskite catalyst (La, Ba)(Fe, Nb, Pd)O<sub>3</sub> applicable to NO<sub>x</sub> storage and reduction system", *Catal. Commun.* 11 (2009) 34-37.

- [126] Z. Li, M. Meng, Q. Li, Y. Xie, T. Hu, J. Zhang, "Fe-substituted nanometric  $\text{La}_{0.9}\text{K}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskite catalysts used for soot combustion,  $\text{NO}_x$  storage and simultaneous catalytic removal of soot and  $\text{NO}_x$ ", *Chem. Eng. J.* 164 (2010) 98-105.
- [127] F.E. López-Suárez, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.A. Anderson, " $\text{NO}_x$  storage and reduction on a  $\text{SrTiCuO}_3$  perovskite catalyst studied by operando DRIFTS", *Appl. Catal. B: Environ.* 104 (2011) 261-267.
- [128] Y. Peng, W. Si, J. Luo, W. Su, H. Chang, J. Li, J. Hao, J. Crittenden, "Surface tuning of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$  perovskite catalysts by acetic acid for  $\text{NO}_x$  storage and reduction", *Environ. Sci. Technol.* 50 (2016) 6442-6448.
- [129] Z. Say, M. Dogac, E.I. Vovk, Y.E. Kalay, C.H. Kim, W. Li, E. Ozensoy, "Palladium doped perovskite-based NO oxidation catalysts: The role of Pd and B-sites for  $\text{NO}_x$  adsorption behavior via in-situ spectroscopy", *Appl. Catal. B: Environ.* 154-155 (2014) 51-61.
- [130] D. Zhao, Z. Gao, H. Xian, L. Xing, Y. Yang, Y. Tian, T. Ding, Z. Jiang, J. Zhang, L. Zheng, X. Li, "Addition of Pd on  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  Perovskite To Enhance Catalytic Removal of  $\text{NO}_x$ ", *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 521-531.
- [131] X. He, M. Meng, J. He, Z. Zou, X. Li, Z. Li, Z. Jiang, "A potential substitution of noble metal Pt by perovskite  $\text{LaCoO}_3$  in  $\text{ZrTiO}_4$  supported lean-burn  $\text{NO}_x$  trap catalysts", *Catal. Commun.* 12 (2010) 165-168.
- [132] R. You, Y. Zhang, D. Liu, M. Meng, L. Zheng, J. Zhang, T. Hu, "YCeZrO Ternary Oxide Solid Solution Supported Nonplatinic Lean-Burn  $\text{NO}_x$  Trap Catalysts Using  $\text{LaCoO}_3$  Perovskite as Active Phase", *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 25403-25420.
- [133] R. You, Y. Zhang, D. Liu, M. Meng, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Huang, "A series of ceria supported lean-burn  $\text{NO}_x$  trap catalysts  $\text{LaCoO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{CeO}_2$  using perovskite as active component", *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 357-367.
- [134] W. Wen, X. Wang, S. Jin, R. Wang, " $\text{LaCoO}_3$  perovskite in  $\text{Pt}/\text{LaCoO}_3/\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  for the improvement of  $\text{NO}_x$  storage and reduction performances", *RSC Adv.* 6 (2016) 74046-74052.

- [135] M.H. Zahir, T. Suzuki, Y. Fujishiro, M. Awano, "Perovskites with cotton-like morphology consisting of nanoparticles and nanorods: Their synthesis by the combustion method and their NO<sub>x</sub> adsorption behavior", *Appl. Catal. A: General*. 361 (2009) 86-92.
- [136] V. Alcalde-Santiago, A. Davó-Quiñonero, I. Such-Basáñez, D. Lozano-Castelló, A. Bueno-López, "Macroporous carrier-free Sr-Ti catalyst for NO<sub>x</sub> storage and reduction", *Appl. Catal. B Environ.* 220 (2018) 524-532.
- [137] C. Constantinou, W. Li, G. Qi, W.S. Epling, "NO<sub>x</sub> storage and reduction over a perovskite-based lean NO<sub>x</sub> trap catalyst", *Appl. Catal. B Environ.* 134-135 (2013) 66-74.
- [138] R.Z. Yarbay-Şahin, H.E. Figen, S.Z. Baykara, "Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxides Prepared by the Sol-Gel Citrate Method", *Acta Physica Polonica Series a*. 121 (2012) 44-46.
- [139] J. Zhang, D. Tan, Q. Meng, X. Weng, Z. Wu, "Structural modification of LaCoO<sub>3</sub> perovskite for oxidation reactions: The synergistic effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> co-substitution on phase formation and catalytic performance", *Appl. Catal. B: Environ.* 172-173 (2015) 18-26.
- [140] P. Gallezot, "X-Ray techniques in catalysis, in: *Catalysis, science and technology*". Anderson, J.R., M. Boudart (Eds.), , Springer-Verlag, Berlin, 1984, pp. 221-221-273.
- [141] M. Faraldos, C. Goberna, "Técnicas de análisis y caracterización de materiales", Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2003.
- [142] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, "On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases", *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940) 1723-1732.
- [143] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319.
- [144] K. Kaneko, "Determination of pore size and pore size distribution: 1. Adsorbents and catalysts", *J. Membrane Sci.* 96 (1994) 59-89.

- [145] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373-380.
- [146] H. Spindler, "Dispersion of metals on catalyst supports", *Int. J. Chem. Eng.* 14 (1974) 725-736.
- [147] J.L. Lemaitre, P.G. Menon, F. Delannay, "The measurement of catalyst dispersion, in: *Characterization of Heterogeneous Catalysts*". Dekker (Ed.), , Delannay, Nueva York, 1984, pp. 299-365.
- [148] A.J. Martin, "Model for hydrogen chemisorption on transition metal surfaces", *Surf. Sci.* 74 (1978) 479-496.
- [149] J.M. Coronado, "Mass spectroscopy, in: *Physico-Chemical Analysis of Industrial Catalysts. A Practical Guide to Characterisation*". Lynch, J. (Ed.), , Technip, paris, 2003, pp. 4709-4714.
- [150] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, "Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems", *Catal. Today.* 7 (1990) 309-438.
- [151] N.W. Hurst, S.J. Gentry, A. Jones, B.D. McNicol, "Temperature Programmed Reduction", *Catal. Rev.* 24 (1982) 233-309.
- [152] H. Hattori, "Heterogeneous Basic Catalysis", *Chem. Rev.* 95 (1995) 537-558.
- [153] S. Jr, "Caracterización química de nanosuperficies. Introducción a la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)", Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Madrid, 2010.
- [154] M. Weyland, "Electron Tomography of Catalysts", *Top. Catal.* 21 (2002) 175-183.
- [155] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, "Principios de Análisis Instrumental", 5ª ed., McGraw Hill, 2000.
- [156] F. Frola, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, "Combined in situ FT-IR and TRM analysis of the NO<sub>x</sub> storage

- properties of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalysts", *Catal. Today*. 126 (2007) 81-89.
- [157] D.M. Fernandes, C.F. Scofield, A.A. Neto, M.J.B. Cardoso, F.M.Z. Zotin, "Thermal deactivation of Pt/Rh commercial automotive catalysts", *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 85-92.
- [158] R.J. Bell, G.J. Millar, J. Drennan, "Influence of synthesis route on the catalytic properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>", *Solid State Ionics*. 131 (2000) 211-220.
- [159] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C.T. Au, "Strontium-Doped Lanthanum Cobaltite and Manganite: Highly Active Catalysts for Toluene Complete Oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 8175-8183.
- [160] R. Hammami, S.B. Aïssa, H. Batis, "Effects of thermal treatment on physico-chemical and catalytic properties of lanthanum manganite LaMnO<sub>3+y</sub>", *Appl. Catal. A: General*. 353 (2009) 145-153.
- [161] Y. Li, L. Xue, L. Fan, Y. Yan, "The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO<sub>3</sub> powders", *J. Alloys Compounds*. 478 (2009) 493-497.
- [162] A. Mali, A. Ataie, "Structural characterization of nano-crystalline BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> powders synthesized by sol-gel combustion route", *Scr. Mater.* 53 (2005) 1065-1070.
- [163] F. Deganello, G. Marci, G. Deganello, "Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach", *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 439-450.
- [164] W.Y. Hernández, M.N. Tsampas, C. Zhao, A. Boreave, F. Bosselet, P. Vernoux, "La/Sr-based perovskites as soot oxidation catalysts for Gasoline Particulate Filters", *Catal. Today*. 258 (2015) 525-534.
- [165] J.L. Hueso, J.P. Holgado, R. Pereñíguez, V.M. Gonzalez-DelaCruz, A. Caballero, "Structural and chemical reactivity modifications of a cobalt perovskite induced by Sr-substitution. An in situ XAS study", *Mater. Chem. Phys.* 151 (2015) 29-33.



- [166] J. Niu, J. Deng, W. Liu, L. Zhang, G. Wang, H. Dai, H. He, X. Zi, "Nanosized perovskite-type oxides  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$  (M = Co, Mn; x = 0, 0.4) for the catalytic removal of ethylacetate", *Catal. Today* 126 (2007) 420-429.
- [167] S. Ponce, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, "Surface properties and catalytic performance in methane combustion of Sr-substituted lanthanum manganites", *Appl. Catal. B: Environ.* 24 (2000) 193-205.
- [168] X. Yang, L. Luo, H. Zhong, "Structure of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4+\lambda}$  (x=0.0–1.0) and their catalytic properties in the oxidation of CO and  $\text{C}_3\text{H}_8$ ", *Appl. Catal. A: General.* 272 (2004) 299-303.
- [169] S. Irusta, M.P. Pina, M. Menéndez, J. Santamaría, "Catalytic Combustion of Volatile Organic Compounds over La-Based Perovskites", *J. Catal.* 179 (1998) 400-412.
- [170] J.A. Villoria, M.C. Alvarez-Galvan, S.M. Al-Zahrani, P. Palmisano, S. Specchia, V. Specchia, J.L.G. Fierro, R.M. Navarro, "Oxidative reforming of diesel fuel over  $\text{LaCoO}_3$  perovskite derived catalysts: Influence of perovskite synthesis method on catalyst properties and performance", *Appl. Catal. B: Environ.* 105 (2011) 276-288.
- [171] Y. Lu, Q. Dai, X. Wang, "Catalytic combustion of chlorobenzene on modified  $\text{LaMnO}_3$  catalysts", *Catal. Commun.* 54 (2014) 114-117.
- [172] H. Najjar, J. Lamonier, O. Mentré, J. Giraudon, H. Batis, "Optimization of the combustion synthesis towards efficient  $\text{LaMnO}_{3+y}$  catalysts in methane oxidation", *Appl. Catal. B: Environ.* 106 (2011) 149-159.
- [173] J. Deng, L. Zhang, H. Dai, H. He, C.T. Au, "Hydrothermally fabricated single-crystalline strontium-substituted lanthanum manganite microcubes for the catalytic combustion of toluene", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 299 (2009) 60-67.
- [174] Y. Teraoka, M. Yoshimatsu, N. Yamazoe, T. Seiyama, "Oxygen-sorptive properties and defect structure of perovskite-type oxides", *Chem. Lett.* 13 (1984) 893-896.
- [175] N. Yamazoe, Y. Teraoka, T. Seiyama, "TPD and XPS study on thermal behavior of adsorbed oxygen in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ", *Chem. Lett.* 10 (1981) 1767-1770.

- [176] A. Eyssler, A. Winkler, O. Safonova, M. Nachtegaal, S.K. Matam, P. Hug, A. Weidenkaff, D. Ferri, "On the State of Pd in Perovskite-Type Oxidation Catalysts of Composition  $A(B,Pd)O_{3\pm\delta}$  ( $A = La, Y$ ;  $B = Mn, Fe, Co$ )", *Chem. Mater.* 24 (2012) 1864-1875.
- [177] H. Arandiyana, H. Dai, J. Deng, Y. Liu, B. Bai, Y. Wang, X. Li, S. Xie, J. Li, "Three-dimensionally ordered macroporous  $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$  with high surface areas: Active catalysts for the combustion of methane", *J. Catal.* 307 (2013) 327-339.
- [178] M. Imamura, N. Matsubayashi, H. Shimada, "Catalytically Active Oxygen Species in  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  Studied by XPS and XAFS Spectroscopy", *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 7348-7353.
- [179] J.L.G. Fierro, L.G. Tejuca, "Non-stoichiometric surface behaviour of  $LaMO_3$  oxides as evidenced by XPS", *Appl. Surf. Sci.* 27 (1987) 453-457.
- [180] S. Kaliaguine, A. Van Neste, V. Szabo, J.E. Gallot, M. Bassir, R. Muzychuk, "Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding: Part I. Preparation and characterization", *Appl. Catal. A: General.* 209 (2001) 345-358.
- [181] S. Maity, S.K. Ray, D. Bhattacharya, "Phase, morphology and core-level electron spectroscopy of nano-sized  $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$  powders prepared by solution combustion synthesis", *J. Phys. Chem. B.* 74 (2013) 315-321.
- [182] M.M. Natile, E. Ugel, C. Maccato, A. Glisenti, "LaCoO<sub>3</sub>: Effect of synthesis conditions on properties and reactivity", *Appl. Catal. B: Environ.* 72 (2007) 351-362.
- [183] V. Di Castro, G. Polzonetti, "XPS study of MnO oxidation", *J. Electron Spectrosc.* 48 (1989) 117-123.
- [184] A.J. Nelson, J.G. Reynolds, J.W. Roos, "Core-level satellites and outer core-level multiplet splitting in Mn model compounds", *J. Vac. Sci. Technol. Part A Vac. Surf. Films.* 18 (2000) 1072-1076.
- [185] P. Mars, D.W. van Krevelen, "Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts", *Chem. Eng. Sci.* 3 (1954) 41-59.

- [186] H. Idriss, M.A. Barteau, "Active sites on oxides: From single crystals to catalysts", *Adv. Catal.* 45 (2000) 261-331.
- [187] B. Białobok, J. Trawczyński, W. Miśta, M. Zawadzki, "Ethanol combustion over strontium- and cerium-doped  $\text{LaCoO}_3$  catalysts", *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 395-403.
- [188] W. Dow, T. Huang, "Yttria-Stabilized Zirconia Supported Copper Oxide Catalyst: II. Effect of Oxygen Vacancy of Support on Catalytic Activity for CO Oxidation", *J. Catal.* 160 (1996) 171-182.
- [189] M.S. Islam, M. Cherry, L.J. Winch, "Defect chemistry of  $\text{LaBO}_3$  (B = Al, Mn or Co) perovskite-type oxides. Relevance to catalytic and transport behaviour", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 479-482.
- [190] C. Chien, J. Shi, T. Huang, "Effect of Oxygen Vacancy on CO-NO<sub>2</sub> Reaction over Yttria-Stabilized Zirconia-Supported Copper Oxide Catalyst", *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1544-1551.
- [191] H. Over, "Surface Chemistry of Ruthenium Dioxide in Heterogeneous Catalysis and Electrocatalysis: From Fundamental to Applied Research", *Chem. Rev.* 112 (2012) 3356-3426.
- [192] S. Hodjati, K. Vaezzadeh, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, "NO<sub>x</sub> sorption-desorption study: application to diesel and lean-burn exhaust gas (selective NO<sub>x</sub> recirculation technique)", *Catal. Today.* 59 (2000) 323-334.
- [193] S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, "A comparison between Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 36 (2002) 145-160.
- [194] B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.J. Delgado, R. López-Fonseca, J.J. Calvino, S. Bernal, J.R. González-Velasco, "Tuning operational conditions for efficient NO<sub>x</sub> storage and reduction over a Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monolith catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 96 (2010) 329-337.
- [195] J.A. Onrubia, B. Pereda-Ayo, U. De-La-Torre, J.R. González-Velasco, "Key factors in Sr-doped  $\text{LaBO}_3$  (B=Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification", *Appl. Catal. B: Environ.* 213 (2017) 198-210.

- [196] C.A. Neyertz, E.D. Banús, E.E. Miró, C.A. Querini, "Potassium-promoted  $\text{Ce}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$  monolithic catalysts for diesel soot combustion", *Chem. Eng. J.* 248 (2014) 394-405.
- [197] S. Roy, A. Baiker, "NO<sub>x</sub> Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance", *Chem. Rev.* 109 (2009) 4054-4091.
- [198] F. Can, X. Courtois, S. Royer, G. Blanchard, S. Rousseau, D. Duprez, "An overview of the production and use of ammonia in NSR + SCR coupled system for NO<sub>x</sub> reduction from lean exhaust gas", *Catal. Today.* 197 (2012) 144-154.
- [199] X. Guo, M. Meng, F. Dai, Q. Li, Z. Zhang, Z. Jiang, S. Zhang, Y. Huang, "NO<sub>x</sub>-assisted soot combustion over dually substituted perovskite catalysts  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{Co}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_{3-\delta}$ ", *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 278-289.
- [200] Y. Brik, M. Kacimi, M. Ziyad, F. Bozon-Verduraz, "Titania-Supported Cobalt and Cobalt-Phosphorus Catalysts: Characterization and Performances in Ethane Oxidative Dehydrogenation", *J. Catal.* 202 (2001) 118-128.
- [201] L.G.A. van de Water, G.L. Bezemer, J.A. Bergwerff, M. Versluijs-Helder, B.M. Weckhuysen, K.P. de Jong, "Spatially resolved UV-vis microspectroscopy on the preparation of alumina-supported Co Fischer-Tropsch catalysts: Linking activity to Co distribution and speciation", *J. Catal.* 242 (2006) 287-298.
- [202] T. Das, S. Sengupta, G. Deo, "Effect of calcination temperature during the synthesis of Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used for the hydrogenation of CO<sub>2</sub>", *React. Kinet. Mech. Cat.* 110 (2013).
- [203] P. Ammendola, L. Lisi, B. Piriou, G. Ruoppolo, "Rh-perovskite catalysts for conversion of tar from biomass pyrolysis", *Chem. Eng. J.* 154 (2009) 361-368.
- [204] N. Mizuno, H. Fujii, H. Igarashi, M. Misono, "Formation of lanthanum cobalt oxide (LaCoO<sub>3</sub>) highly dispersed on zirconium dioxide", *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 7151-7158.

- [205] T. Zheng, J. He, W. Xia, H. Hochstadt, J. Yang, Y. Zhao, "Study of Pd supported on Y or Ln containing ZrO<sub>2</sub> as catalyst for the oxidation of hydrocarbons", *Catal. Commun.* 71 (2015) 51-55.
- [206] M. Uenishi, M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, "Redox behavior of palladium at start-up in the Perovskite-type LaFePdO<sub>x</sub> automotive catalysts showing a self-regenerative function", *Appl. Catal. B: Environ.* 57 (2005) 267-273.
- [207] I. Twagirashema, M. Engelmann-Pirez, M. Frere, L. Burylo, L. Gengembre, C. Dujardin, P. Granger, "An in situ study of the NO+H<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> reaction on Pd/LaCoO<sub>3</sub> based catalysts", *Catal. Today.* 119 (2007) 100-105.
- [208] A. Schön, J. Dacquin, P. Granger, C. Dujardin, "Non stoichiometric La<sub>1-y</sub>FeO<sub>3</sub> perovskite-based catalysts as alternative to commercial three-way-catalysts? – Impact of Cu and Rh doping", *Appl. Catal. B: Environ.* 223 (2018) 167-176.
- [209] J.P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, "Surface reconstruction of supported Pd on LaCoO<sub>3</sub>: Consequences on the catalytic properties in the decomposition of N<sub>2</sub>O", *J. Catal.* 253 (2008) 37-49.
- [210] J.P. Dacquin, C. Lancelot, C. Dujardin, P. Da Costa, G. Djega-Mariadassou, P. Beaunier, S. Kaliaguine, S. Vaudreuil, S. Royer, P. Granger, "Influence of preparation methods of LaCoO<sub>3</sub> on the catalytic performances in the decomposition of N<sub>2</sub>O", *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 596-604.
- [211] J.M. Giraudon, A. Elhachimi, F. Wyrwalski, S. Siffert, A. Aboukaïs, J.F. Lamonier, G. Leclercq, "Studies of the activation process over Pd perovskite-type oxides used for catalytic oxidation of toluene", *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 157-166.
- [212] R. Zhang, H. Alamdari, S. Kaliaguine, "Fe-based perovskites substituted by copper and palladium for NO+CO reaction", *J. Catal.* 242 (2006) 241-253.
- [213] D.Y. Yoon, Y.J. Kim, J.H. Lim, B.K. Cho, S.B. Hong, I. Nam, J.W. Choung, "Thermal stability of Pd-containing LaAlO<sub>3</sub> perovskite as a modern TWC", *J. Catal.* 330 (2015) 71-83.

- [214] C. Li, C. Wang, Y. Lin, "Pd-integrated lanthanum-transition metal perovskites for methanol partial oxidation", *Catal. Today*. 174 (2011) 135-140.
- [215] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, "Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control", *Nature*. 418 (2002) 164.
- [216] K. Zhou, H. Chen, Q. Tian, Z. Hao, D. Shen, X. Xu, "Pd-containing perovskite-type oxides used for three-way catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 189 (2002) 225-232.
- [217] G.C.M. Rodríguez, K. Kelm, S. Heikens, W. Grünert, B. Saruhan, "Pd-integrated perovskites for TWC applications: Synthesis, microstructure and N<sub>2</sub>O-selectivity", *Catal. Today*. 184 (2012) 184-191.
- [218] A. Bisht, P. Zhang, C. Shivakumara, S. Sharma, "Pt-Doped and Pt-Supported La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>: Comparative Activity of Pt<sup>4+</sup> and Pt<sup>0</sup> Toward the CO Poisoning Effect in Formic Acid and Methanol Electro-oxidation", *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 14126-14134.
- [219] N. Orlovskaya, D. Steinmetz, S. Yarmolenko, D. Pai, J. Sankar, J. Goodenough, "Detection of temperature- and stress-induced modifications of LaCoO<sub>3</sub> by micro-Raman spectroscopy", *Phys. Rev. B*. 72 (2005) 014122.
- [220] J.P. Morán-Lázaro, O. Blanco, V.M. Rodríguez-Betancourt, J. Reyes-Gómez, C.R. Michel, "Enhanced CO<sub>2</sub>-sensing response of nanostructured cobalt aluminate synthesized using a microwave-assisted colloidal method", *Sensors Actuators B: Chem.* 226 (2016) 518-524.
- [221] X. Zou, Z. Rui, H. Ji, "Core-Shell NiO@PdO Nanoparticles Supported on Alumina as an Advanced Catalyst for Methane Oxidation", *ACS Catal.* 7 (2017) 1615-1625.
- [222] J. Xu, L. Ouyang, W. Mao, X. Yang, X. Xu, J. Su, T. Zhuang, H. Li, Y. Han, "Operando and Kinetic Study of Low-Temperature, Lean-Burn Methane Combustion over a Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *ACS Catal.* 2 (2012) 261-269.

- [223] C. Liu, C. Zhang, S. Sun, K. Liu, S. Hao, J. Xu, Y. Zhu, Y. Li, "Effect of  $\text{WO}_x$  on Bifunctional Pd- $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts for the Selective Hydrogenolysis of Glucose to 1,2-Propanediol", *ACS Catal.* 5 (2015) 4612-4623.
- [224] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, "XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO", *J. Electron Spectrosc.* 104 (1999) 55-60.
- [225] K. Otto, L.P. Haack, J.E. deVries, "Identification of two types of oxidized palladium on  $\gamma$ -alumina by X-ray photoelectron spectroscopy", *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 1-12.
- [226] Y. Wu, C. Dujardin, C. Lancelot, J.P. Dacquin, V.I. Parvulescu, M. Cabié, C.R. Henry, T. Neisius, P. Granger, "Catalytic abatement of NO and  $\text{N}_2\text{O}$  from nitric acid plants: A novel approach using noble metal-modified perovskites", *J. Catal.* 328 (2015) 236-247.
- [227] Y. Lu, A. Eyssler, E.H. Otal, S.K. Matam, O. Brunko, A. Weidenkaff, D. Ferri, "Influence of the synthesis method on the structure of Pd-substituted perovskite catalysts for methane oxidation", *Catal. Today.* 208 (2013) 42-47.
- [228] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennelly, E.M. Waterman, "Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane", *Appl. Catal. A: General.* 81 (1992) 227-237.
- [229] Z. Boukha, J.L. Ayastuy, J.R. González-Velasco, M.A. Gutiérrez-Ortiz, "CO elimination processes over promoter-free hydroxyapatite supported palladium catalysts", *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 189-201.
- [230] S. Sartipi, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, "Pd-doped  $\text{LaCoO}_3$  regenerative catalyst for automotive emissions control", *Appl. Catal. B: Environ.* 83 (2008) 214-220.
- [231] P. Miquel, Y. Yamin, K. Lombaert, C. Dujardin, M. Trentesaux, L. Gengembre, P. Granger, "Pd characterization by XPS in perovskite catalysts for  $\text{NO}_x$  reduction: influence of thermal aging", *Surf. Interface Anal.* 42 (2010) 545-550.

- [232] L. Castoldi, L. Righini, R. Matarrese, L. Lietti, P. Forzatti, "Mechanistic aspects of the release and the reduction of NO<sub>x</sub> stored on Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *J. Catal.* 328 (2015) 270-279.
- [233] I. Nova, L. Lietti, L. Castoldi, E. Tronconi, P. Forzatti, "New insights in the NO<sub>x</sub> reduction mechanism with H<sub>2</sub> over Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts under near-isothermal conditions", *J. Catal.* 239 (2006) 244-254.
- [234] R. Büchel, S.E. Pratsinis, A. Baiker, "Influence of controlled spatial deposition of Pt and Pd in NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts on their efficiency", *Appl. Catal. B Environ.* 101 (2011) 682-689.
- [235] H. Ohtsuka, "The selective catalytic reduction of nitrogen oxides by methane on noble metal-loaded sulfated zirconia", *Appl. Catal. B: Environ.* 33 (2001) 325-333.
- [236] L. Cumarantunge, S.S. Mulla, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, "Ammonia is a hydrogen carrier in the regeneration of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> traps with H<sub>2</sub>", *J. Catal.* 246 (2007) 29-34.
- [237] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, "On board catalytic NO<sub>x</sub> control: Mechanistic aspects of the regeneration of Lean NO<sub>x</sub> Traps with H<sub>2</sub>", *Energy Environ. Sci.* 1 (2008) 236-247.
- [238] M. AL-Harbi, W.S. Epling, "The effects of regeneration-phase CO and/or H<sub>2</sub> amount on the performance of a NO<sub>x</sub> storage/reduction catalyst", *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 315-325.
- [239] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, "On the dynamic behavior of NO<sub>x</sub> storage/reduction Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Catal. Today.* 75 (2002) 431-437.
- [240] L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, R. Matarrese, P. Forzatti, F. Vindigni, S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, "Alkaline- and alkaline-earth oxides based Lean NO<sub>x</sub> Traps: Effect of the storage component on the catalytic reactivity", *Chem. Eng. J.* 161 (2010) 416-423.
- [241] S. Sun, L. Yang, G. Pang, S. Feng, "Surface properties of Mg doped LaCoO<sub>3</sub> particles with large surface areas and their enhanced catalytic activity for CO oxidation", *Appl. Catal. A: General.* 401 (2011) 199-203.



- [242] J. Xu, J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, J. Zheng, A. Duan, G. Jiang, "Easy synthesis of three-dimensionally ordered macroporous  $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{CoO}_3$  catalysts and their high activities for the catalytic combustion of soot", *J. Catal.* 282 (2011) 1-12.
- [243] N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadús, " $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type oxides: preparation, characterisation, stability, and catalytic potentiality for the total oxidation of propane", *J. Catal.* 231 (2005) 232-244.
- [244] C. Zhang, W. Hua, C. Wang, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, A. Baylet, A. Giroir-Fendler, "The effect of A-site substitution by Sr, Mg and Ce on the catalytic performance of  $\text{LaMnO}_3$  catalysts for the oxidation of vinyl chloride emission", *Appl. Catal. B: Environ.* 134-135 (2013) 310-315.
- [245] L.L. Lei, Y.X. Cai, P. Wang, L. Zhang, X.X. Meng, "Nanocrystalline  $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$  catalysts for removal of soot from diesel engine exhausts", *Mat. Res. Innov.* 17 (2013) 62-65.
- [246] W.S. Epling, J.E. Parks, G.C. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier, L.E. Campbell, "Further evidence of multiple  $\text{NO}_x$  sorption sites on  $\text{NO}_x$  storage/reduction catalysts", *Catal. Today.* 96 (2004) 21-30.
- [247] Q. Zeng, Y. Zuo, C. Fan, C. Chen, " $\text{CO}_2$ -tolerant oxygen separation membranes targeting  $\text{CO}_2$  capture application", *J. Membrane Sci.* 335 (2009) 140-144.
- [248] Y. Liu, H. Zheng, J. Liu, T. Zhang, "Preparation of high surface area  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (A=Ba, Sr or Ca) ultra-fine particles used for  $\text{CH}_4$  oxidation", *Chem. Eng. J.* 89 (2002) 213-221.
- [249] J. Liu, Y. Chen, H. Wang, M. Yang, Y. Wu, Z. Chen, "Effects of atmosphere pretreatment on the catalytic performance of  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst in benzene degradation II: Crystal structure transformation of Pd active species", *Catal. Today.* 297 (2017) 211-218.
- [250] M. Popa, J. Frantti, M. Kakihana, "Characterization of  $\text{LaMeO}_3$  (Me: Mn, Co, Fe) perovskite powders obtained by polymerizable complex method", *Solid State Ionics.* 154-155 (2002) 135-141.

- [251] Z. Othmen, A. Schulman, K. Daoudi, M. Boudard, C. Acha, H. Roussel, M. Oueslati, T. Tsuchiya, "Structural, electrical and magnetic properties of epitaxial  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$  thin films grown on  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  substrates", *Appl. Surf. Sci.* 306 (2014) 60-65.
- [252] W. Kaabar, S. Bott, R. Devonshire, "Raman spectroscopic study of mixed carbonate materials", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 78 (2011) 136-141.
- [253] C.R. Michel, A.H. Martínez-Preciado, C.D. Rivera-Tello, E.R. López-Mena, V.F. Marañón-Ruiz, R.A. Rodríguez, "Response to environmental gases of  $\text{BaCoO}_3$  nanowires prepared by a microwave-assisted colloidal method", *Sensors Actuators B: Chem.* 233 (2016) 39-46.
- [254] S. Farhadi, S. Sepahvand, "Microwave-assisted solid-state decomposition of  $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type  $\text{LaCoO}_3$  nanoparticles", *J. Alloy. Comp.* 489 (2010) 586-591.
- [255] Z. Boukha, J. González-Prior, B. de Rivas, J.R. González-Velasco, R. López-Fonseca, J.I. Gutiérrez-Ortiz, "Pd supported catalyst for gas-phase 1,2-dichloroethane abatement: Efficiency and high selectivity towards oxygenated products", *J. Ind. Eng. Chem.* 57 (2018) 77-88.
- [256] Y. Du, K. Wang, Q. Zhai, A. Chen, Z. Xi, J. Yan, X. Kang, M. Chen, X. Yuan, M. Zhu, "Alloyed palladium-nickel hollow nanospheres with interatomic charge polarization for improved hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane", *Int J Hydrogen Energy.* 43 (2018) 283-292.
- [257] M. Choun, K. Ham, D. Shin, J.K. Lee, J. Lee, "Catalytically active highly metallic palladium on carbon support for oxidation of  $\text{HCOO}^-$ ", *Catal. Today.* 295 (2017) 26-31.
- [258] W.Y. Jung, Y.I. Song, K.T. Lim, G.D. Lee, M.S. Lee, S. Hong, "Catalytic oxidation of benzene over  $\text{LaCoO}_3$  perovskite-type oxides prepared using microwave process", *J. Nanosci. Nanotechnol.* 15 (2015) 652-655.
- [259] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, "A study of  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and Ni-

- La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the steam reforming of ethanol and phenol", *Appl. Catal. B: Environ.* 174-175 (2015) 21-34.
- [260] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, "Acido-basicity of lanthana/alumina catalysts and their activity in ethanol conversion", *Appl. Catal. B: Environ.* 200 (2017) 458-468.
- [261] M. Mihet, M.D. Lazar, "Methanation of CO<sub>2</sub> on Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Influence of Pt, Pd or Rh promotion", *Catal. Today.* 306 (2018) 294-299.
- [262] A.G. Bhavani, W.Y. Kim, J.S. Lee, "Barium Substituted Lanthanum Manganite Perovskite for CO<sub>2</sub> Reforming of Methane", *ACS Catal.* 3 (2013) 1537-1544.
- [263] D.H. Kim, K. Mudiyansele, J. Szanyi, J.H. Kwak, H. Zhu, C.H.F. Peden, "Effect of K loadings on nitrate formation/decomposition and on NO<sub>x</sub> storage performance of K-based NO<sub>x</sub> storage-reduction catalysts", *Appl. Catal. B: Environ.* 142-143 (2013) 472-478.
- [264] T. Montanari, L. Castoldi, L. Lietti, G. Busca, "Basic catalysis and catalysis assisted by basicity: FT-IR and TPD characterization of potassium-doped alumina", *Appl. Catal. A: General.* 400 (2011) 61-69.
- [265] C. Verrier, J.H. Kwak, D.H. Kim, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "NO<sub>x</sub> uptake on alkaline earth oxides (BaO, MgO, CaO and SrO) supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Catal. Today.* 136 (2008) 121-127.
- [266] X. Chen, Y. Lyu, U. Nwabara, J.W. Schwank, "Reactivity study of CO+NO reaction over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/CeZrO<sub>2</sub> catalysts", *Catal. Today* (2018).
- [267] K. Duan, B. Chen, T. Zhu, Z. Liu, "Mn promoted Pd/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by H<sub>2</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 176-177 (2015) 618-626.
- [268] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, "A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO<sub>x</sub> storage and reduction over M/BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Pt, Pd or Rh) catalysts", *J. Catal.* 244 (2006) 169-182.

- [269] M. Valden, R. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimäki, A. Lahti, M. Härkönen, "Reactivity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/LaAlO<sub>3</sub> catalysts for the reduction of NO by CO:CO and NO adsorption", *J. Catal.* 161 (1996) 614-625.
- [270] A. Infantes-Molina, L. Righini, L. Castoldi, C.V. Loricera, J.L.G. Fierro, A. Sin, L. Lietti, "Characterization and reactivity of Ce-promoted PtBa lean NO<sub>x</sub> trap catalysts", *Catal. Today.* 197 (2012) 178-189.
- [271] N. Artioli, R. Matarrese, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, "Effect of soot on the storage-reduction performances of PtBa/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalyst", *Catal. Today.* 169 (2011) 36-44.
- [272] H. Mahzoul, J.F. Brillhac, P. Gilot, "Experimental and mechanistic study of NO<sub>x</sub> adsorption over NO<sub>x</sub> trap catalysts", *Catal. Surv. Jpn.* 20 (1999) 47-55.
- [273] P. Broqvist, H. Grönbeck, E. Fridell, I. Panas, "Characterization of NO<sub>x</sub> Species Adsorbed on BaO: Experiment and Theory", *J Phys Chem B.* 108 (2004) 3523-3530.
- [274] N.W. Cant, M.J. Patterson, "The storage of nitrogen oxides on alumina-supported barium oxide", *Catal. Today.* 73 (2002) 271-278.
- [275] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, "NO<sub>x</sub> Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst", *J. Catal.* 204 (2001) 175-191.
- [276] R. Clayton, M. Harold, V. Balakotaiah, C.Z. Wan, "Pt dispersion effects during NO<sub>x</sub> storage and reduction on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Appl. Catal. B Environ.* 90 (2009) 662-676.
- [277] R.D. Clayton, M.P. Harold, V. Balakotaiah, "Performance features of Pt/BaO lean NO<sub>x</sub> trap with hydrogen as reductant", *AIChE J.* 55 (2009) 687-700.
- [278] P. Forzatti, L. Lietti, I. Nova, E. Tronconi, "Diesel NO<sub>x</sub> aftertreatment catalytic technologies: Analogies in LNT and SCR catalytic chemistry", *Catal. Today.* 151 (2010) 202-211.

- [279] S.S. Mulla, S.S. Chaugule, A. Yezerets, N.W. Currier, W.N. Delgass, F.H. Ribeiro, "Regeneration mechanism of Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalyst with H<sub>2</sub>", *Catal. Today*. 136 (2008) 136-145.
- [280] L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, "Role of ammonia in the reduction by hydrogen of NO<sub>x</sub> stored over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap catalysts", *J. Catal.* 257 (2008) 270-282.
- [281] J.H. Kwak, D.H. Kim, T. Szailer, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "NO<sub>x</sub> uptake mechanism on Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Catal. Lett.* 111 (2006) 119-126.
- [282] B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.A. González-Marcos, J.R. González-Velasco, "Performance of NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst in the temperature-reductant concentration domain by response surface methodology", *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 58-67.
- [283] I. Nova, L. Castoldi, L. Lietti, E. Tronconi, P. Forzatti, "How to control the selectivity in the reduction of NO<sub>x</sub> with H<sub>2</sub> over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lean NO<sub>x</sub> Trap catalysts", *Top. Catal.* 42 (2007) 21-25.
- [284] S. Korhonen, W Fickel Dustin, F Lobo Raul, B. Weckhuysen, A. Beale, "Isolated Cu<sup>2+</sup> ions: Active sites for selective catalytic reduction of NO", *Chem. Commun.* 47 (2011) 800-2.
- [285] S.J. Schmiege, S.H. Oh, C.H. Kim, D.B. Brown, J.H. Lee, C.H.F. Peden, D.H. Kim, "Thermal durability of Cu-CHA NH<sub>3</sub>-SCR catalysts for diesel NO<sub>x</sub> reduction", *Catal. Today*. 184 (2012) 252-261.
- [286] U. De-La-Torre, B. Pereda-Ayo, J.A. Onrubia, J.R. González-Velasco, "Effect of the Presence of Ceria in the NSR Catalyst on the Hydrothermal Resistance and Global DeNO<sub>x</sub> Performance of Coupled LNT-SCR Systems", *Top. Catal.* 61 (2018) 1993-2006.
- [287] J. Wang, Y. Ji, G. Jacobs, S. Jones, D.J. Kim, M. Crocker, "Effect of aging on NO<sub>x</sub> reduction in coupled LNT-SCR systems", *Appl. Catal. B: Environ.* 148-149 (2014) 51-61.
- [288] C. Seo, H. Kim, B. Choi, M.T. Lim, C. Lee, C. Lee, "De-NO<sub>x</sub> characteristics of a combined system of LNT and SCR catalysts according to

- hydrothermal aging and sulfur poisoning", *Catal. Today*. 164 (2011) 507-514.
- [289] A. Lindholm, N.W. Currier, E. Fridell, A. Yezerets, L. Olsson, "NO<sub>x</sub> storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent: Influence of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 75 (2007) 78-87.
- [290] M.P. Ruggeri, T. Selleri, M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, "Identification of nitrites/HONO as primary products of NO oxidation over Fe-ZSM-5 and their role in the Standard SCR mechanism: A chemical trapping study", *J. Catal.* 311 (2014) 266-270.
- [291] S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, "The influence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the storage properties of Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> LNT catalyst studied by FT-IR spectroscopy and transient microreactor experiments", *Catal. Today*. 231 (2014) 116-124.
- [292] L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, F. Vindigni, "The NO<sub>x</sub> storage-reduction on Pt-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lean NO<sub>x</sub> Trap catalyst", *J. Catal.* 276 (2010) 335-350.
- [293] B. Pereda-Ayo, U. De La Torre, M.J. Illán-Gómez, A. Bueno-López, J.R. González-Velasco, "Role of the different copper species on the activity of Cu/zeolite catalysts for SCR of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 147 (2014) 420-428.
- [294] I. Nova, L. Lietti, P. Forzatti, "Mechanistic aspects of the reduction of stored NO<sub>x</sub> over Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lean NO<sub>x</sub> trap systems", *Catal. Today*. 136 (2008) 128-135.
- [295] J.P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, "Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO<sub>x</sub> storage reduction (NSR) reaction probed using fast transient kinetics coupled with isotopically labelled <sup>15</sup>NO over Pt and Rh-containing Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 150-159.
- [296] W.P. Partridge, J. Choi, "NH<sub>3</sub> formation and utilization in regeneration of Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst with H<sub>2</sub>", *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 144-151.

- [297] P. Forzatti, L. Castoldi, I. Nova, L. Lietti, E. Tronconi, "NO<sub>x</sub> removal catalysis under lean conditions", *Catal. Today*. 117 (2006) 316-320.
- [298] J. Dawody, M. Skoglundh, S. Wall, E. Fridell, "Role of Pt-precursor on the performance of Pt/BaCO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> storage catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 225 (2005) 259-269.
- [299] L. Castoldi, R. Bonzi, L. Lietti, P. Forzatti, S. Morandi, G. Ghiotti, S. Dzwigaj, "Catalytic behaviour of hybrid LNT/SCR systems: Reactivity and in situ FTIR study", *J. Catal.* 282 (2011) 128-144.
- [300] P. Forzatti, L. Lietti, "The reduction of NO<sub>x</sub> stored on LNT and combined LNT-SCR systems", *Catal. Today*. 155 (2010) 131-139.
- [301] B. Pereda-Ayo, D. Duraiswami, J.R. González-Velasco, "Control of NO<sub>x</sub> storage and reduction in NSR bed for designing combined NSR-SCR systems", *Catal. Today*. 172 (2011) 66-72.
- [302] F. Gao, E. Walter, E. Karp M., J. Luo, R. Tonkyn G., J. Hun Kwak, J. Szanyi, C. Peden, "Structure-activity relationships in NH<sub>3</sub>-SCR over Cu-SSZ-13 as probed by reaction kinetics and EPR studies", 2013.
- [303] J.H. Kwak, R.G. Tonkyn, D.H. Kim, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "Excellent activity and selectivity of Cu-SSZ-13 in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>", *J. Catal.* 275 (2010) 187-190.
- [304] D.W. Fickel, R.F. Lobo, "Copper Coordination in Cu-SSZ-13 and Cu-SSZ-16 Investigated by Variable-Temperature XRD", *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 1633-1640.
- [305] D.W. Fickel, E. D'Addio, J.A. Lauterbach, R.F. Lobo, "The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites", *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 441-448.
- [306] J.H. Kwak, D. Tran, S.D. Burton, J. Szanyi, J.H. Lee, C.H.F. Peden, "Effects of hydrothermal aging on NH<sub>3</sub>-SCR reaction over Cu/zeolites", *J. Catal.* 287 (2012) 203-209.
- [307] J. Zhou, Q.H. Xia, S.C. Shen, S. Kawi, K. Hidajat, "Catalytic oxidation of pyridine on the supported copper catalysts in the presence of excess oxygen", *J. Catal.* 225 (2004) 128-137.

- [308] L. Wang, J.R. Gaudet, W. Li, D. Weng, "Migration of Cu species in Cu/SAPO-34 during hydrothermal aging", *J. Catal.* 306 (2013) 68-77.
- [309] D. Wang, L. Zhang, J. Li, K. Kamasamudram, W.S. Epling, "NH<sub>3</sub>-SCR over Cu/SAPO-34 – Zeolite acidity and Cu structure changes as a function of Cu loading", *Catal. Today.* 231 (2014) 64-74.
- [310] M. Colombo, I. Nova, E. Tronconi, "A comparative study of the NH<sub>3</sub>-SCR reactions over a Cu-zeolite and a Fe-zeolite catalyst", *Catal. Today.* 151 (2010) 223-230.
- [311] H. Chen, Z. Wei, M. Kollar, F. Gao, Y. Wang, J. Szanyi, C.H.F. Peden, "A comparative study of N<sub>2</sub>O formation during the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> on zeolite supported Cu catalysts", *J. Catal.* 329 (2015) 490-498.
- [312] B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, R. Burch, C. Hardacre, S. Chansai, "Regeneration mechanism of a Lean NO<sub>x</sub> Trap (LNT) catalyst in the presence of NO investigated using isotope labelling techniques", *J. Catal.* 285 (2012) 177-186.
- [313] W.S. Epling, G.C. Campbell, J.E. Parks, "The Effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on the NO<sub>x</sub> Destruction Performance of a Model NO<sub>x</sub> Storage/Reduction Catalyst", *Catal. Lett.* 90 (2003) 45-56.
- [314] T.J. Toops, D.B. Smith, W.S. Epling, J.E. Parks, W.P. Partridge, "Quantified NO<sub>x</sub> adsorption on Pt/K/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effects of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 255-264.
- [315] C.M.L. Scholz, K.M. Nauta, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, "Kinetic modeling of NO<sub>x</sub> storage and reduction with different reducing agents (CO, H<sub>2</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) on a Pt-Ba/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 2843-2855.
- [316] D.H. Kim, Y. Chin, J.H. Kwak, C.H.F. Peden, "Promotional Effects of H<sub>2</sub>O Treatment on NO<sub>x</sub> Storage Over Fresh and Thermally Aged Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lean NO<sub>x</sub> Trap Catalysts", *Catal. Lett.* 124 (2008) 39-45.
- [317] F. Frola, M. Manzoli, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, "Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR Catalysts at Different Ba Loading: Characterization of



- Morphological, Structural, and Surface Properties", *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 12869-12878.
- [318] W.S. Epling, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "Carbonate Formation and Stability on a Pt/BaO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NO<sub>x</sub> Storage/Reduction Catalyst", *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 10952-10959.
- [319] S. Balcon, C. Potvin, L. Salin, J.F. Tempère, G. Djéga-Mariadassou, "Influence of CO<sub>2</sub> on storage and release of NO<sub>x</sub> on barium- $\gamma$ -containing catalyst", *Catal Lett.* 60 (1999) 39-43.
- [320] L. Olsson, M. Abul-Milh, H. Karlsson, E. Jobson, P. Thormählen, A. Hinz, "The effect of a changing lean gas composition on the ability of NO<sub>2</sub> formation and NO<sub>x</sub> reduction over supported Pt catalysts", *Top. Catal.* 30 (2004) 85-90.
- [321] C.M.L. Scholz, V.R. Gangwal, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, "Influence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on NO<sub>x</sub> storage and reduction on a Pt-Ba/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 71 (2007) 143-150.
- [322] N.W. Cant, M.J. Patterson, "The Effect of Water and Reductants on the Release of Nitrogen Oxides Stored on BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Catal Lett.* 85 (2003) 153-157.
- [323] S. Hodjati, P. Bernhardt, C. Petit, V. Pitchon, A. Kiennemann, "Removal of NO<sub>x</sub>: Part II. Species formed during the sorption/desorption processes on barium aluminates", *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 221-232.
- [324] T. Szailer, J.H. Kwak, D.H. Kim, J.C. Hanson, C.H.F. Peden, J. Szanyi, "Reduction of stored NO<sub>x</sub> on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with H<sub>2</sub> and CO", *J. Catal.* 239 (2006) 51-64.
- [325] X. Chen, J. Schwank, "Steam effect on NO<sub>x</sub> reduction over lean NO<sub>x</sub> trap Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> model catalyst", *Top. Catal.* 46 (2007) 39-47.
- [326] J. Luo, W.S. Epling, "New insights into the promoting effect of H<sub>2</sub>O on a model Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NSR catalyst", *Appl. Catal. B: Environ.* 97 (2010) 236-247.

- [327] J. Dupré, P. Bazin, O. Marie, M. Daturi, X. Jeandel, F. Meunier, "Effects of temperature and rich-phase composition on the performance of a commercial NO<sub>x</sub>-Storage-Reduction material", *Appl. Catal. B: Environ.* 181 (2016) 534-541.
- [328] Y. Ji, T.J. Toops, J.A. Pihl, M. Crocker, "NO<sub>x</sub> storage and reduction in model lean NO<sub>x</sub> trap catalysts studied by in situ DRIFTS", *Appl. Catal. B: Environ.* 91 (2009) 329-338.
- [329] J.P. Breen, C. Rioche, R. Burch, C. Hardacre, F.C. Meunier, "Identifying critical factors in the regeneration of NO<sub>x</sub>-trap materials under realistic conditions using fast transient techniques", *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 178-186.
- [330] M. Dömök, A. Oszkó, K. Baán, I. Sarusi, A. Erdőhelyi, "Reforming of ethanol on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst", *Appl. Catal. A: General.* 383 (2010) 33-42.
- [331] Z. Abbasi, M. Haghghi, E. Fatehifar, S. Saedy, "Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts for total oxidation of VOCs", *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1445-1454.
- [332] R.B. Duarte, S. Damyanova, D.C. de Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, "Study of Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts for partial CH<sub>4</sub> oxidation", *Appl. Catal. A: General.* 399 (2011) 134-145.
- [333] S. Elbouazzaoui, X. Courtois, P. Marecot, D. Duprez, "Characterisation by TPR, XRD and NO<sub>x</sub> storage capacity measurements of the ageing by thermal treatment and SO<sub>2</sub> poisoning of a Pt/Ba/Al NO<sub>x</sub>-trap model catalyst", *Top. Catal.* 30 (2004) 493-496.