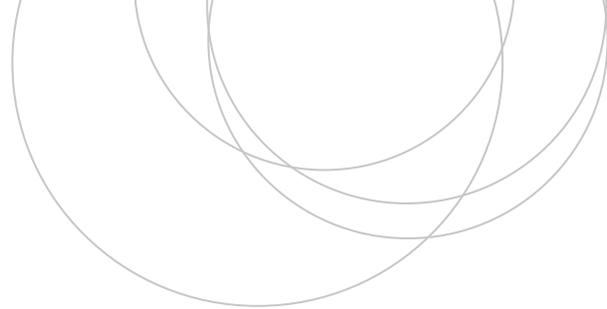




Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

ZIENTZIA
ETA TEKNOLOGIA
FAKULTATEA
FACULTAD
DE CIENCIA
Y TECNOLOGÍA



Trabajo Fin de Grado
Grado en Ingeniería Química

Influencia de la carga de perovskita y el tipo y método de incorporación de la fase reductora sobre la eficiencia de eliminación de NO_x y estabilidad de formulaciones perovskíticas

Autora:

Blanca Esther Busteros Abad

Directores

Jon Ander Onrubia Calvo

Juan Ramón González Velasco

ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN	1
1.1.	CONTEXTUALIZACIÓN Y SITUACIÓN ACTUAL	1
1.2.	EFFECTOS NOCIVOS DEL NO _x	2
1.3.	REGULACIÓN DE EMISIONES DE VEHÍCULOS	4
1.4.	TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE NO _x DE MOTORES DIÉSEL	5
1.4.1.	Almacenamiento y reducción de NO _x (NSR)	6
1.4.2.	Reducción catalítica selectiva de NO _x (SCR).....	7
1.4.3.	Sistema combinado NSR-SCR.....	8
1.5.	PEROVSKITAS.....	9
1.5.1.	Características generales de las perovskitas.....	9
2.	OBJETIVOS.....	13
3.	MATERIALES Y EQUIPOS.....	14
3.1.	SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES	14
3.1.1.	Reactivos	14
3.1.2.	Métodos de preparación de los catalizadores	15
3.2.	ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN	16
3.2.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	16
3.2.2.	Adsorción física de gases	18
3.2.3.	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP- AES).....	21
3.2.4.	Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H ₂)	21
3.2.5.	Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD-H ₂).....	22
3.3.	SISTEMA DE REACCIÓN	23
3.3.1.	Sistema de alimentación.....	23
3.3.2.	Sistema de reacción.....	24
3.3.3.	Sistema de análisis	25
3.4.	CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS	26
3.5.	PARÁMETROS ESTUDIADOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	27
4.	RESULTADOS	29
4.1.	EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE NO _x DE SISTEMAS NSR Y NSR-SCR BASADOS EN CATALIZADORES Pd-x% La _{0,7} Ba _{0,3} CoO ₃ /CeO ₂ (CON x=10-50%) EN PRESENCIA DE CO ₂ Y H ₂ O.....	29
4.2.	INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE REDUCTOR (H ₂) SOBRE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE NO _x DEL CATALIZADOR ÓPTIMO	40

4.3. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA FASE REDUCTORA (Pt o Pd) Y SU MÉTODO DE INCORPORACIÓN (IMPREGNACIÓN O DOPAJE) SOBRE LA ACTIVIDAD DE LAS FORMULACIONES PEROVSKÍTICAS	43
4.3.1. Caracterización de los catalizadores frescos y envejecidos	44
4.3.1.1. Identificación de fases cristalinas	44
4.3.1.2. Propiedades texturales	46
4.3.1.3. Composición química y dispersión del Pt o Pd	47
4.3.1.4. Reducción a temperatura programada con H ₂ (H ₂ -TPR).....	48
5. RESUMEN Y CONCLUSIONES	55
5.1. RESUMEN.....	55
5.2. CONCLUSIONES	55
6. NOMENCLATURA	57
6.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS	57
6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS.....	57
6.3. SÍMBOLOS GRIEGOS	59
7. BIBLIOGRAFÍA.....	60

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CONTEXTUALIZACIÓN Y SITUACIÓN ACTUAL

El transporte se considera un elemento clave en la sociedad moderna, no solo por la libertad de circulación que proporciona, sino porque también es un factor importante para el crecimiento económico. De esta forma, el uso de vehículos a título individual y para el comercio de mercancías está creciendo en todo el mundo, y en una mayor proporción en países en vías de desarrollo.

Una de las problemáticas que conlleva el crecimiento en el uso de vehículos es el impacto que producen en el medio ambiente y en la salud. Las emisiones de contaminantes que emiten a la atmósfera son una de las principales fuentes de contaminación atmosférica en zonas urbanas (Bensaid y cols, 2010). Teniendo en cuenta que el uso de vehículos tiene una tendencia creciente a nivel mundial, se deben tomar medidas para el control y la reducción de la emisión de los principales contaminantes emitidos por los mismos.

Uno de los principales es el NO_x , término que engloba a la suma del monóxido de nitrógeno (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). Este contaminante puede provenir de dos tipos de fuentes, la natural y la antropogénica. Las principales fuentes naturales son la descomposición bacteriana de nitratos orgánicos, incendios y actividad volcánica. Por otro lado, las dos fuentes antropogénicas mayoritarias son la quema de combustibles fósiles tanto en motores de vehículos como en procesos industriales. Además, las fuentes antropogénicas se pueden clasificar como móviles o estacionarias. Las fuentes móviles se componen principalmente por vehículos y las fuentes fijas se refieren a instalaciones que tienen por objeto desarrollar un proceso industrial, como podrían ser los procesos de combustión en una industria química. Cabe destacar que casi la mitad de las emisiones totales de NO_x provienen de los vehículos en la actualidad.

En este contexto, a nivel europeo las principales líneas de actuación se centran en la descarbonización del transporte, tomando medidas para lograr vehículos menos contaminantes y más eficientes mediante el uso de tecnologías, combustibles e infraestructuras más sostenibles con el medio ambiente. El control de las emisiones de los automóviles se centra en los principales compuestos emitidos: el dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos parcialmente quemados (HC), materia particulada (PM) y los óxidos de nitrógeno (NO_x).

En las últimas décadas se ha incrementado el uso de los vehículos diésel, y según los datos de la ACEA (Asociación de Fabricantes Europeos de Automóviles) en la Unión Europea en 2019 un 42,3% de los automóviles usaban diésel como combustible, tal como se puede observar en la Figura 1. Por el contrario, las alternativas al diésel y la gasolina representan solo el 4,8% de los automóviles, ya que tecnologías como el vehículo eléctrico y los biocombustibles se encuentran aún en una fase temprana de investigación lo que limita su implantación comercial

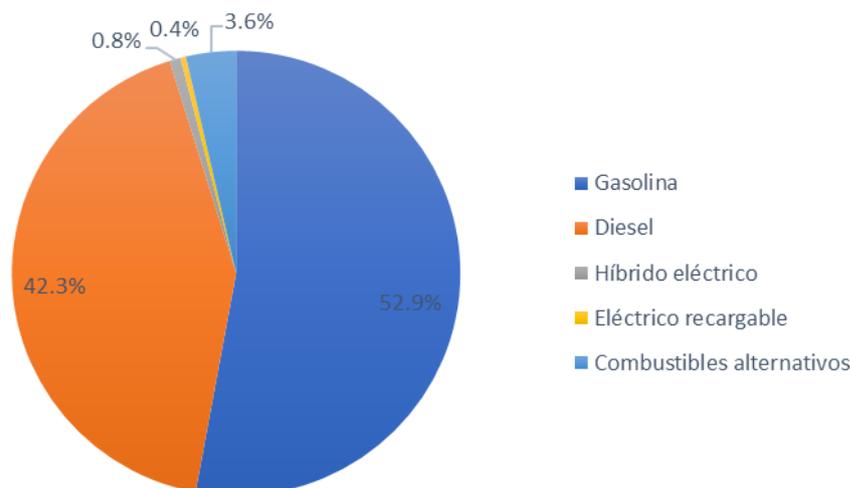


Figura 1.- Tipos de combustible empleados en automóviles en la Unión Europea en 2019 (ACEA, 2021).

hoy en día. Por esto es de vital importancia el desarrollo de tecnologías que mejoren la eficiencia de eliminación de contaminantes de los sistemas actuales.

Los motores diésel y los motores de gasolina de mezcla pobre operan con relaciones de aire/combustible elevadas ($A/C=20-60$), lo que se denomina condiciones de mezcla pobre. Las principales ventajas de trabajar con este rango de relaciones A/C son que se permite alcanzar una mayor economía del combustible y se reducen las emisiones de CO y CO_2 con respecto a los motores tradicionales de gasolina que operan con relaciones aire/combustible cercanas a la estequiométrica ($A/C=14,6$). Sin embargo, al operar a relaciones A/C elevadas el entorno es netamente oxidante, lo que dificulta la reducción de los NO_x y de la materia particulada. Esto supone un grave problema, ya que, el 47% de las emisiones de NO_x en la Unión Europea en 2018 fueron causadas por el transporte (EEA, 2020), como se refleja en la Figura 2.

Como puede observarse en la Figura 2, a pesar de que las emisiones totales de NO_x se han reducido en unos 5000 Gg desde 2005, el transporte ha continuado manteniendo su contribución constante a las emisiones totales en torno al 50%. Por lo tanto, el transporte es la principal fuente de emisiones de óxidos de nitrógeno y el principal foco de actuación para resolver el problema medio ambiental y de salud asociados. Este hecho junto al endurecimiento de los valores límite de emisión, ha potenciado la investigación en la búsqueda de alternativas tecnológicas que contribuyan a la reducción de las emisiones en los motores diésel y de gasolina de mezcla pobre.

1.2. EFECTOS NOCIVOS DEL NO_x

La contaminación atmosférica es una amenaza para la salud y el medio ambiente. En relación a los NO_x se estudian especialmente los efectos del NO_2 , ya que es cuatro veces más tóxico que el NO . Afecta principalmente a las vías respiratorias (Peel y cols., 2012), pudiendo causar: irritación nasal, dolores respiratorios, asma y tumores pulmonares (Nafstad y cols., 2004). El efecto depende de la concentración y el tiempo de exposición (Muñoz y cols., 2007), como se

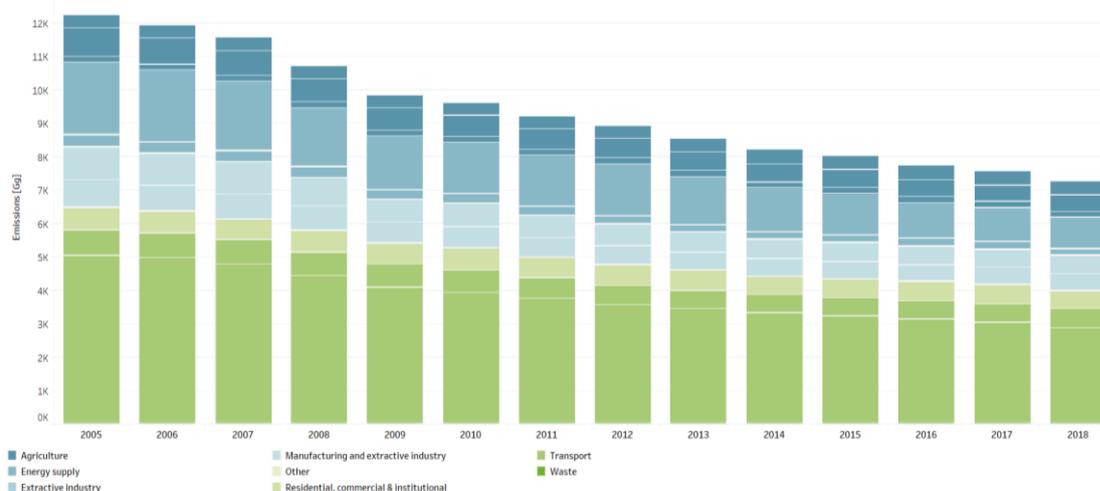


Figura 2.- Evolución de las emisiones de NO_x para diferentes sectores en el periodo 2005-2018 en la Unión Europea. En verde oscuro se representan las emisiones correspondientes al transporte, separadas en dos tipos: la fracción inferior transporte terrestre y la superior transporte no terrestre (Agencia Europea de Medioambiente, 2020).

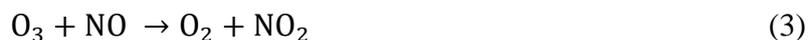
detalla en la Tabla 1. En cuanto a los efectos sobre el medio ambiente se destacan la lluvia ácida, el smog fotoquímico y la destrucción de la capa de ozono.

El óxido nítrico se haya en una concentración muy baja en la atmósfera, por lo que no afecta en gran medida al calentamiento global. Sin embargo, debido al largo tiempo de residencia en la atmosfera, en torno a 150 años, tiene graves efectos en la estratosfera, ya que contribuye a la destrucción del ozono troposférico.

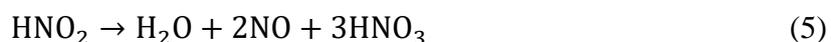
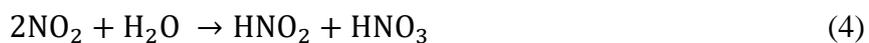
El mecanismo de la formación de ozono es el siguiente (Crutzen, 1979):



Los óxidos nitrosos se oxidan con el ozono dando lugar a NO₂, a través de la siguiente reacción:



Junto con los óxidos de azufre, los óxidos de nitrógeno son los causantes del aumento de acidez de la lluvia, debido a las reacciones de formación de ácido nítrico y ácido sulfúrico que se dan en la troposfera.



El NO formado en la reacción (Ecuación 5) se oxida para formar NO₂ que reacciona de nuevo con agua para dar más ácido nítrico.

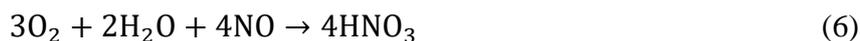


Tabla 1.- Efecto de los óxidos de nitrógeno en la salud humana en base al tiempo y concentración de exposición (Esparza, 2019):

Concentración (ppm)	Tiempo de exposición	Efectos
5	14 h	Incremento de la resistencia de las vías respiratorias y aumento de hiperreactividad bronquial.
2,5	2 h	Incremento de la resistencia de las vías respiratorias.
1	2h	Cambio en la capacidad vital.
0,5 - 5	3 - 60 min	Incremento de la resistencia de las vías respiratorias en personas con bronquitis crónica.
0,5	20 min	Disminución del flujo respiratorio en personas con asma.

Los principales efectos de la lluvia ácida son la degradación de ecosistemas por el aumento de acidez en ríos etc., y los daños que puede causar en edificios y demás elementos urbanos.

Las reacciones para la formación del smog fotoquímico son las mismas que la lluvia ácida, pero en este caso, los factores meteorológicos cobran una gran relevancia. En condiciones de inversión térmica, situación habitual en periodos de gran estabilidad meteorológica, la temperatura asciende con la altitud, propiciando que los contaminantes se acumulen en una masa de aire y se forme el smog fotoquímico en la superficie terrestre (Sanhueza y Lissi, 2017). Sus efectos más comunes son irritabilidad ocular, daño a la vegetación y disminución de la visibilidad por la formación de aerosoles.

1.3. REGULACIÓN DE EMISIONES DE VEHÍCULOS

A nivel europeo, en 1993 se estableció la primera normativa europea para la regulación de las emisiones de los vehículos comerciales, conocida como la norma Euro 1. Desde entonces esta norma se ha ido endureciendo hasta la actual Euro 6 que entró en vigor en 2014. En la actualidad se está trabajando en la nueva Euro 7, cuyos valores límite de emisiones se estima que se fijarán para finales de 2021, aunque no entrará en vigor hasta 2026 aproximadamente.

Las diferentes normativas Euro regulan los niveles máximos aceptables de emisiones de gases originados durante el proceso de combustión interna de los vehículos vendidos en los estados miembros de la Unión Europea. Los valores límite varían según el tipo de vehículo y se establecen para los siguientes contaminantes: CO, HC, MP y NO_x. En la Tabla 2 se recogen los valores límite que se aplican a los turismos:

Tabla 2.- Valores límite de emisión de contaminantes para turismos según las normas europeas en g/km para motores diésel y gasolina.

Norma	Fecha	CO	HC	HC + NO _x	NO _x	MP
Motor de gasolina						
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	0,14
Euro 2	1996	1,00	-	0,70	-	0,08
Euro 3	2000	0,64	-	0,56	0,50	0,05
Euro 4	2005	0,50	-	0,30	0,25	0,025
Euro 5	2009	0,50	-	0,23	0,18	0,005
Euro 6	2014	0,50	-	0,17	0,08	0,005
Motor diésel						
Euro 1	1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	1996	2,20	-	0,50	-	-
Euro 3	2000	2,30	0,20	-	0,15	-
Euro 4	2005	1,00	0,10	-	0,08	-
Euro 5	2009	1,00	0,10	-	0,06	0,005
Euro 6	2014	1,00	0,10	-	0,06	0,005

1.4. TECNOLOGÍAS ACTUALES PARA LA ELIMINACIÓN DE NO_x DE MOTORES DIÉSEL

Hoy en día, los procesos catalíticos son los más empleados para la eliminación de los NO_x emitidos por los vehículos a motor. Estos procesos se basan en la reducción del NO_x mediante el uso de un catalizador, y pueden ser selectivos o no selectivos, según si el agente reductor reacciona con los NO_x o con cualquier compuesto presente que pueda ser reducido. En base a este criterio, hay cuatro tipos principales de procesos catalíticos (Paredes, 2010): la descomposición catalítica de NO_x, la reducción catalítica no selectiva de NO_x, la reducción catalítica selectiva de NO_x y los catalizadores de tres vías (TWC, *Three-Way Catalysts*).

Los dos primeros procesos son de aplicación muy limitada. En el caso de la descomposición catalítica, en condiciones reales de operación (presencia de SO₂ y una alta concentración de oxígeno y vapor de agua), el catalizador se desactiva de forma irreversible. En la reducción catalítica no selectiva los catalizadores que se utilizan son metálicos (Pt, Pd, Rh, Ru) con CO e H₂ como agentes reductores, que al no ser selectivos reducen los NO_x de forma muy limitada. Por otro lado, los catalizadores de tres vías (TWC, *Three-Way Catalysts*) reducen de forma simultánea las emisiones de CO, HC y NO_x, ya que promueven la oxidación de los

hidrocarburos no reaccionados en la combustión, la reacción de monóxido de carbono a dióxido de carbono y agua, y la reducción de los óxidos de nitrógeno a nitrógeno. Este tipo de catalizadores favorece una elevada conversión del NO_x para relaciones aire/combustible cercanas a la estequiométrica, como es el caso del motor de gasolina. Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, el motor diésel opera con relaciones altas de aire/combustible, por lo que la eficiencia de eliminación de NO_x disminuye. Por esta razón, las investigaciones de los últimos años se centran principalmente en el desarrollo de catalizadores eficientes para la eliminación de NO_x de motores diésel o de gasolina de mezcla pobre.

Las tecnologías más prometedoras para vehículos diésel y de gasolina de mezcla pobre, a día de hoy, son la reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) y el almacenamiento y reducción de NO_x , (NSR, *NO_x Storage Reduction*). Recientemente, se ha propuesto la combinación de las dos tecnologías anteriores, surgiendo de este modo el sistema NSR-SCR combinado.

1.4.1. Almacenamiento y reducción de NO_x (NSR)

El sistema de almacenamiento y reducción de NO_x (NSR por su denominación en inglés, *NO_x storage-reduction*) fue desarrollado y puesto en funcionamiento por Toyota en 1994. Esta tecnología se basa en un catalizador TWC al que se le incorpora metales alcalinotérreos para favorecer la adsorción de NO_x (Takahashi y cols., 1996).

El principio de funcionamiento de los catalizadores NSR se basa en operar de forma cíclica alternando ciclos pobres y ricos, es decir, periodos con oxígeno en exceso (fase oxidante) o en defecto (fase reductora), como se muestra en la Figura 3. En el ciclo pobre el NO se oxida a NO_2 sobre centros de Pt, Pd y/o Rh, para a continuación adsorberse sobre los centros de almacenamiento de NO_x (Ba, Sr, K, etc.) en forma de nitritos y/o nitratos, hasta alcanzar la saturación casi completa del catalizador. Por lo tanto, como se observa en la Figura 3, al principio del ciclo pobre el NO_x a la salida es cero porque los centros de almacenamiento del catalizador adsorben todo el NO_x alimentado; sin embargo, a medida que los centros de almacenamiento de NO_x se saturan, la concentración a la salida aumenta progresivamente y al final del ciclo pobre es máxima. En este momento las condiciones de operación cambian tras la inyección del correspondiente agente reductor (H_2 , CO o hidrocarburos) y comienza la etapa rica, que es de menor duración, en la que el NO_x se libera de los centros de almacenamiento y se reduce con el correspondiente agente reductor sobre los centros de Pt, Pd y/o Rh (Can y cols., 2012) para formar preferentemente N_2 . Como consecuencia de este proceso, los centros de almacenamiento de NO_x se vuelven a encontrar libres para repetir el almacenamiento de NO_x en el ciclo pobre consecutivo (Epling y cols., 2004). Con el objetivo de maximizar la superficie accesible de la fase oxidante/reductora (principalmente Pt) y los centros de almacenamiento NO_x (principalmente Ba), ambos elementos se suelen distribuir sobre un soporte de alta superficie como puede ser la alúmina (Prinetto y cols., 2001). De este modo el catalizador modelo NSR suele ser: 1-2% Pt-10-15% BaO/ Al_2O_3 (Can y cols., 2012).

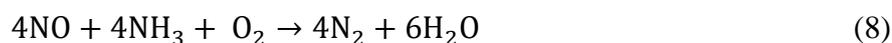
La tecnología NSR parece prometedora para vehículos ligeros, donde se han obtenido resultados mejores que con otras tecnologías (Epling y cols., 2008). Sin embargo, el principal inconveniente que tiene esta tecnología es que requiere de elevadas cargas de metal noble (Pt) para alcanzar una elevada conversión de NO a NO_2 (etapa crítica previa para el almacenamiento de NO_x) y reducción de los NO_x almacenados. Esto encarece notablemente el catalizador. Además, estas formulaciones tienen una limitada estabilidad a altas temperaturas como consecuencia de la sinterización del metal noble, derivando en un menor rendimiento por la disminución de la capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x (Ji y cols., 2011).

Finalmente, en función de las condiciones de reacción el catalizador puede ser ineficiente para el almacenamiento y posterior reducción de los NO_x o puede generar cantidades significativas de NH₃ como subproducto no deseado.

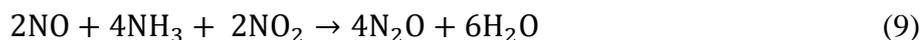
1.4.2. Reducción catalítica selectiva de NO_x (SCR)

La tecnología de Reducción Catalítica Selectiva (SCR, *Selective Catalytic Reduction*) se aplica desde la década de los 70 en fuentes de NO_x estacionarias, principalmente en unidades de combustión (Sorrels, 2016) y actualmente también se emplea en fuentes móviles (vehículos pesados). Se basa en la utilización de un agente reductor selectivo en un entorno netamente oxidante para reducir selectivamente el NO_x a nitrógeno y agua.

Las reacciones que se dan en el proceso son las siguientes:



La reacción principal del proceso SCR es la que viene dada por la Ecuación 8, la cual es conocida como *Standard SCR*, ya que es más rápida que la que no consume oxígeno, es decir, que la Ecuación 7 (Koebel y cols., 2000). Normalmente el 90% de los NO_x están formados por NO, por eso la Ecuación 8 se considera la principal, sin embargo, también se puede dar la siguiente reacción en presencia de cantidades equimolares de NO y NO₂:



Esta reacción (ecuación 9) es más rápida que la reacción principal (*Standard SCR*), por lo que se favorece a temperaturas menores y se conoce como *Fast SCR*. A temperaturas superiores a 400 °C el amoníaco se puede oxidar a NO, limitando esta reacción competitiva la conversión máxima de NO_x (Koebel y cols., 2000).



Los catalizadores habitualmente utilizados en la tecnología SCR son metálicos, el que más se usaba originariamente era basado en Pt soportado sobre un material de alta superficie, pero posteriormente se ha extendido el uso de otros metales, como V, Ti y W, en forma de óxidos, cuyos costes son menores (Sorrels, 2016) o zeolitas intercambiadas (HZSM5, H-Beta, chabazitas, etc.) por metales como Cu (Paredes, 2010). El principal agente reductor selectivo empleado es el NH₃, el cual se obtiene habitualmente in-situ a partir de la hidrólisis de la urea. El uso extendido de NH₃ como reductor se debe a que los NO_x reaccionan preferentemente con él, en lugar de con el oxígeno que hay en exceso, evitando la formación de subproductos no deseados. La problemática de este método para fuentes móviles, como son los vehículos, es la dificultad que conlleva la incorporación de un tanque de urea con su correspondiente sistema de hidrólisis, para el suministro e inyección de NH₃, lo que limita su aplicación a los vehículos pesados (Bensaid, 2010). Por esa razón, las líneas de investigación de esta tecnología se enfocan en el uso de otros agentes reductores como el H₂ (Liu y cols., 2012).

1.4.3. Sistema combinado NSR-SCR

El sistema NSR-SCR combinado es una de las principales propuestas actuales como alternativa a ambas tecnologías, con el fin de superar las limitaciones individuales que presenta cada tecnología simple (NSR o SCR) por separado (Corbos y cols., 2009). Como se ha explicado previamente, los principales inconvenientes del sistema NSR son el alto precio y limitada durabilidad del catalizador NSR modelo (Pt-BaO/Al₂O₃), derivados de la elevada carga de metal noble necesaria para alcanzar una elevada conversión de NO a NO₂ y reducción de los NO_x almacenados. Por otro lado, la implantación del sistema NH₃-SCR se limita a vehículos pesados por la necesidad de incorporación de un tanque de urea para el suministro del NH₃. Además, a bajas temperaturas la actividad catalítica sobre los catalizadores Cu/zeolita desciende notablemente (Gonzalez-Velasco y cols., 2018).

Con el objetivo de solucionar las limitaciones individuales de los sistemas NSR y SCR simples y teniendo en cuenta las legislaciones cada vez más restrictivas impuestas, las distintas casas comerciales de vehículos empezaron a buscar diferentes alternativas tecnológicas. Las primeras patentes del sistema combinado NSR + SCR datan de 2002 de la compañía Ford. En esta tecnología, el NH₃ que se forma durante el ciclo rico en el catalizador NSR, se almacena sobre los centros ácidos del catalizador SCR (zeolita), para a continuación reducir los NO_x no almacenados en el ciclo oxidante consecutivo, como se muestra en el ejemplo de la Figura 4. De esta forma se incrementa la conversión de NO_x a N₂ y se reduce el NH₃ emitido a la atmósfera. Además, el sistema combinado NSR-SCR permite eliminar el tanque de urea para el suministro de NH₃, ya que el NH₃ necesario para el catalizador SCR lo proporciona el propio catalizador NSR. Desde entonces, numerosos estudios han propuesto diferentes alternativas para los sistemas NSR-SCR combinados: disposición de en serie de los 2 lechos catalíticos, catalizadores de un solo lecho con doble capa, diferentes formulaciones NSR y SCR, etc. Sin embargo, el sistema combinado NSR-SCR mantiene un alto coste y baja durabilidad, debido a que habitualmente está compuesto por la formulación NSR modelo (Pt-BaO/Al₂O₃). Por ello, en los últimos años la investigación se ha centrado en el desarrollo de una nueva generación de catalizadores que permitan mejorar las limitaciones presentes en los sistemas actuales (Gonzalez-Velasco y cols., 2018)

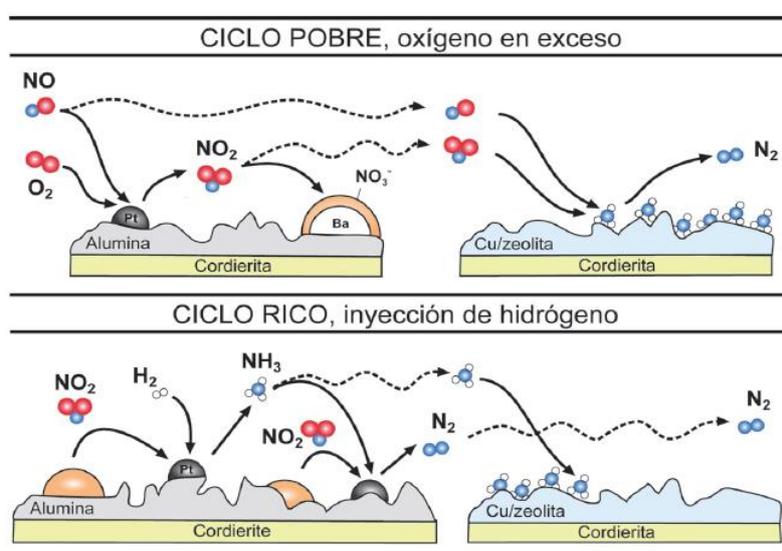


Figura 4.- Representación del mecanismo del sistema combinado NSR-SCR por un catalizador NSR (Pt-BaO/Al₂O₃) y un catalizador SCR (Cu/zeolita).

1.5. PEROVSKITAS

Tal como se ha comentado anteriormente, los catalizadores basados en metales nobles han sido extensamente utilizados para promover numerosas reacciones de oxidación/reducción en la catálisis heterogénea. Sin embargo, los metales nobles, y especialmente el Pt, presentan un elevado precio y una baja estabilidad térmica en condiciones netamente oxidantes. Recientemente, las perovskitas se han propuesto como una buena alternativa a los catalizadores basados en metales nobles en numerosos procesos de la catálisis heterogénea, por su menor precio y amplio rango de propiedades físico-químicas en un gran intervalo de temperaturas (Li y cols., 2004). Algunas de las propiedades que le confieren una gran relevancia en catálisis heterogénea son: propiedades redox, estabilidad en condiciones oxidantes, bajo coste y elevada actividad catalítica.

1.5.1. Características generales de las perovskitas

La estructura perovskítica es una de las más frecuentes en la química inorgánica en estado sólido, ya que puede estar compuesta por la mayoría de metales con un número significativo de aniones (Li y cols., 2004). La estructura ideal de una perovskita se puede identificar con la fórmula genérica ABX_3 y tiene una estructura cúbica compuesta por octaedros BX_6 en los vértices, como se muestra en la Figura 5. La estructura cúbica se compone por los 12 cationes A que forman la red, rodeados por cationes B repartidos de forma equidistante en los vértices, mientras que los aniones X se hayan en el centro de cada arista. Los cationes A, tal como Na^+ , Ca^+ , Sr^{+2} o Ba^{+2} , son de mayor radio que los B, por ejemplo, Co^{+3} , Ti^{+4} , Nb^{+5} , Mn^{+4} o Zr^{+4} . Por último, algunos aniones X comunes son O^{-2} , F^- o Cl^- (Feng y cols., 2008).

Las perovskitas de estructura cúbica tienen una gran variedad de aplicaciones debido a sus diversas propiedades físico-químicas en un amplio rango de temperatura. Para estudiar la estabilidad de una perovskita, y por lo tanto sus propiedades, en 1926 Goldschmidt definió el factor de tolerancia, que establece una relación entre los radios iónicos de A, B y X (Feng y cols., 2008).

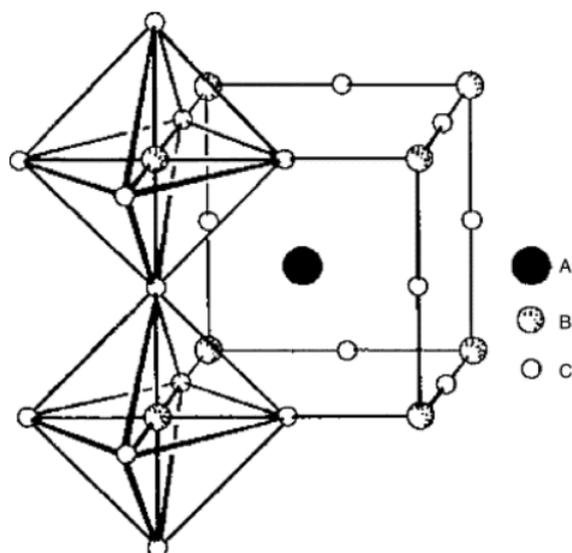


Figura 5.- Estructura ideal de una perovskita ABX_3 donde dos de los vértices se han representado de forma tridimensional (Li y cols., 2004).

$$t = \frac{r_A + r_X}{2^{0,5} * (r_B + r_X)} \quad (11)$$

Idealmente, para una perovskita cúbica el factor de tolerancia tiene un valor de uno, pero el valor real puede variar de 0,75 a 1,13. Sin embargo, se ha comprobado que en algunos casos esta no es una condición suficiente para la formación de perovskitas de estructura cúbica (Feng y cols., 2008), ya que, en algunos sistemas, cuyo factor de tolerancia está en dicho rango no se forma una estructura estable cúbica, por ejemplo, en el caso de LaVO_3 o CaMoO_3 . Por esta razón, se define un segundo factor, el factor octaédrico, que se define como el ratio entre el radio iónico del catión B y el radio iónico del anión X, dicho ratio habitualmente varía entre 0,414 y 0,732. Este parámetro indica la formación del octaedro BX_6 , que es la unidad básica necesaria para la conformación de la estructura perovskítica.

1.5.2. Perovskitas como alternativa a los metales nobles para la eliminación de NO_x en los procesos NSR y NSR-SCR

Tal como se ha comentado anteriormente, la oxidación de NO a NO_2 es una etapa crítica para la eficiencia de eliminación de NO_x , ya que el almacenamiento de NO_x se ve facilitado por un aumento en la concentración de NO_2 , al favorecer la ruta de los nitratos. Para lograr una concentración elevada de NO_2 el catalizador modelo NSR (Pt-Ba/ Al_2O_3) requiere de contenidos relativamente elevados (1-2% en peso) de Pt (Epling y cols., 2004), lo que encarece el catalizador y disminuye su estabilidad térmica. Por este motivo en los últimos años, se han estudiado alternativas más económicas y de mayor durabilidad al sistema basado en Pt. En este sentido, las perovskitas han emergido como una de las propuestas más prometedoras.

Por primera vez en la literatura, Hodjati y cols., (2000) estudiaron perovskitas compuestas por Ca, Sr y Ba como catión A, y Sn, Zr y Ti como catión B, mostrando la mayor capacidad de absorción de NO_2 la perovskita BaSnO_3 . A partir de entonces, se han estudiado una gran cantidad de perovskitas, con la estructura ABO_3 , en las que se ha primado una alta capacidad de oxidación de NO a NO_2 y de adsorción de los NO_x sobre la superficie del catalizador. Habitualmente, muchos de los estudios estaban basados en La, como catión A, y Co o Mn, como catión B de la perovskita. La elección de estos elementos se basa principalmente en la elevada estabilidad estructural y actividad que confieren a la perovskita, respectivamente.

Adicionalmente, se ha observado que el catión A puede ser parcialmente sustituido por otro catión para mejorar la capacidad de oxidación del NO. En este sentido, numerosos estudios proponen la sustitución parcial del La por otra catión (Ba, Sr, Ca, Ce, etc.) como una alternativa de mejora de las propiedades físico-químicas de la perovskita. Kim y cols (2010) estudiaron los catalizadores $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0$ o $0,1$) y $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0$ o $0,1$) y observaron que la superficie específica del catalizador aumentaba al sustituir parcialmente el La por Sr (de 11 a $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y de 7 a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente). Cabe destacar que estas formulaciones permitían alcanzar una capacidad de oxidación de NO mayor que en catalizadores NSR convencionales basados en Pt.

Otra alternativa que se ha analizado en lugar de la sustitución parcial de los cationes A y/o B es la distribución de la perovskita sobre un óxido de elevada superficie, siendo los más estudiados ZrO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 y SiO_2 . Einaga y cols (2016) estudiaron el catalizador $\text{LaMnO}_3/\text{CeO}_2$ que resultó tener una mayor superficie específica y conversión de NO que la muestra sin ceria. Además, calcinando el catalizador entre 650 - 850 °C, la muestra sobre ceria ($\text{LaMnO}_3/\text{CeO}_2$) reveló mayor actividad catalítica que sobre alúmina ($\text{LaMnO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) a pesar de que esta última tenía mayor superficie específica. Sin embargo, calcinando las muestras a mayores

temperaturas (850-1050 °C) el descenso en la oxidación de NO fue menor en la muestra soportada en alúmina, debido a su mayor estabilidad a altas temperaturas.

Alternativamente, se ha estudiado el efecto de la incorporación de Pd o Pt, y el método de incorporación de los mismos, sobre la eficiencia de almacenamiento y reducción de NO_x de diferentes formulaciones basadas en perovskita. En este sentido, Wang y cols (2014) investigaron el efecto de dopar con Pt la perovskita LaCoO₃. El catalizador propuesto (LaCo_{0,92}Pt_{0,08}O₃) resultó tener una mayor actividad que el catalizador de referencia (LaCoO₃) debido a que la incorporación de Pt promueve la reducción de Co³⁺ a Co²⁺. Además, en comparación al catalizador NSR modelo mostró una mayor resistencia al envenenamiento con SO₂ y una mayor capacidad de adsorción de NO_x. En cuanto al Pd, parece una buena alternativa al Pt, por su menor coste, mayor estabilidad térmica y mayor capacidad de almacenamiento de NO_x a bajas temperaturas (Su y cols., 2007). Zhao y cols. (2018) compararon la incorporación de Pd por impregnación y por dopaje en la perovskita La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃. En su estudio, observaron que, por el método de impregnación el Pd forma PdO y se deposita en la superficie de la perovskita y por dopaje se introduce sustituyendo al catión B de la estructura perovskítica en forma de Pd²⁺ y/o Pd³⁺. En su estudio analizaron la contribución de las distintas especies de Pd formadas a la eficiencia de eliminación de NO_x y se concluyó que incorporar Pd aumenta la actividad catalítica respecto a los catalizadores sin Pd, ya que aumenta tanto la capacidad de almacenamiento de NO_x, como la eficiencia de reducción de los NO_x almacenados. Además, concluyeron que la incorporación del Pd por impregnación aumenta la capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x, al favorecer la accesibilidad de la fase activa con respecto a la muestra en la que es incorporada por dopaje.

En los últimos años, el grupo de investigación Tecnologías Químicas para la Sostenibilidad Ambiental (TQSA) ha investigado la actividad de distintas formulaciones perovskíticas en el proceso NSR. Onrubia y cols. (2017) estudiaron la capacidad de oxidación de NO y almacenamiento y reducción de NO_x de perovskitas del tipo La_{1-x}Ba_xCoO₃ y La_{1-x}Sr_xCoO₃. Se observó que el La³⁺ admite un mayor grado de sustitución con el Sr²⁺ que con el Ba²⁺ sin distorsionar la estructura de la perovskita, debido a un radio iónico más parecido al del La³⁺ (1,15 Å) en el caso del Sr²⁺ (1,13 Å) que del Ba²⁺ (1,35 Å), lo que favorecía una mayor capacidad de oxidación de NO por la presencia de una mayor proporción de vacantes de oxígeno y una mayor superficie específica. Sin embargo, el peor acomodamiento del Ba y la mayor basicidad del Ba con respecto al Sr favorece una mayor capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x con respecto a las muestras dopadas con Sr. Concretamente, la muestra que mayor actividad catalítica mostró, fue la La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃.

El principal inconveniente en ambas formulaciones era la baja superficie específica, debida a la alta temperatura de calcinación necesaria para la cristalización de la perovskita. Para solventar este inconveniente, se propuso soportar la perovskita sobre alúmina 30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/γ-Al₂O₃ (Onrubia y cols., 2019). La eficiencia de eliminación de NO_x aumentó respecto a la muestra sin alúmina, debido al favorecimiento de la difusión de las especies intermedias desde los centros de oxidación de NO a los centros de adsorción de NO_x. Sin embargo, esta formulación aún mostraba una capacidad de reducción de los NO_x almacenados limitada.

Por ese motivo, en un estudio más reciente se decidió incorporar pequeñas cargas de un metal noble sobre las formulaciones previamente estudiadas. Se escogió el Pd en vez de Pt por su mayor estabilidad térmica y menor coste. En 2 estudios consecutivos, Onrubia y cols. (2019b) y Onrubia y cols. (2020) analizaron la eficiencia de eliminación de NO_x en las formulaciones 30% La_{0,7}Sr_{0,3}CoO₃/γ-Al₂O₃ y 30% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/γ-Al₂O₃ tras la incorporación de Pd. Por un

lado, se prepararon muestras 30% $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{CoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopadas e impregnadas de Pd para observar que método de incorporación del Pd era más efectivo. Se observó, que la incorporación de Pd aumentaba notablemente la eficiencia de eliminación de NO_x , sobre todo en la muestra impregnada. La razón por la que dicho método de incorporación de Pd resultó más efectivo es que permite una distribución más homogénea del metal sobre la superficie de la perovskita, Por el contrario, al dopar la perovskita con el Pd, solo parte del Pd queda accesible en la superficie. Además, al someterse a altas temperaturas durante la calcinación este Pd superficial tiende a aglomerarse obteniendo una menor dispersión del Pd. Por otro lado, Onrubia y cols. (2020) compararon la actividad de formulaciones completas dopadas con Ba o Sr (Pd-30% $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con A= Sr o Ba). En comparación a la muestra con Sr, en la formulación con Ba había una mayor concentración y distribución de centros básicos superficiales lo permitía una mayor interacción entre el Pd y la perovskita. Como consecuencia la formulación, 1,9% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtuvo una mayor capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x , con resultados más favorables que la misma formulación con Sr y que el catalizador modelo basado en Pt.

Sin embargo, en las formulaciones desarrolladas hasta ese punto aún se observaban ciertas limitaciones. La principal desventaja es la formación de fases intermedias entre la perovskita y la alúmina, las cuales limitan la actividad catalítica. Por ello, recientemente se ha decidido explorar soportes alternativos. En ese sentido, se ha propuesto la ceria como una alternativa prometedora debido a una mayor actividad catalítica que la alúmina por una mayor interacción entre la fase perovskita y el soporte CeO_2 (Einaga y cols., 2016). En este sentido, Domínguez (2020) analizó en su Trabajo de Fin de Grado la influencia del tipo de soporte (CeO_2 , Al_2O_3 o $\text{La-Al}_2\text{O}_3$) sobre la eficiencia de eliminación de NO_x , resultando como la formulación óptima el catalizador 0,5% Pd-10% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, el cual mostró una mayor eficiencia de eliminación de NO_x que la formulación 0,5% Pd-30% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ operando, tanto en el sistema NSR simple como NSR+SCR combinado, especialmente a bajas temperaturas. Adicionalmente, el sistema NSR+SCR combinado mejoraba la eficiencia de eliminación de NO_x que el basado en el catalizador NSR modelo.

No obstante, a día de hoy, no hay estudios que analicen el efecto del $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ sobre la eficiencia de eliminación de NO_x sobre este tipo de formulaciones. Además, hay muy pocos estudios que hayan investigado el efecto del envejecimiento hidrotermal sobre la eficiencia de eliminación de NO_x de formulaciones perovskíticas. Por lo tanto, en este TFG se plantea analizar si la formulación 0,5% Pd-10% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ sigue siendo una alternativa prometedora cuando se opera en presencia de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ en la alimentación, ya que se asemeja más a las condiciones reales de operación de un motor diésel. Para ello, se estudia el efecto que tienen ambos compuestos por separado y en conjunto sobre la eficiencia de eliminación de NO_x de catalizadores del tipo 0,5% Pd-x% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ (con $x = 10\text{-}50\%$), en los que se varía la carga de perovskita. Además, se estudia el efecto del envejecimiento hidrotermal sobre la estabilidad y durabilidad de estos catalizadores. Para ello, se preparan catalizadores adicionales, partiendo de la formulación perovskítica óptima propuesta previamente en presencia de alimentaciones complejas, en los que se varía el tipo (Pt o Pd) y el método de incorporación (dopaje o impregnación) de la fase reductora sobre la formulación determinada como óptima en presencia de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ y el efecto del envejecimiento sobre la eficiencia de eliminación de NO_x .

2. OBJETIVOS

El endurecimiento de la legislación vigente que establece los límites de emisión de contaminantes en los vehículos diésel ha impulsado la necesidad de desarrollar nuevas alternativas tecnológicas que permitan mantener las emisiones por debajo de los valores límite fijados. En los vehículos diésel al operar en condiciones oxidantes, el mayor reto tecnológico que queda aún por resolver es la reducción de las emisiones de los óxidos de nitrógeno. Actualmente, las tecnologías más prometedoras desarrolladas son el sistema NSR, el sistema SCR y el sistema combinado NSR+SCR. Esta última alternativa ha surgido recientemente para dar solución a las limitaciones individuales de las tecnologías NSR y SCR simple. Sin embargo, el catalizador NSR empleados aún sigue requiriendo de elevadas cargas de metal noble (principalmente Pt), lo que limita su estabilidad térmica y aumenta el coste del sistema NSR-SCR combinado.

Una alternativa a los catalizadores basados en Pt, tanto para el sistema NSR simple como NSR-SCR combinado, son las perovskitas (ABX_3). Estos óxidos presentan una gran estabilidad térmica, bajo coste y una elevada capacidad de oxidación de NO. Estudios previos realizados en el grupo TQSA propusieron la formulación perovskítica 0,5% Pd-30% $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3/Al_2O_3$ como una alternativa prometedora al catalizador modelo basado en Pt, el Pt-Ba/ Al_2O_3 . Posteriormente, en una etapa más avanzada, se determinó que la ceria presenta ciertas ventajas respecto a la alúmina como soporte, ya que se evita la formación de $CoAl_2O_4$, especie intermedia altamente estable, y promueve una mayor conversión de NO_x a menores temperaturas. En esta línea, Domínguez (2020) propuso la formulación 0,5% Pd-10% $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3/CeO_2$ como alternativa más prometedora al catalizador soportado sobre Al_2O_3 . Sin embargo, la comparación de los catalizadores se llevó a cabo con alimentaciones simples, es decir en ausencia de CO_2 y H_2O en la alimentación. Teniendo en cuenta que compuestos están habitualmente presentes en los gases de escape de los vehículos, interesa evaluar la actividad en su presencia. Además, la durabilidad de los catalizadores perovskíticos no se evaluó.

En base a lo anteriormente expuesto el objetivo principal de este TFG es estudiar la viabilidad y durabilidad de los catalizadores perovskíticos, soportados sobre ceria, en condiciones más cercanas a las de operación en un vehículo diésel real, es decir, en presencia de CO_2+H_2O .

A raíz de dicho objetivo fundamental se plantean los siguientes objetivos concretos:

- Comparación de la eficiencia de eliminación de NO_x de sistemas NSR y NSR+SCR compuesto por formulaciones NSR del tipo 0,5% Pd-x% $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3/CeO_2$ (x=10-50%) y un catalizador SCR del tipo Cu/SAPO-34, en presencia de CO_2 y/o H_2O . El objetivo es determinar la formulación óptima en condiciones reales de operación, así como analizar la influencia individual y en conjunto del CO_2+H_2O .
- Estudio de la influencia de la variación de la concentración del agente reductor H_2 (1-4%) sobre la eficiencia de eliminación de NO_x en la formulación determinada como óptima en el apartado anterior.
- Análisis de la influencia de la modificación del tipo (Pt o Pd) y el método de incorporación (dopaje o impregnación) de la fase reductora sobre las principales propiedades físico-químicas, la actividad catalítica y la durabilidad de los sistemas NSR y NSR+SCR.

3. MATERIALES Y EQUIPOS

En este apartado se detalla el procedimiento experimental para la síntesis de los catalizadores preparados a lo largo de este TFG que son los siguientes: Pd-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, Pt-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Pt}_y\text{O}_3/\text{CeO}_2$ y 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_3/\text{CeO}_2$. En todas las formulaciones se ha mantenido el contenido nominal del Pt o Pd en el 0,5%, independientemente del método de incorporación empleado. También se explica el fundamento teórico y el procedimiento experimental de las diferentes técnicas de caracterización que se han empleado a lo largo de este TFG. Finalmente, se describen el sistema de reacción y los parámetros catalíticos empleados para comparar la eficiencia de eliminación de NO_x de las diferentes formulaciones perovskíticas operando en el sistema NSR simple y del sistema NSR+SCR combinado.

3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Reactivos

A continuación, se especifican los compuestos empleados como precursores para la síntesis de los diferentes catalizadores (perovskita, agente reductor y soporte) así como los gases empleados durante la preparación, caracterización y ensayos de reacción.

La síntesis de la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ se realiza a partir de los nitratos metálicos correspondientes: nitrato de lantano hexahidratado ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 99%, nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) con una pureza del 99% y nitrato de cobalto hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 98%; todos ellos de la casa *Sigma-Aldrich*. Como precursor de la fase reductora, es decir, paladio o platino, se ha utilizado nitrato de tetraaminpaladio (II) ($(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$) y nitrato de tetraaminplatino (II) ($(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$), respectivamente, ambos con una pureza del 99,9% de la casa *Alfa Aesar*. La elección de las sales precursoras en forma de nitratos se debe a que actúan como agentes oxidantes en la conformación de la perovskita por el método del ácido cítrico y a que gracias a su alta solubilidad en agua facilitan la homogenización de los precursores (Yarbay y cols., 2012).

Como agente complejante, combustible y dispersante de los óxidos metálicos, se utiliza ácido cítrico monohidratado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), con una pureza del 99,5% de la casa *Panreac*. Este compuesto promueve una auto-oxidación estable en presencia de cationes oxidantes, lo que favorece la formación de la perovskita con una elevada superficie específica y una alta homogeneidad de los diferentes compuestos en superficie.

Para ajustar el pH de la disolución resultante tras la mezcla de los diferentes nitratos metálicos y el ácido cítrico, se ha utilizado una disolución amoniacal del 25% de la casa *Sigma Aldrich*.

Por otro lado, como soporte de la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ y del agente reductor (Pt o Pd) se emplea óxido de cerio (IV) (CeO_2), cuya sal precursora utilizada ha sido un nitrato de cerio hexahidratado ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con una pureza del 99,9 %, de la casa *Sigma Aldrich*.

Los gases empleados a lo largo de la experimentación son los mencionados:

- En la etapa de calcinación de la perovskita soportada se ha empleado un flujo de 5% O_2/He proveniente de una botella de mezcla de la casa *Praxair*.

- Para las técnicas de caracterización se ha empleado: He del 99,999%, 5% O₂/He y 5% H₂/Ar para el TPR-H₂, Ar y H₂ del 99,999%, y 5% H₂/Ar para el TPD-H₂ y un flujo de N₂ del 99,999% para la fisisorción; todos ellos suministrados por la casa *Praxair*.
- Para los ensayos de reacción se han utilizado flujos de Ar del 99,8% y una mezcla del 10% de NO/Ar de *Air Liquide* y H₂ del 99,99%, O₂ del 99,99% y CO₂ del 99,99% de pureza suministrado por *Praxair*.

3.1.2. Métodos de preparación de los catalizadores

En este apartado, se explica el procedimiento experimental empleado para la síntesis de los catalizadores perovskíticos. Esta etapa es crítica para la actividad del catalizador, ya que, sus principales propiedades físico-químicas dependen de ello.

En primer lugar, la obtención del soporte CeO₂ se obtiene tras la descomposición térmica de la sal precursora Ce(NO₃)₃·6H₂O. Para ello se introduce la cantidad deseada del precursor en una mufla aumentando la temperatura a razón de 1 °C/min hasta 500 °C, temperatura a la que se mantiene durante 4 h. La ceria obtenida se muele y se tamiza hasta obtener un tamaño de partícula inferior a 0,3 mm.

La preparación de la perovskita se hace siguiendo el método combinado del ácido cítrico e impregnación húmeda. Primero, se calcula la cantidad necesaria de los sales precursoras de La, Ba, Co y C₆H₈O₇ para obtener un 20% de perovskita soportada sobre la ceria. Una vez pesada la masa de cada sal se disuelven por separado (en 5 mL) y se añaden en intervalos de 5 min a un vaso de precipitados de 1L con fuerte agitación para su homogenización. El orden de incorporación de las sales precursoras es el siguiente: inicialmente incorpora el precursor de La, seguido del de Ba y finalmente el de Co. Tras incorporar cada precursor se enjuaga el vaso de precipitados empleado para su disolución con 2 mL de agua destilada y se adiciona sobre la disolución resultante para evitar pérdidas de las diferentes sales precursoras. La disolución resultante se deja 30 min homogenizándose, y pasado ese tiempo se incorpora el ácido cítrico, que previamente se ha disuelto y enjuagado en otros 7 mL. La relación del ácido cítrico con respecto a los nitratos metálicos totales empleas es de 1,1. A continuación, se añade agua destilada hasta fijar la concentración total de los compuestos en disolución en 0,95 mol/L. Finalmente, se deja homogeneizar otros 30 min la disolución bajo una fuerte agitación y una vez transcurrido este tiempo se añade NH₃ gota a gota hasta obtener un pH de la disolución resultante de 8.

Tras dejar estabilizarse el pH 1 hora se ha procedido a la impregnación de la disolución precursora de la perovskita sobre la ceria, mediante el método de impregnación húmeda. Para ello, se pesa la cantidad necesaria de la ceria para conseguir un 80% de la misma en el catalizador y se coloca en el rotavapor (modelo *B-480* de la casa *Büchi*) durante 30 min para llevar a cabo su secado y desgasificación. Pasada la media hora, se añade la disolución que se quiere impregnar y se deja homogeneizar durante 30 min bajo fuerte agitación para lograr una buena distribución de la perovskita sobre el soporte. Posteriormente, se comienza con la evaporación controlada de la disolución a vacío hasta obtener un gel viscoso uniformemente distribuido sobre la ceria. Para ello, el balón de cola se ha sumergido en el baño termostático a unos 33 °C. A continuación, el gel viscoso obtenido se seca un horno a 120°C durante 12 horas para eliminar la humedad residual (humedad y agua combinada). Por último, la muestra obtenida se calcina con una rampa de calcinación de 2,75 °C/min hasta 650 °C (4 horas). Durante este proceso se descomponen los nitratos y el ácido cítrico y se conforma la estructura de perovskítica.

El Pt o Pd se incorpora con dos métodos distintos. Por un lado, para las muestras impregnadas se utiliza el método de impregnación húmeda secuencial sobre la perovskita soportada. Para ello, se pesa la masa de precursor de Pt o el volumen de Pd necesarios que se ha calculado previamente para obtener un 0,5% de estos compuestos en el catalizador final. A continuación, se coloca la perovskita soportada en el rotavapor durante 30 min para su desgasificación y después se añade poco a poco el metal correspondiente, dejándolo otros 30 min para homogenizar. Posteriormente, comienza la evaporación lenta en el baño a 30 °C con una velocidad de agitación de 120 rpm. Para terminar, se seca la muestra a 120 °C con el fin de eliminar la humedad residual y se calcina en una mufla con aire estático a 500 °C (4 horas) y una rampa de calentamiento de 1 °C/min. Las muestras obtenidas tras el procedimiento explicado son 0,5% Pd-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ y 0,5% Pt-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, cuya nomenclatura se ha simplificado en Pd-20 LBCO/CeO₂ y Pt-20 LBCO/CeO₂ para facilitar su lectura e identificación.

Por otro lado, para las muestras dopadas, el mismo contenido de metal noble (0,5%) se incorpora en la estructura perovskítica, sustituyendo parcialmente el Co por Pt o Pd. Para ello, el precursor de Pt o Pd se disuelve en 7 mL de agua destilada y se añade a la disolución con el resto de precursores de la perovskita, una vez incorporado el precursor de Co. El resto del procedimiento para obtener la perovskita soportada sobre ceria es igual al explicado previamente y las formulaciones obtenidas por este procedimiento son las siguientes: 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Pd}_y\text{O}_3/\text{CeO}_2$ y 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}\text{Pt}_y\text{O}_3/\text{CeO}_2$. La nomenclatura empleada para estas formulaciones es la siguiente: 20 LBC(Pd)O/CeO₂ y 20 LBC(Pt)O/CeO₂.

Para llevar a cabo la caracterización y los ensayos catalíticos de las muestras, estas se han empastillado, molido y tamizado hasta conseguir un tamaño de partícula de entre 0,3 y 0,5 mm. De este modo se evita grandes pérdidas de carga en el lecho catalítico y mejorar su resistencia mecánica.

3.2. ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se explica el fundamento teórico, el procedimiento experimental y los equipos empleados para la caracterización de los catalizadores preparados. Las técnicas de caracterización empleadas en este TFG son: difracción de rayos X (DRX), adsorción física de gases, espectroscopía de emisión atómica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES), reducción a temperatura programada con H₂ (TPR-H₂) y desorción a temperatura programada con H₂ (TPD-H₂).

3.2.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se utiliza para identificar las fases cristalinas de un sólido. Se basa en la interacción de los rayos con la materia, que puede darse a través de distintos procesos. En el caso de la difracción, parte de los fotones del haz incidente son desviados sin que haya pérdida de energía. Estos fotones constituyen la radiación dispersada y tienen la misma longitud de onda que la radiación incidente. Los rayos X tienen la capacidad de difractarse en una estructura cristalina, la cual se conforma por átomos dispuestos en el espacio de forma ordenada y periódica, que forman planos cristalinos. La ley de Bragg, formulada por W. L. Bragg en 1913, relaciona la longitud de onda de los rayos X con la distancia entre cada familia de planos cristalinos (Ecuación 12), teniendo en cuenta que cada familia de planos está separada por un espacio constante y por ello, los rayos difractan en el mismo ángulo (Suryanarayana y Norton, 1998).

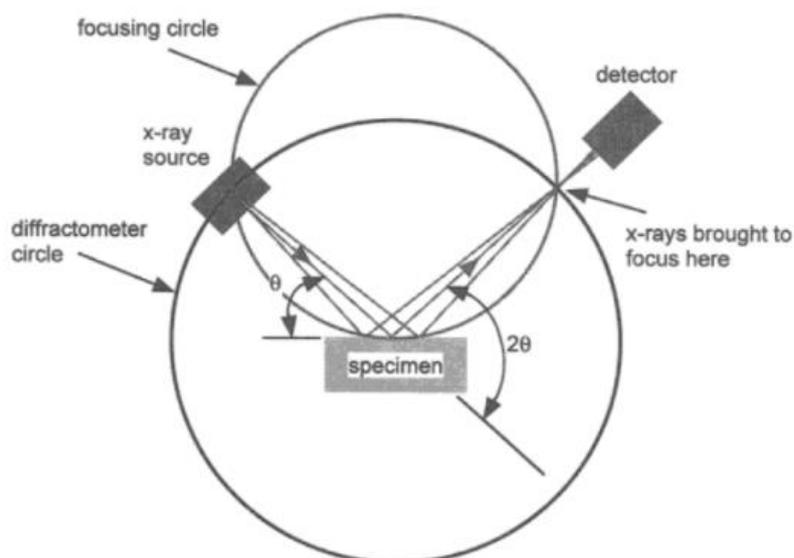


Figura 6.- Esquema del funcionamiento del difractor de rayos X.

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad (12)$$

donde:

λ = longitud de onda de los rayos X (nm).

n = múltiplo de la longitud de onda.

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

θ = ángulo de incidencia de los rayos X ($^{\circ}$).

La técnica empleada para llevar a cabo el análisis ha sido el “método de polvo”. Esta técnica se basa en la dispersión de las partículas dispuestas al azar, permitiendo que todas las posibles orientaciones queden representadas en la superficie y el haz pueda llegar a ellas. Para ello, se han molido las muestras exhaustivamente hasta obtener un polvo fino, sobre el que incide el haz de rayos X. El ángulo entre la fuente de rayos X y la muestra es el ángulo de Bragg θ y el ángulo entre la fuente y el detector es 2θ (Figura 6). De esta forma, la muestra gira en el equipo mientras el ángulo de incidencia θ varía y el detector realiza un barrido continuo. Se consigue una serie de picos correspondientes a los rayos X difractados en la superficie característicos de cada fase cristalina y lo que se representa en el difractograma es la intensidad de dichos picos frente a la posición (2θ). La identificación de cada fase se realiza por comparativa entre el difractograma obtenido experimentalmente con los propios de cada fase que se recogen en una base de datos.

A partir de la técnica de difracción de rayos X se calcula el tamaño del cristal de las perovskitas aplicando la ecuación de Scherrer:

$$d_c = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (13)$$

siendo:

K = factor de forma (0,89 para las partículas redondas).

λ = la longitud de onda de la radiación X (nm).

β = el ensanchamiento neto del pico de difracción (radianes de 2θ)

El ensanchamiento del pico de difracción según Scherrer se puede calcular como:

$$\beta = \beta_{\text{obs}} - \beta_{\text{ins}} \quad (14)$$

siendo β_{ins} la anchura instrumental (\AA) y β_{obs} la anchura observada (\AA).

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se ha llevado a cabo en el difractómetro modelo *PW1710* de la casa *Philips*, con geometría Bragg-Bretano, operando con la radiación ($K\alpha = 1,581874 \text{ \AA}$) del cobre. El equipo se ha controlado mediante el software *X'pert Data Collector*. Las condiciones de medidas han sido un barrido angular en el intervalo $10\text{-}100^\circ$ para 2θ , tamaño de paso de $0,02^\circ$ en 2θ y tiempo de paso 1 s.

Se han molido manualmente las muestras que se van a analizar hasta obtener un polvo fino, con el fin de obtener una granulometría homogénea. A continuación, se han llevado las muestras a la Unidad de Análisis de Rocas y Minerales del Servicio General de Rayos X de la Universidad del País Vasco, donde se ha realizado el análisis.

3.2.2. Adsorción física de gases

La adsorción física de gases (fisisorción) es uno de los métodos más empleados para la obtención de las propiedades texturales de los catalizadores. Concretamente, mediante esta técnica se ha obtenido la superficie específica de los catalizadores, así como el diámetro y el volumen específico de los poros.

El principio de la adsorción física de gases se basa en que las fuerzas a nivel molecular de la superficie del sólido que se quiere caracterizar (adsorbente) interaccionan con el gas (adsorbato) y se generan enlaces de Van der Waals entre ambos (Brunauer y cols., 1938). El adsorbato que se utiliza es N_2 por lo que el proceso de adsorción se ha llevado a cabo a -196°C , la temperatura de ebullición del N_2 líquido. En el proceso se forma una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente, por lo que la cantidad de adsorbato necesario para formar una monocapa depende del tamaño de la molécula de adsorbato. En este caso, el N_2 tiene un valor medio del área de sección transversal de $0,162 \text{ nm}^2$ (Onrubia, 2019).

Para conocer el volumen necesario de adsorbato que permite el recubrimiento de toda la superficie accesible del catalizador en forma de monocapa se representan las isotermas de adsorción obtenidas en el análisis. Brunauer, Emmett, y Teller propusieron cinco modelos de isoterma, a los que posteriormente, Sing añadió un último modelo (Unger y cols., 1988). En la Figura 7 se muestran las seis posibles isotermas, que representan el volumen de gas adsorbido una vez alcanzado el equilibrio en función de la presión relativa del adsorbato. De estas seis isotermas los modelos más comunes característicos de los catalizadores son los siguientes:

- Tipo I: se conoce como la isoterma de Langmuir y se corresponde a sólidos microporosos (tamaño de poro menor que 2 nm).
- Tipo II: es característica de sólidos macroporosos o no porosos con un tamaño de poro mayor que 50 nm.

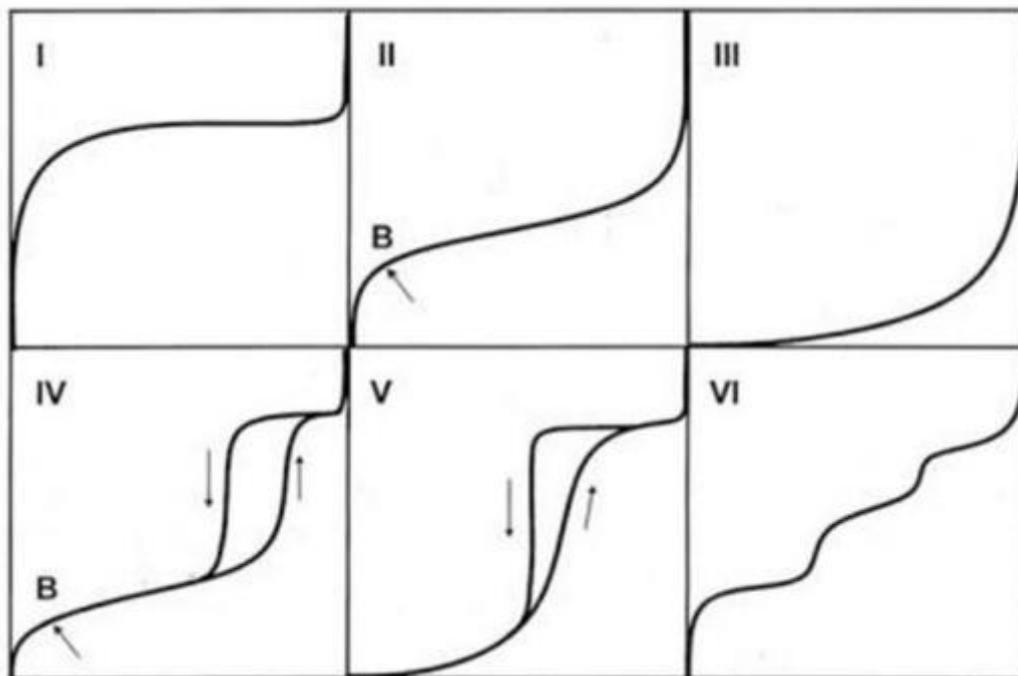


Figura 7.- Representación de las 6 isothermas más comunes según la IUPAC, donde el eje X representa la presión relativa (P/P_0) y el eje Y la cantidad de gas adsorbida.

- Tipo IV: se corresponde a sólidos mesoporosos con tamaño de poro entre 2 y 50 nm, entre los que se encuentra la ceria empleada en los catalizadores estudiados
- Tipo VI: se da en sólidos ultramicroporosos con tamaño de poro regular.

Para calcular el área superficial el método más empleado es el ajuste de las isothermas a la ecuación de Brunauer, Emmett y Teller, conocida como ecuación BET (Brunauer y cols., 1938):

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{c-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

donde:

C: constante función de las entalpias de adsorción y desorción.

P: presión (KPa).

P_0 : presión de saturación del adsorbato (KPa).

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

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

Dando valores a las presiones relativas entre 0,05 y 0,2 se calculan V_m y C mediante los cuales se puede determinar la superficie específica BET:

$$S_{\text{BET}} = 10^{-18} \frac{V_m N_A}{m V_{\text{mol}}} A_m \quad (16)$$

donde:

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

m: masa del catalizador (g).

N_A : Número de Avogadro.

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

La desorción del gas en los poros más pequeños puede verse dificultada por procesos de condensación capilar, lo que deriva en que las ramas de adsorción y desorción no sean coincidentes. Este fenómeno es conocido como histéresis y permite conocer la distribución de tamaño de poros en base a la forma que tome y la presión relativa a la que aparezca. En muestras mesoporosas se utiliza el método BJH (Barrett, Joyner y Halenda) basado en la ecuación de Kelvin:

$$r_p = \frac{2\Psi V_{ads} \cos(\nu)}{RT \ln \frac{P}{P_0}} 10^3 + e \quad (17)$$

siendo:

e: espesor de la capa adsorbida (nm).

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

r_p : radio de poro (nm).

T: temperatura (K).

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

Ψ : tensión superficial del adsorbato (nm).

Procedimiento experimental

Los análisis de las diferentes muestras se han llevado a cabo en el equipo *TRISTAR II 3020* de la casa *Micromeritics*. El análisis óptimo se realiza para masas que proporcionen un área superficial entre $20-50 m^2$. Se ha seleccionado un valor intermedio de $30 m^2$, para lo que, según estudios previos, se necesita $0,3 g$ de muestra de catalizador aproximadamente. El equipo permite analizar tres muestras simultáneamente.

Primero, se pesan las muestras y se introducen en un reactor de cuarzo. A continuación, se lleva a cabo un proceso de desgasificación a presión ambiental y $300 ^\circ C$ durante 8 horas para eliminar la humedad y las impurezas que puedan contener las muestras. Por lo tanto, después de la desgasificación hay que volver a pesar las muestras, ya que habrá habido una ligera pérdida de masa al eliminar las impurezas.

Finalmente, se colocan las muestras en el equipo de fisisorción con una camisa porosa cubriendo el reactor para promover una distribución homogénea del N_2 a lo largo del mismo. Además, se coloca un recipiente con nitrógeno líquido en el elevador para mantener la temperatura deseada y se pone en marcha el programa con el protocolo creado para el análisis. De forma automática, se van adicionando volúmenes de nitrógeno específicos y registrando los valores de presión de equilibrio. De esta forma, se van obteniendo los puntos de la isoterma de adsorción. De forma análoga, la isoterma de desorción se obtiene eliminando volúmenes conocidos de nitrógeno anotando las presiones de equilibrio hasta alcanzarse el cierre del ciclo de histéresis. Mediante las ecuaciones explicadas anteriormente y los datos obtenidos, el programa calcula la superficie específica de los catalizadores, el diámetro y el volumen específico de los poros.

3.2.3. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES)

La espectroscopía de emisión atómica analiza la radiación emitida por átomos o iones en estado excitado. Teniendo en cuenta que la longitud de onda de la radiación emitida es característica de cada elemento y que la intensidad de dicha radiación a una determinada longitud de onda es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra, se puede determinar los elementos que componen la muestra y su proporción. Esta técnica es muy sensible por lo que en este caso resulta especialmente interesante para determinar la cantidad de fase reductora (Pt o Pd) presente en las muestras, así como el resto los metales que conforman el catalizador: La, Ba, Co y Ce.

La técnica consiste en la generación de radiación por parte de los iones de los catalizadores que se someten a un proceso de disolución, nebulización y ruptura de enlaces para obtener iones en estado de excitación. Para ello, se necesita un aporte energético mediante el plasma, que es un gas constituido por partículas neutras y cargadas (iones). Es decir, se emplea un gas altamente ionizado pero que globalmente es neutro y emite radiación. Normalmente se emplea el Ar por su escasa reactividad y elevada energía de ionización. Al volver a su estado fundamental, los iones emiten radiación, que es la que se cuantifica para identificar los metales y su cantidad.

Procedimiento experimental

El primer paso consiste en disgregar las muestras. Para ello, se muele y se pesa una cantidad conocida de muestra (en torno a 10 mg) y se introduce en un tubo de teflón donde se realiza la digestión de la muestra por ataque químico. Para ello, se pone en contacto la muestra con agua regia, la cual está compuesta por una mezcla ácida de HNO₃ y HCl en relación 1:3 (se han empleado 2 y 6 mL, respectivamente). Posteriormente, se colocan los tubos en el carrusel de microondas *MARS 5 VERSION 194A07* y se calientan hasta 140 °C durante 1 hora. En una segunda etapa, se completa la digestión del catalizador mediante la adición de unas gotas de HF a la disolución resultante. La disolución ácida obtenida es diluida y se deja en una placa calefactora a una temperatura de 190 °C durante 48 horas. Finalmente, la disolución obtenida se enrasa a un volumen conocido (250 mL) con agua miliQ.

De este matraz se cogen 10 mL de muestra para el análisis, el cual se realiza en los laboratorios SGIker de la Plataforma Tecnológica Martina Casiano. El equipo empleado es un *Horiba* modelo *Yobin Yvon Activa* de los Servicios Generales de Análisis SGIKER de la UPV/EHU.

3.2.4. Reducción a temperatura programada con hidrógeno (TPR-H₂)

La técnica de la reducción a temperatura programada sirve para obtener las propiedades redox de catalizadores metálicos. Esta técnica permite identificar y cuantificar las especies reducibles y determinar el grado de reducibilidad de las mismas. Estas propiedades son de suma importancia ya que, la actividad del catalizador depende de la capacidad de oxidación-reducción de las diferentes especies presentes en el catalizador. En los catalizadores estudiados en el presente TFG las principales especies reducibles son: la fase activa (Pt o Pd), el Co de la perovskita y el soporte de ceria.

La técnica se basa en la reducción de las especies en un sólido en presencia de un gas reductor mientras se incrementa la temperatura de forma lineal (Gervasini, 2013). El gas más empleado es el H₂ por su sencillez y alto poder reductor. Analizando el consumo de gas en función de la temperatura se conoce la reducibilidad de las especies y mediante la integración del caudal del

agente reductor frente al tiempo se puede determinar la cantidad de especies metálicas, la distribución del metal y la interacción entre el metal y el soporte.

Procedimiento experimental

El equipo empleado para realizar el análisis TPR-H₂ ha sido el *AutoChem II* de la casa *Micromeritics*. Para ello se han empleado H₂ como agente reductor. En equipo consta de tres elementos principales: un detector de conductividad térmica, varios controladores de flujo másico de gases para preparar las mezclas deseadas y un horno.

Inicialmente, se pesa la muestra (alrededor de 0,12 g) y se introduce en un reactor de lecho fijo de lana de cuarzo en forma de U, que se coloca en el horno del equipo. Primero se realiza un pretratamiento para la limpieza del catalizador. Para ello, la muestra se calienta hasta 500 °C con una rampa de 10 °C/min en una mezcla de 5% O₂/He (50 mL/min). De esta forma, se oxidan las especies que puedan estar parcialmente reducidas y se eliminan impurezas y humedad presentes en las muestras. Posteriormente, se estabiliza la muestra a 500 °C durante 5 min con un flujo de He para arrastrar el oxígeno residual presente.

A continuación, se procede a enfriar la muestra en la misma atmósfera que la etapa anterior hasta una temperatura de -10 °C. Para ello, se hace pasar el aire de refrigeración por nitrógeno líquido para poder alcanzar dicha temperatura. Esta etapa es necesaria para poder observar la reducción del Pt, y especialmente del Pd, ya que habitualmente ocurre por debajo de la temperatura ambiental.

Finalmente, se realiza la reducción a temperatura programada con un flujo de 5% H₂/Ar de 50 mL/min con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900 °C. Para evitar que el agua que se produce en la reducción llegue al detector y altere la medida de la conductividad, la corriente gaseosa pasa por un baño refrigerante compuesto por una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol para condensar el agua generada.

3.2.5. Desorción a temperatura programada de hidrógeno (TPD-H₂)

La desorción a temperatura programada consiste en la medición de la cantidad desorbida de un compuesto (en este caso se emplea H₂) en un flujo de gas inerte en función de la temperatura, habiendo saturado previamente el catalizador con el compuesto a analizar. Mediante esta técnica se obtiene la cantidad desorbida de H₂ en función de la temperatura, que proporciona información sobre la interacción entre la molécula sonda y la muestra. A partir del perfil de desorción de H₂ obtenido en cada caso se puede conocer (Rakic y Damjanovic, 2013): el número total de especies de la molécula desorbida por gramo de catalizador, así como la interacción del H₂ adsorbido con los centros activos del catalizador. Para ello, es necesario integrar los picos de desorción obtenidos a temperatura creciente para las diferentes muestras.

A partir de la integración del primer pico del perfil obtenido en el H₂-TPD, que se asocia al Pt o Pd, se calcula la dispersión (D), el área superficial específica (S_i , donde i =Pt o Pd) y el tamaño medio (d_i) del Pt o Pd:

$$D(\%) = \frac{2V_{ad}M_{f_{i/H}}}{m P V_m d_r} * 100 \quad (18)$$

$$S_i = \frac{2 V_{ad} N_A \delta_i}{m V_m} \quad (19)$$

$$d_i = \frac{6 * 10^3 P}{\rho_i S_i} \quad (20)$$

donde:

V_{ad} : volumen adsorbido (mL).

M : masa molecular (106,4 g/mol en el caso del Pd y 195,09 g/mol par el Pt).

$f_{i/H}$: factor estequiométrico entre el metal noble y el hidrógeno, siendo i =Pd o Pt (1 en ambos casos).

m : masa de catalizador empleada en el H₂-TPD (g).

P : fracción molar del Pt o Pd en el catalizador (mol/L).

V_m : volumen molar del H₂ (22,4 L/mol).

d_r : grado de reducción del metal noble, se estima que es el 100%.

N_A : número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

δ_i : área transversal atómica ($\delta_{Pd} = 0,0787 \text{ nm}^2$ y $\delta_{Pt} = 0,08 \text{ nm}^2$).

ρ_i : densidad ($\rho_{Pd} = 12,02 \text{ g/cm}^3$ y $\rho_{Pt} = 21,45 \text{ g/cm}^3$).

Procedimiento experimental

El equipo empleado para llevar a cabo los experimentos de H₂-TPD es el mismo que el empleado para los experimentos de H₂-TPR, el *AutoChem II* de la casa *Micromeritics*. Para ello, es necesario cambiar los gases a utilizar y el protocolo de análisis, el cual se resume a continuación.

Primero, se pesan 0,15 g de muestra aproximadamente, y se introducen en el reactor de lecho fijo de lana de cuarzo en forma de U, el cual se coloca en el horno del equipo. Inicialmente, la corriente gaseosa pasa por un baño refrigerante compuesto por una mezcla de nitrógeno líquido e isopropanol para evitar que el agua llegue al detector. Se aumenta la temperatura hasta 450 °C en presencia de un flujo de 5% H₂/Ar de 50 mL/ min durante 2 horas, de forma que se reduzca la muestra y se eliminen las impurezas.

Después, se baja la temperatura hasta 40 °C en flujo de Ar de 50 mL/min durante 30 min. Pasado ese tiempo, se satura la muestra con H₂ puro a la misma temperatura durante 1 hora. Una vez saturado el catalizador con H₂, se vuelve a cambiar el flujo a Ar durante otra hora para purgar el H₂ residual.

Finalmente, se da la desorción a temperatura programada de H₂. Para ello se calienta la muestra con una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta 900 °C en flujo de Ar de 50 mL/min.

3.3. SISTEMA DE REACCIÓN

Los experimentos NSR y NSR+SCR se han llevado a cabo en una bancada de reacción con control automatizado de las variables de proceso de los laboratorios del grupo TQSA (Figura 8). El equipo consta de tres elementos principales: el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de análisis, cuyo funcionamiento se detalla a continuación.

3.3.1. Sistema de alimentación

El sistema de alimentación permite simular los gases de escape que entran a los convertidores catalíticos en un motor diésel. Concretamente, consta de 11 líneas a través de las cuales se pueden introducir los siguientes gases al sistema de reacción: N₂, Ar, CO, CO₂, SO₂, C₃H₆, NO,

O₂ y H₂. El C₃H₆ y el CO están divididos en dos líneas cada uno, siendo una para caudales altos (150 L/min) y otra para moderados (4 L/min).

La alimentación pasa al reactor o directamente al sistema de análisis con un sistema de válvulas de 2 vías, tras pasar previamente por los siguientes elementos:

- Filtro: Evita que se introduzcan impurezas en el sistema.
- Electroválvulas de dos vías (marca *Parker Lucifer*): permite la entrada de los gases al sistema.
- Controladores de flujo másico (marca *Brooks*, modelo *MCF 5850 TR*): regulan el caudal de los gases que forman la alimentación.
- Transductor de presión (marca *Nuova Firma Bravo*): mide la presión de la línea.
- Electroválvulas de tres vías (marca *Parker Lucifer*): permite dirigir la alimentación hacia el reactor o a venteo.
- Válvula anti-retorno: asegura que los gases avancen por la línea y se mezclen en colector.

Las válvulas y el controlador de flujo másico se accionan mediante un *PLC Siemens* y el control y la adquisición de datos se realiza mediante el programa *SCADA*. Además, el control de las variables del proceso se realiza automáticamente mediante un software especializado.

Para alimentar agua a la reacción la corriente se redirecciona a un evaporador-mezclador controlador CEM (marca *Bronkhorst*, modelo *W-102A-121-K*) que controla la temperatura de evaporación y homogeniza la alimentación. Asimismo, todas las líneas de alimentación están calorifugadas para evitar que el agua se condense.

Para este TFG en los ensayos NSR y NSR+SCR se ha alimentado de forma continua NO, Ar, CO₂ y H₂O. Mientras que el O₂ y el H₂ se han alimentado cíclicamente en los periodos pobre rico, respectivamente. Para ello, el O₂ se redirecciona en el periodo rico con la válvula de 3 vías a venteo, de igual manera que el H₂ es redireccionado en el periodo pobre.

3.3.2. Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por dos hornos con tres controladores de temperatura, un reactor tubular de acero inoxidable y una pieza en “T” pasante para cada horno. Para los experimentos en el sistema NSR se emplea solo el horno superior, mientras que para los experimentos NSR+SCR se emplean los dos hornos (Figura 8) operando en serie, en los que la salida del horno superior (catalizador NSR) se dirige a la entrada del horno inferior (catalizador SCR). Los reactores tubulares de acero inoxidable en los que se introduce el catalizador se acoplan a los hornos y funcionan como flujo pistón, atravesados por el flujo de gas en sentido descendente.

Los elementos del sistema de reacción y sus principales características se resumen en los siguientes:

- Horno cilíndrico ($D_{ext} = 35$ cm, $D_{int} = 9$ cm, $L = 43$ cm). La temperatura de reacción se establece a través de tres resistencias en cada horno que se controlan con el sistema

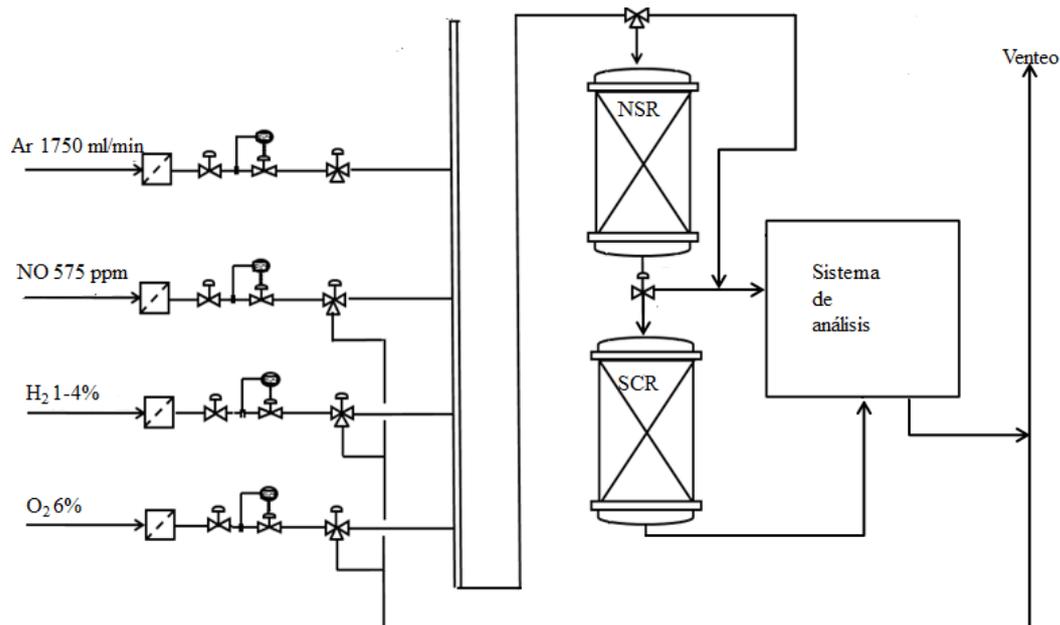


Figura 8.- Diagrama del equipo de reacción empleado.

SCADA. Las resistencias se hayan a la entrada, salida y punto intermedio de cada horno (7,5, 12,5 y 26 cm de la base) y están revestidas por un aislante con un espesor de 13 cm.

- Tubo externo ($D_{ext} = 35$ cm, $D_{int} = 21$ cm, $L = 130$ cm). Es concéntrico al horno y es donde se introduce el tubo de reacción.
- Tubo de reacción ($D_{ext} = 17,5$ mm, $D_{int} = 13$ mm, $L = 130$ mm). Es de acero inoxidable y permite el cierre hermético del sistema al fijarse por la parte inferior del sistema de reacción mediante una serie de juntas y bridas. Dentro del tubo de reacción se introduce el catalizador en un lecho fijo de cuarzo y lana.
- Dos termopares que miden la temperatura en las tres resistencias de cada horno.

3.3.3. Sistema de análisis

El sistema de análisis en serie FTIR-QMS está montado en un armario modelo *Tempered* de la casa *RETEX* y está formado por tres partes: el sistema de toma de muestra, el analizador FTIR y el analizador QMS.

El sistema de toma de muestra para el analizador FTIR sirve para ajustar la temperatura y el caudal de la muestra a analizar y los gases de purga del analizador. Para conseguir la temperatura deseada en la celda de análisis (190 °C), la muestra circula por una línea calefactora que la calienta con una resistencia y un termopar tipo K mide la temperatura e informa cuando está lista para el análisis. Las principales válvulas del sistema son: una válvula de tres vías que permite la entrada de la muestra al sistema de análisis y dos electroválvulas que permiten la entrada del gas de purga (N_2).

El analizador FTIR *Multigas Analyzer 2030* de la casa *MKS* se encarga de la medición de los gases. El espectrómetro emplea un número de onda entre 400 y 500 cm^{-1} y trata los datos mediante la transformada de Fourier. La fuente de radiación debe ser continua y de intensidad constante en un amplio intervalo de longitudes de onda, empleando en este caso una fuente

Globar. Esta consta de una varilla cilíndrica de carburo de silicio con electrodos de aluminio en los extremos y opera a 1200 °C. El sistema de análisis utiliza un detector fotoconductor refrigerado. Se introduce una corriente de nitrógeno para eliminar el CO₂ y H₂O y que no interfieran en el espectro y se añade nitrógeno líquido para enfriar el detector *MCT* y disminuir el ruido. Finalmente, se hace la medición de la muestra y junto con la medida de referencia se calcula la absorbancia a distintas frecuencias.

La técnica de espectrometría de masas se realiza en el analizador QMS y se emplea para detectar el O₂, H₂ y N₂, ya que no pueden ser detectados por el analizador FTIR. Esta técnica consiste en la separación de núcleos atómicos de distintos elementos en base a la relación masa/carga. El sistema se conforma por un sistema de toma de muestras, una fuente de iones, un analizador de masas y un detector. El proceso se basa en generar vacío mediante bombas turbomoleculares para que el ión formado en la fuente de iones no colisione en su camino al detector. Los iones se registran según su relación masa/carga y se registran en el detector en un tiempo de barrido de 2 segundos.

3.4. CONDICIONES DE OPERACIÓN DE LOS ENSAYOS CATALÍTICOS

La Tabla 3 resume las condiciones normales de operación con las que se han llevado a cabo los ensayos NSR y NSR+SCR. En ambos casos, en el ciclo de almacenamiento se ha alimentado un gas compuesto por 6% en O₂, 5% CO₂, 5% H₂O y 500 ppm de NO_x y Ar como gas portador. La duración del ciclo pobre es de 150s tras los cuales comienza el periodo rico de 20s. La composición del gas alimentado durante el ciclo rico es igual a la del periodo pobre exceptuando el O₂, que se sustituye por un agente reductor, en este caso 3% de H₂. Cabe destacar que la activación del catalizador se lleva a cabo a 450 °C durante 2 horas empleando un 10% H₂/Ar con un caudal de 1000 mL/min.

Tabla 3.- Condiciones de reacción

Condiciones de operación	
Temperatura, °C	150, 200, 250, 300, 350, 400 y 450
Caudal total, mL/min	3530
Duración del ciclo pobre, s	150
Duración del ciclo rico, s	20
Composición mezcla pobre	500 ppm NO _x , 6% O ₂ , 5% CO ₂ , 5% H ₂ O y balance de Ar
Composición mezcla rica	500 ppm NO _x , 3% H ₂ , 5% CO ₂ , 5% H ₂ O y balance de Ar

El caudal total alimentado es de 3530 mL/min y para cada formulación se ha estudiado la actividad catalítica entre 150-450 °C, cada 50 °C. En cada temperatura se deja alcanzar el estado estacionario, es decir, cuando el perfil de los gases de salida se mantiene constante durante dos ciclos de almacenamiento y reducción de NO_x consecutivos. Para el sistema NSR+SCR se dispone en serie el catalizador SCR, compuesto por la formulación 4% Cu/Chabazita disponible en el grupo TQSA, que en estudios previos (Gonzalez-Velasco y cols., 2018) mostró una mayor

actividad catalítica que otras zeolitas como Cu/BETA y Cu/ZSM-5, y se varía la temperatura en ambos lechos simultáneamente.

3.5. PARÁMETROS ESTUDIADOS PARA LA EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

En este apartado se definen los parámetros catalíticos determinados para evaluar la actividad catalítica de los diferentes sistemas NSR simple y NSR+SCR combinados ensayados. Para ello, tal como se ha indicado anteriormente, se deja evolucionar el sistema hasta el estado estacionario en cada temperatura, el cual se identifica por la repetición de dos ciclos de almacenamiento y reducción. Para el sistema NSR simple se determina la capacidad de almacenamiento de NO_x durante el ciclo oxidante, que se define como el porcentaje de NO_x almacenado durante el ciclo pobre respecto a la cantidad total de NO alimentado:

$$\mu_{alm} = \frac{(NO^{ent})_p - (NO_x^{sal})_p}{(NO^{ent})_p} * 100 \quad (21)$$

siendo:

$(NO^{ent})_p$: cantidad total de NO alimentado durante el periodo de almacenamiento.

$(NO_x^{sal})_p$: suma de NO y NO₂ a la salida del reactor para el mismo periodo.

Estos dos parámetros se calculan como la integración de las expresiones correspondientes en función del tiempo.

$$(NO^{ent})_p = F_{NO}^{ent} t_p \quad (22)$$

$$(NO_x^{sal})_p = \int_0^{t_p} F_{NO_x}^{sal}(t) dt \quad (23)$$

Por otra parte, para describir el comportamiento del catalizador en proceso global, se calcula la conversión global de NO y la producción de distintos compuestos nitrogenados.

$$X_{NO_x} = \frac{\left[\int_0^{t_p} F_{NO}^{ent} - F_{NO_x}^{sal} t(dt) + F_{NO}^{ent} t_R \right] - \int_0^{t_p + t_R} F_{NO_x}^{sal} t(dt)}{\left[\int_0^{t_p} F_{NO}^{ent} - F_{NO_x}^{sal} t(dt) + F_{NO}^{ent} t_R \right]} \times 100 \quad (24)$$

Siendo:

$(NO^{ent})_r$: la cantidad de NO alimentada continuamente durante el ciclo rico.

$(NO_x^{sal})_r$: la cantidad de NO_x a la salida del reactor durante el ciclo rico.

t_R : periodo de regeneración.

Adicionalmente, se determinan las producciones correspondientes a los diferentes compuestos nitrogenados: NO₂ (Y_{NO_2}), N₂O (Y_{N_2O}), NH₃ (Y_{NH_3}) y N₂ (Y_{N_2}), definidas como la cantidad total de cada uno de ellos detectada a la salida del reactor, con respecto a la cantidad de NO alimentada, excepto el N₂ que se calcula por diferencia.

$$Y_{\text{NO}_2(\%)} = \frac{\int_0^{t_p+t_r} F_{\text{NO}_2}^{\text{sal}}(t)dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_p+t_r)} \times 100 \quad (25)$$

$$Y_{\text{N}_2\text{O}(\%)} = \frac{\int_0^{t_p+t_r} F_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{sal}}(t)dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_p+t_r)} \times 100 \quad (26)$$

$$Y_{\text{NH}_3(\%)} = \frac{\int_0^{t_p+t_r} F_{\text{NH}_3}^{\text{sal}}(t)dt}{F_{\text{NO}}^{\text{ent}}(t_p+t_r)} \times 100 \quad (27)$$

$$Y_{\text{N}_2(\%)} = X_{\text{NO}} - Y_{\text{NO}_2} - Y_{\text{N}_2\text{O}} - Y_{\text{NH}_3} \quad (28)$$

4. RESULTADOS

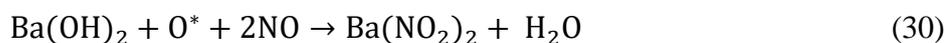
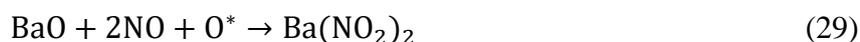
4.1. EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE NO_x DE SISTEMAS NSR Y NSR-SCR BASADOS EN CATALIZADORES Pd-x% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ (CON x=10-50%) EN PRESENCIA DE CO₂ Y H₂O

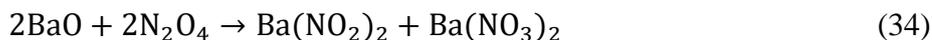
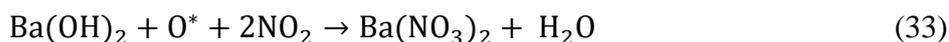
Los catalizadores analizados en este apartado son los preparados por Domínguez (2020) en su Trabajo Fin de Grado (TFG), en el cual se testearon y compararon con alimentaciones simples, en ausencia de CO₂ y H₂O. En dicho estudio se propuso el catalizador 0,5% Pd-10% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ como el más adecuado para la eliminación de NO_x tanto en sistemas NSR simples como NSR-SCR combinados. Sin embargo, los gases de escape reales habitualmente contienen CO₂ y H₂O, por lo tanto, es de especial interés analizar la actividad en presencia de estos compuestos. En general, hay pocos estudios que analicen el efecto de estos compuestos sobre la eficiencia de eliminación de NO_x de los sistemas NSR y NSR-SCR. De hecho, la mayoría están basados en el catalizador NSR convencional (Pt-Ba/Al₂O₃), por lo que aún son más escasos los centrados en catalizadores perovskíticos. Por ello, a lo largo de este apartado se va a analizar la influencia del CO₂ y H₂O en la actividad catalítica de sistemas NSR y NSR-SCR basados en catalizadores previamente sintetizados en el TFG de Domínguez (2020), con la formulación general 0,5% Pd-x% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ (con x=10-50%). Se han realizado experimentos añadiendo un 5% de H₂O y/o un 5% de CO₂ en la corriente de alimentación, manteniendo la concentración del agente reductor (H₂) en el 3%. El objetivo es definir la formulación que mejor se comporte en condiciones de reacción más próximas a la operación real.

4.1.1. Influencia de la incorporación de CO₂ y/o H₂O en la alimentación sobre la eficiencia de eliminación de NO_x.

En la Figura 8 se muestran los perfiles de concentración de NO_x, N₂O y NH₃ durante dos ciclos consecutivos de almacenamiento y reducción de NO_x a 350 °C en el estado estacionario para el sistema NSR simple (columna izquierda) y NSR+SCR combinado (columna derecha) basados en el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂. Con el objeto de analizar la influencia individual y combinada del CO₂ y H₂O sobre la eficiencia de eliminación de NO_x se incluyen los perfiles de concentración obtenidos con alimentaciones simples (en ausencia de CO₂ y H₂O), con CO₂, con H₂O y con CO₂ + H₂O.

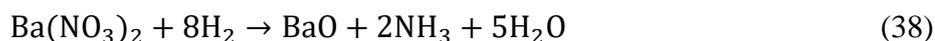
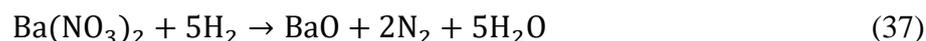
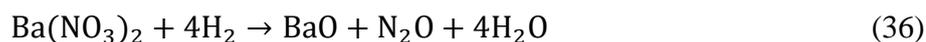
Analizando los perfiles de concentración para alimentaciones simples (Figura 8a.1) se observa como la mínima concentración de NO_x se alcanza al inicio del ciclo pobre en el sistema NSR simple. Sin embargo, a medida que avanza el ciclo pobre, los centros de adsorción de NO_x se van saturando y la concentración a la salida del reactor aumenta. En este sentido, el principal centro de almacenamiento sobre el que se adsorbe el NO_x es el Ba superficial de la perovskita. Además, estudios previos han concluido que los centros de paladio y el soporte (CeO₂ en este caso) también pueden contribuir de manera minoritaria en el almacenamiento de NO_x (Onrubia y cols., 2020). Otros estudios han determinado cuales son los posibles mecanismos de adsorción que se dan durante la etapa de almacenamiento de NO_x (Lietti y cols., 2001; Mahzoul y cols., 1999).



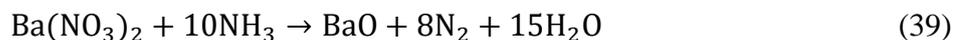


La primera ruta consiste en la adsorción del NO en los centros de Pd cercanos a BaO o Ba(OH)₂ para formar nitrito de bario (Ecuaciones 29 y 30). Este compuesto posteriormente se puede oxidar a nitrato de bario de acuerdo a la Ecuación 31. Una segunda alternativa, denominada ruta de los nitratos, consiste en que inicialmente el NO se oxide a NO₂, el cual posteriormente reacciona con el BaO y el Ba(OH)₂ formando nitrato de bario (Ecuaciones 32 y 33). Esta ruta es preferible respecto a la primera puesto que la adsorción de NO_x en forma de nitratos es más eficiente que en forma de nitritos. Una última alternativa consiste en la conversión del NO₂ generado a N₂O₄ mediante una reacción de dimerización, tras la cual se originan nitritos y nitratos (Ecuación 34 y Ecuación 35).

Una vez almacenados los NO_x, en el ciclo reductor consecutivo, el O₂ de la alimentación es sustituido por H₂, lo que conlleva la desorción de los NO_x almacenados y su posterior reducción consecutiva a N₂, N₂O y NH₃ mediante las siguientes reacciones:



Adicionalmente, a altas temperaturas se favorece la formación de N₂ a partir de la reacción entre el NH₃ formado corriente arriba del lecho catalítico y los nitratos almacenados corriente abajo (Onrubia y cols., 2020).



Esta ruta adicional de formación de N₂ explica el retardo que hay entre la señal de NH₃ con respecto a N₂O. Específicamente, para alimentaciones simples el N₂O alcanza una concentración máxima de 275 ppm (Figura 8b.1) y el NH₃ de 650 ppm (Figura 8c.1). Al inicio del siguiente ciclo pobre la concentración de NO_x vuelve a ser mínima, lo que significa que los centros de almacenamiento NO_x se han regenerado por completo.

Los perfiles de concentración varían significativamente cuando se sitúa el catalizador SCR (4% Cu/SAPO-34) corriente abajo del catalizador NSR. Comparando la Figura 8a.1 y la Figura 8a.2 se observa que el sistema combinado NSR+SCR tiene un perfil de concentración de NO_x similar al sistema NSR simple. Sin embargo, la concentración de NO_x a la salida disminuye significativamente para el sistema NSR+SCR combinado (máximo de 781 ppm) con respecto al sistema NSR simple (máximo de 1131 ppm). Asimismo, las concentraciones de N₂O (Figura 8b.1) y NH₃ (Figura 8c.1) bajan de 260 y 700 ppm a 180 (Figura 8b.2) y 54 ppm (Figura 8c.2), respectivamente. El notable descenso en la concentración de amoníaco se debe a que los NO_x no almacenados son reducidos por el NH₃ generado en el catalizador NSR en el ciclo rico previo.

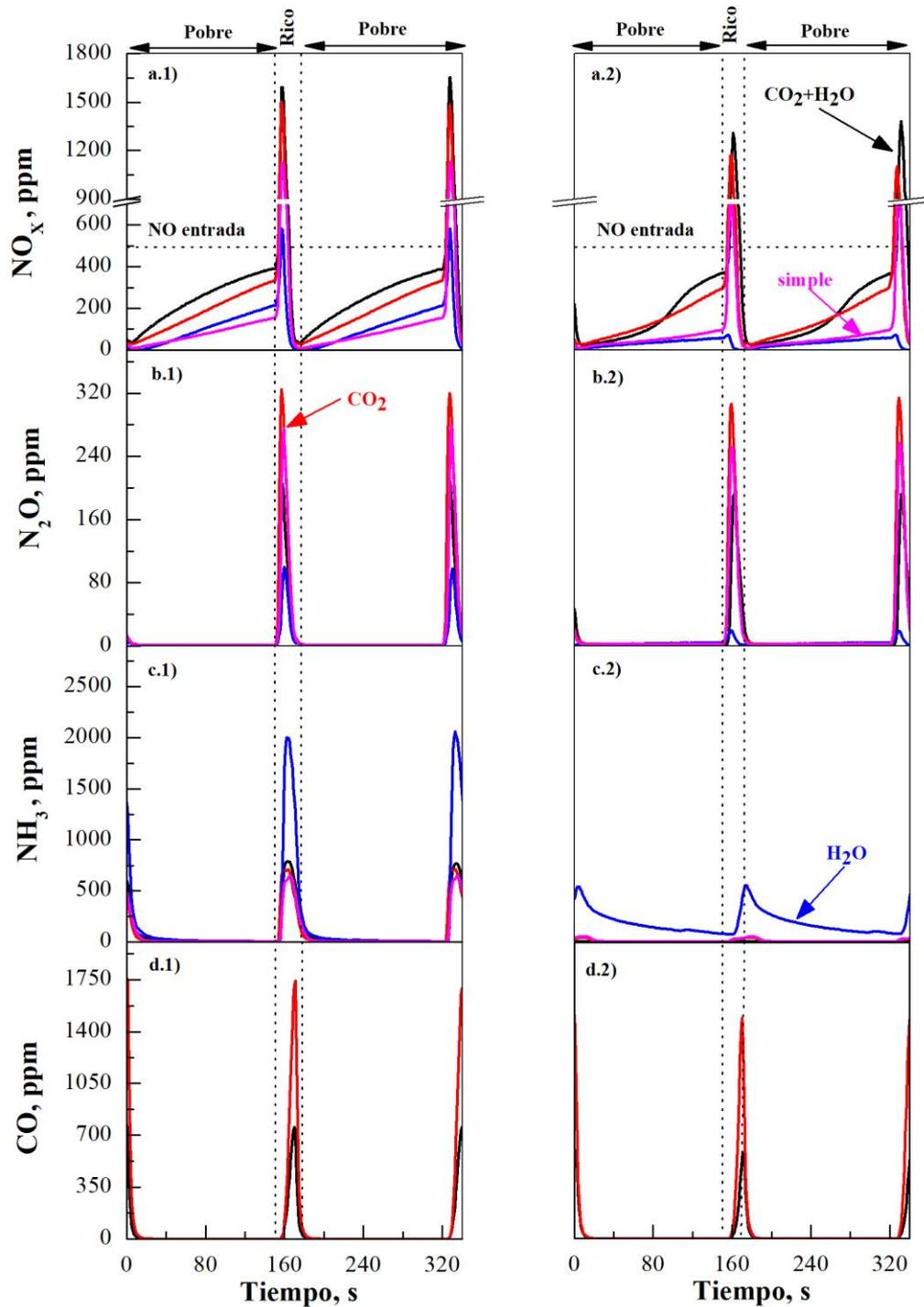


Figura 8.- Concentración a la salida de: (a) NO_x , (b) N_2O , (c) NH_3 y (d) CO para el sistema NSR (columna izquierda) y el sistema combinado NSR+SCR (columna derecha), durante dos ciclos consecutivos de almacenamiento y reducción de NO_x a $350\text{ }^\circ\text{C}$ basados en el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂.

La Figura 8 también incluye los perfiles de concentración a la salida para la misma muestra en presencia de un 5% de H_2O en la alimentación. Como se puede observar la incorporación de agua en la alimentación conlleva un ligero incremento de la señal de NO_x a la salida durante el ciclo oxidante con respecto a las alimentaciones simples, lo que se asigna a la adsorción

competitiva entre el agua y los óxidos de nitrógeno sobre los centros de Ba. Cuando el H₂O se adsorbe en los centros de Ba se forma Ba(OH)₂, siendo más difícil de almacenar el NO_x sobre el Ba(OH)₂ que sobre el BaO y por lo tanto, se reduce la capacidad de almacenamiento de NO_x. Sin embargo, en el ciclo reductor consecutivo se observa una disminución significativa de la concentración de NO_x a la salida, esto se asigna a que la capacidad de reducción de NO_x no se ve influenciada por la presencia de agua y, por lo tanto, como la capacidad de almacenamiento de NO_x es menor, hay una menor proporción de NO_x a ser reducidos en periodo rico, lo que contribuye a reducir el pico de desorción. Adicionalmente se observa un aumento significativo en la señal de NH₃ a la salida, la cual alcanza un máximo de 2600 ppm. Esta tendencia se asigna, por un lado, a una reducción más eficiente de los NO_x almacenados y, por otro lado, a una mayor selectividad hacia NH₃ derivada de una menor presencia de nitratos almacenados por la adsorción competitiva de H₂O, lo que limita su reacción con el NH₃ generado corriente arriba del frente de regeneración (Ecuación 39).

Analizando el efecto del agua sobre los perfiles de concentración a la salida del sistema NSR+SCR (Figura 8a.2), se identifica una disminución de la concentración de NO_x tanto en el ciclo pobre como en el rico. La caída en el ciclo pobre se asigna a la producción de una mayor proporción de NH₃ en el catalizador NSR, lo que facilita la reducción catalítica de los NO_x almacenados. Por otro lado, el descenso de la señal de NO_x en el periodo reductor es consecuencia de la mayor capacidad de reducción de NO_x anteriormente identificada para el sistema NSR simple.

En relación a la concentración de N₂O, disminuye de forma significativa tanto en el sistema NSR como en el NSR+SCR en presencia de agua en la alimentación (con un valor máximo de 23 ppm y 19 ppm, respectivamente). Esto se asigna a la promoción a la selectividad hacia amoníaco, en lugar de hacia N₂O.

La incorporación de un 5% de CO₂ en la alimentación tiene un efecto más significativo en el almacenamiento y reducción de NO_x del catalizador NSR simple (Figura 8a.2). Por un lado, también se da adsorción competitiva entre el CO₂ y el NO_x. Cuando el CO₂ se adsorbe en los centros de Ba se forma BaCO₃, siendo más difícil de almacenar el NO_x sobre el BaCO₃ que sobre el BaO y, por lo tanto, se reduce la capacidad de almacenamiento de NO_x aumentando la concentración de este compuesto a la salida del reactor con respecto a la alimentación simple. El efecto del CO₂ es mayor que el del H₂O, ya que el BaCO₃ es más estable que el Ba(OH)₂, lo que implica que es más complicado formar nitratos y nitritos a partir de BaCO₃ que a partir de Ba(OH)₂ (Lindholm y cols., 2007). Además, se observa como la concentración de NO_x a la salida del ciclo reductor aumenta con respecto a la observada con alimentaciones simples y en presencia de agua. Esto es debido a la presencia de CO₂ promueve la reacción *Water Gas Shift* (WGS, Ecuación 40) con el H₂ inyectado como agente reductor de los NO_x. Como consecuencia hay un consumo competitivo de H₂ en dicha reacción, lo que hace que se reduzca la concentración disponible, y un aumento de la concentración de CO a la salida (Figura 8d.1). Considerando que el H₂ es un agente reductor más eficiente que el CO, la reducción de los NO_x almacenados se ve limitada, lo que aumenta su concentración a la salida del reactor. Como consecuencia la concentración de NH₃ a la salida disminuye, especialmente con respecto a la alimentación en presencia de H₂O.



Comparando el sistema NSR con el NSR+SCR, se observa que, como cabía de esperar, las concentraciones máximas de NO_x, N₂O y NH₃ son menores que en el sistema NSR simple, lo que denota que la presencia de este compuesto no limita las reacciones SCR en el catalizador Cu/SAPO-34 situado corriente abajo. Sin embargo, la señal de NO_x a la salida del sistema NSR-

SCR es superior a la observada para alimentaciones simples o en presencia de H₂O. Por un lado, esto se asigna a la menor capacidad de almacenamiento de NO_x en el catalizador NSR situado corriente arriba y, por otro lado, a la generación de una menor proporción de NH₃, lo que conlleva que este compuesto esté en defecto para llevar a cabo las reacciones NH₃-SCR en el catalizador SCR situado corriente abajo. En relación a las concentraciones de N₂O y de NH₃, disminuyen desde 325 y 706 ppm hasta los 314 y 30 ppm para el sistema NSR-SCR combinado, respectivamente.

Por último, se analiza el efecto de alimentaciones complejas, es decir, en presencia de un 5% de CO₂ y un 5% de H₂O. En el sistema simple (Figura 8.a1), se observa que este es el caso en el que mayor concentración de NO_x se detecta a la salida, lo que se asigna al efecto conjunto de la adsorción competitiva del dióxido de carbono y el agua sobre los centros de almacenamiento de NO_x. Además, se observa que la contribución del CO₂ es mayor que la del H₂O, ya que el perfil de la concentración de NO_x es más similar al que contiene CO₂ exclusivamente que al del H₂O. Por otro lado, la producción de N₂O y NH₃ es mayor que la obtenida con una alimentación simple y en presencia de CO₂, pero menor que cuando se alimenta agua. Tal como se ha indicado anteriormente, esto se asigna a la menor capacidad de almacenamiento de NO_x, lo cual limita la proporción de NO_x a reducir en el ciclo reductor consecutivo y la reacción entre los nitratos almacenados corriente abajo y el NH₃ generado corriente arriba. Adicionalmente, la presencia de CO₂ en la alimentación también limita la capacidad reductora por consumo competitivo de H₂ en la reacción WGS (Ecuación 40); sin embargo, la coalimentación de H₂O limita el consumo de H₂ por desplazamiento del equilibrio. Esto se observa en el aumento de la concentración de CO a la salida (Figura 8d), especialmente cuando se alimenta CO₂, alcanzando un máximo de 1741 ppm frente a 753 ppm para alimentaciones complejas.

En comparación, los valores obtenidos de concentración de NO_x, N₂O y NH₃ en el sistema NSR+SCR combinado son inferiores, lo que vuelve a confirmar que las diferentes reacciones NH₃-SCR están teniendo lugar en el catalizador Cu/SAPO-34 situado corriente abajo. Como era de esperar, los mayores valores de concentración de NO_x se alcanzan para la alimentación en presencia de un 5% de CO₂ y un 5% de H₂O. Tal como se ha indicado anteriormente, una mayor proporción de NO_x salen del catalizador NSR al final del ciclo pobre por la adsorción competitiva con el CO₂ y el H₂O. Adicionalmente, la presencia de CO₂ favorece el consumo competitivo de H₂ por la reacción WGS, lo que limita la reducción de los NO_x a NH₃. Este hecho hace que el NH₃ esté en defecto para llevar a cabo la reducción selectiva de los NO_x no almacenados en el ciclo oxidante en el catalizador SCR situado corriente abajo.

Una vez analizado el efecto de la presencia de CO₂ y H₂O sobre los ciclos de almacenamiento y reducción de NO_x de los sistemas NSR y NSR+SCR, se va a proceder a comparar el comportamiento catalítico en todo el rango de temperatura. Para ello, se han determinado los diferentes parámetros catalíticos definidos en el Apartado 3.5, a partir de los ciclos de almacenamiento y reducción de NO_x en el estado estacionario obtenidos a diferentes temperaturas.

La Figura 9 muestra la evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x (Ecuación 21) con la temperatura para el sistema NSR simple operando con las 4 alimentaciones analizadas en la Figura 8. Como se puede observar, la capacidad de almacenamiento de NO_x aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 350-400 °C, independientemente de la alimentación empleada. Según estudios previos (Onrubia y cols., 2020), esto se debe a que un aumento de la temperatura favorece la oxidación de NO a NO₂ en la perovskita, lo cual promueve a su vez la ruta de los nitratos, considerada como más eficiente que otras rutas de almacenamiento de NO_x.

Sin embargo, a temperaturas superiores a 350-400 °C el descenso de la capacidad de almacenamiento de NO_x se achaca a que la concentración de NO₂ en la mezcla de reacción disminuye por efecto del equilibrio termodinámico. Además, a altas temperaturas se desestabilizan los nitratos almacenados, lo que también contribuye a disminuir la capacidad de almacenamiento de NO_x.

Comparando la capacidad de almacenamiento de NO_x en función de la alimentación, se observa que en todo el rango de temperatura es mayor para alimentaciones simples. En este caso, la máxima capacidad de almacenamiento es del 85% a 350 °C. Al incorporar agua en la alimentación, la capacidad de almacenamiento de NO_x se reduce, especialmente a temperaturas bajas e intermedias. Esto se asigna a la adsorción competitiva del H₂O con el NO_x para dar Ba(OH)₂ y a la menor oxidación de NO a NO₂, lo que limita la ruta de los nitratos. Sin embargo, a altas temperaturas la capacidad de almacenamiento aumenta, con un máximo de 84,5%, es decir, un valor similar a cuando no hay agua en la alimentación, y a mayores temperaturas (400-450 °C) la capacidad de almacenamiento de NO_x es similar que en ausencia de agua. Esto se asigna a que la adsorción competitiva en forma de hidróxidos (Ba(OH)₂) se da principalmente a temperaturas bajas-intermedias y, por lo tanto, a altas temperaturas no hay ningún tipo de adsorción competitiva que limite la capacidad de almacenamiento de NO_x.

En cuanto a la alimentación con CO₂, se obtiene una capacidad máxima de almacenamiento de NO_x del 71% a 300 °C. En todo el rango de temperatura la capacidad de almacenamiento de NO_x es menor que la obtenida con alimentación simple, porque el CO₂ compite con los NO_x para adsorberse sobre los centros de Ba. Cuando el CO₂ se adsorbe en los centros de Ba, se forma BaCO₃, y, por tanto, esos centros ya no están disponibles para la adsorción de los NO_x, aumentando su concentración a la salida del reactor (Lietti y cols., 2001). Como se puede observar, en este caso la caída de la capacidad de almacenamiento de NO_x con respecto a las alimentaciones simples, es mayor a altas temperaturas, debido a que los centros de Ba son los principales centros de almacenamiento de NO_x a altas temperaturas, y son sobre los que preferentemente se adsorbe el CO₂, mientras que el H₂O se adsorbe mayoritariamente sobre la ceria, cuya capacidad de almacenamiento es mayor a menor temperatura. Además, los carbonatos son más estables a altas temperaturas. Es por esto que la capacidad de almacenamiento de NO_x es mayor en presencia de CO₂ a bajas temperaturas y en presencia de H₂O es superior a altas temperaturas.

Por último, se estudia el efecto de la coalimentación de CO₂ + H₂O en la capacidad de almacenamiento de NO_x. Como se muestra en la Figura 9, la capacidad de almacenamiento es menor que en el resto de alimentaciones estudiadas y el valor máximo obtenido es del 52% a 350 °C. El descenso en la capacidad de almacenamiento de NO_x se atribuye al efecto conjunto del CO₂ y el H₂O, aunque el efecto del CO₂ es mayor que el del H₂O, ya que el BaCO₃ es más estable que el Ba(OH)₂.

Una vez descrito el efecto del CO₂ y H₂O sobre la capacidad de almacenamiento de NO_x, se procede a analizar el efecto de estos compuestos sobre la conversión global de NO (X_{NO}), y las producciones de N₂ (Y_{N2}), NO₂ (Y_{NO2}), N₂O (Y_{N2O}) y NH₃ (Y_{NH3}). La Figura 10 muestra la evolución de estos parámetros con la temperatura para los 4 tipos de alimentaciones analizadas en las Figuras 8 y 9 para el sistema NSR simple y NSR-SCR combinado, basado en el catalizador 0,5% Pd-20% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ como formulación NSR y el catalizador 4% Cu/SAPO-34 como formulación SCR.

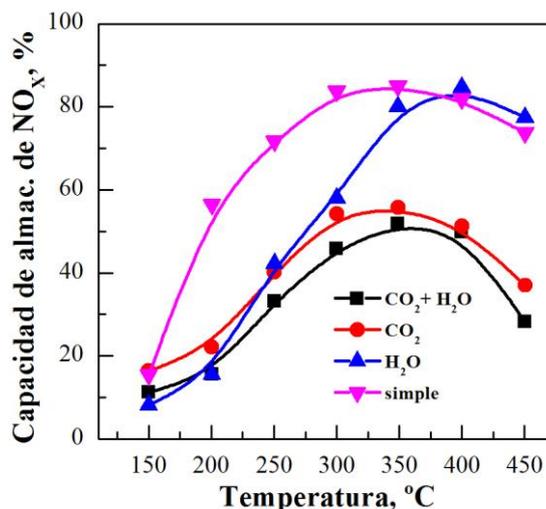


Figura 9.- Evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) con la temperatura para la muestra Pd-20 LBCO/CeO₂ presencia de diferentes alimentaciones (simple, con un 5% de CO₂, con un 5% de H₂O y en presencia de CO₂ + H₂O).

La Figura 10a.1 muestra la evolución de la conversión global de NO (Ecuación 24) con la temperatura para el sistema NSR simple. Como se puede observar, este parámetro muestra una evolución con la temperatura similar a la observada en la capacidad de almacenamiento de NO_x (Figura 9). Inicialmente, aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a 300-400 °C, como consecuencia de una mayor capacidad de almacenamiento de NO_x. Para alimentaciones simples, este parámetro alcanza un máximo del 86% a 300 °C. De manera análoga a lo observado en la capacidad de almacenamiento de NO_x, la incorporación de H₂O en la alimentación conlleva una disminución de la conversión de NO, especialmente a temperaturas bajas-intermedias; mientras que a alta temperatura la conversión de NO iguala o incluso supera la alcanzada con alimentaciones simples. Tal como indicaron Luo y Epling (2010), en presencia de agua se forman grupos OH estables que facilitan la movilidad del H₂, permitiendo una mayor regeneración de los centros de almacenamiento de NO_x, y, por tanto, una mayor reducción de los NO_x. Específicamente en este caso se alcanza un máximo del 90% a 400 °C. Finalmente, la incorporación de CO₂, y especialmente de CO₂ + H₂O, conlleva una disminución de la conversión de NO. Específicamente con estas alimentaciones se alcanzan conversiones máximas del 60 y 50%, respectivamente. Como se ha comentado anteriormente esta disminución es consecuencia de una menor capacidad de almacenamiento de NO_x, por adsorción competitiva de CO₂ y H₂O sobre los centros de almacenamiento, y una menor capacidad de reducción de los NO_x almacenados por consumo competitivo de H₂ en la reacción WGS (Ecuación 40).

La producción de nitrógeno (Ecuación 28) sigue una evolución similar a la observada para la capacidad de almacenamiento de NO_x (Figura 9) y la conversión de NO. En general, aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo en torno a 300-400 °C. Este máximo es del 56% a 350 °C para la alimentación simple. Sin embargo, la inclusión de CO₂ y/o H₂O en la alimentación conlleva una disminución proporcional en la producción de N₂, similar a la observada en la conversión de NO. Sin embargo, este descenso es mayor para la alimentación en presencia de H₂O únicamente. Este mayor descenso se asigna a una mayor selectividad hacia NH₃, lo que se traduce en un aumento significativo de la producción de este compuesto a temperaturas intermedias (Figura 10e.1). La mayor selectividad hacia NH₃ está relacionada con la menor capacidad de almacenamiento de NO_x observado en la Figura 9. Tal y como sugirieron

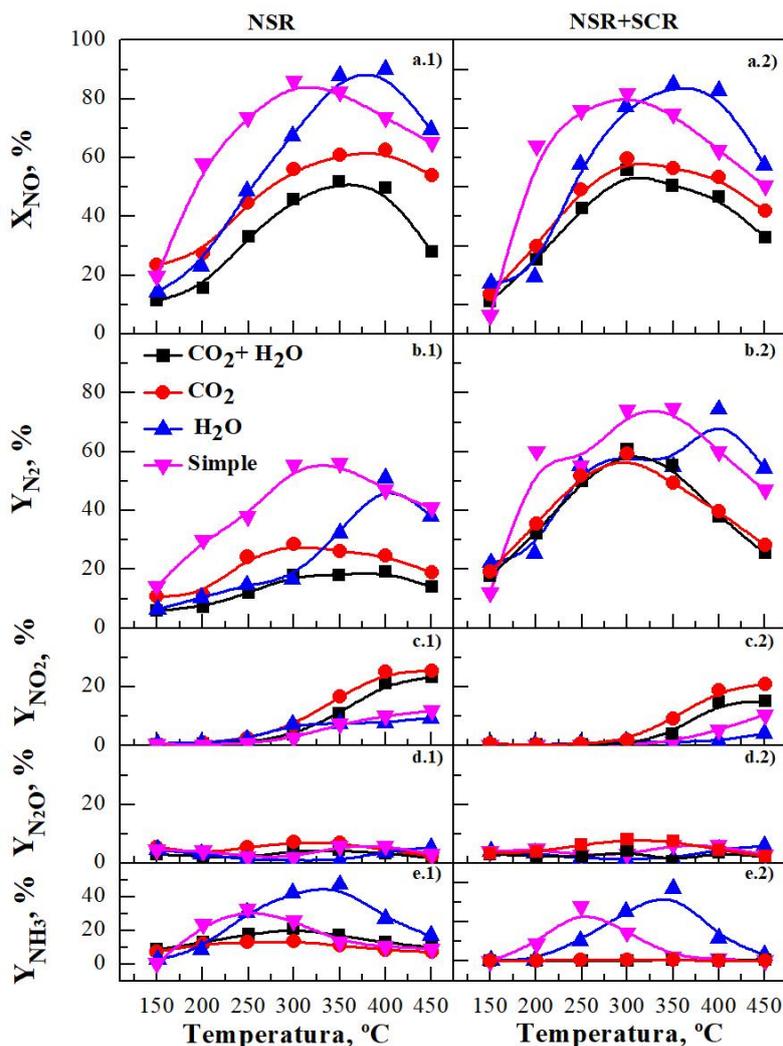


Figura 10.- Evolución de: a) la conversión global de NO (X_{NO}) y producciones de b) N_2 , (Y_{N_2}), c) NO_2 (Y_{NO_2}), d) N_2O (Y_{N_2O}) y e) NH_3 (Y_{NH_3}) para sistemas NSR o NSR+SCR basados en el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂ en ausencia o presencia de CO₂ y/o H₂O en la alimentación.

Constantinou y cols. (2013), una menor presencia de nitratos almacenados limita la reacción entre estos y el NH₃ generado corriente arriba (Ecuación 39), lo que disminuye la selectividad hacia N₂ en favor a de la selectividad hacia NH₃.

Por otro lado, en los experimentos en presencia de CO₂ la producción de NH₃ se ve limitada por el consumo competitivo de H₂, el cual, limita la reducción de los NO_x almacenados y la formación de NH₃ a través de la Ecuación 38.

La producción de NO₂ (Figura 10c.1) se corresponde a la suma del NO₂ no almacenado durante el ciclo pobre y el no reducido en la fase rica (Ecuación 25). En el sistema NSR, dicha producción aumenta con la temperatura. Esta tendencia se explica por el descenso de la capacidad de almacenamiento de NO_x a altas temperaturas, lo que implica que una mayor cantidad de NO₂ queda sin almacenar y, por tanto, sin reducir. En cuanto a la producción de N₂O (Ecuación 26) mostrada en la Figura 10d.1, se observa que es mucho menor en

comparación a la observada para el resto de productos nitrogenados, no superando el 7% en todo el rango de temperatura para todas las alimentaciones analizadas. Generalmente, el N_2O se forma mediante la combinación de NO y nitrógeno producido por la disociación de moléculas de NO (You y cols., 2015). Por lo tanto, se puede concluir que la formulación estudiada tiene una escasa capacidad para disociar el NO y, por lo tanto, para producir N_2O .

Analizando la eficiencia de eliminación de NO_x del sistema NSR + SCR combinado, se puede observar en todos los casos un aumento significativo de la conversión de NO y producción de N_2 con respecto al sistema NSR simple, independientemente de la alimentación empleada. Esto confirma que el acoplamiento del sistema SCR corriente abajo del sistema NSR aumenta la eficiencia de eliminación de NO_x por la reducción selectiva de los NO_x , no almacenados en el periodo oxidante, con el NH_3 generado en el sistema NSR en el periodo rico previo.

Comparando los parámetros catalíticos en función de la alimentación empleada en cada caso, las diferencias en la conversión de NO (Figura 10a.2) entre los diferentes tipos de alimentaciones son similares a las observadas para el sistema NSR simple (Figura 10a.1). La conversión global de NO alcanza un máximo del 92% a 300 °C con alimentaciones simples. En presencia de CO_2 y/o H_2O los valores de conversión de NO disminuyen de manera proporcional al descenso observado para el sistema NSR simple. Por lo tanto, la presencia de NO se ve disminuida en mayor grado en presencia de ambos compuestos en la alimentación.

La producción de N_2 (Figura 10b.2) también es superior en todo el rango de temperaturas para la alimentación simple, siendo la producción máxima del 75% a 350 °C. De nuevo la inclusión de CO_2 y/o H_2O en la alimentación conlleva un descenso proporcional en la producción de N_2 al observado en para el sistema NSR simple, alcanzando valores máximos de producción de nitrógeno (Y_{N_2}) del 74%, 59% y 61% para las alimentaciones en presencia de H_2O , CO_2 y $CO_2 + H_2O$, respectivamente. Sin embargo, cabe destacar que en presencia de H_2O este descenso es más patente por una mayor producción de NH_3 , lo que indica que, a pesar de que la presencia de este compuesto favorece la reducción catalítica selectiva de los NO_x no almacenado a N_2 , hay un exceso de amoníaco lo cual limita la eficiencia global del sistema.

Respecto a la producción de NO_2 (Figura 10c.2), aumenta con la temperatura de manera análoga a lo observado para el sistema NSR. Sin embargo, el sistema NSR + SCR combinado muestra menores valores de Y_{NO_2} , ya que parte del NO_2 reacciona con el amoníaco generado en el sistema SCR (reacción *Fast SCR*). La producción de N_2O (Figura 10d.2) se prácticamente igual a la observada para el sistema NSR.

En resumen, se ha observado que la presencia de H_2O , CO_2 o $H_2O + CO_2$ disminuye la conversión global de NO y la producción de N_2 . Este comportamiento se debe a la disminución en la capacidad de almacenamiento de NO_x , por adsorción competitiva de CO_2 y H_2O con los NO_x , en forma de carbonatos o hidróxidos. Además, en presencia de CO_2 la capacidad de reducción de los NO_x almacenados disminuye por consumo competitivo de H_2 en la reacción WGS. En ese sentido, el mayor descenso en la eficiencia de eliminación de NO_x se observa en presencia de $H_2O + CO_2$ en la alimentación, principalmente debido a la formación de carbonatos. Comparando el sistema NSR simple con el sistema NSR + SCR combinado, se ha confirmado la mayor eficiencia de eliminación de NO_x tras el acoplamiento del sistema SCR corriente abajo del sistema NSR, por la reducción selectiva de los NO_x no almacenados en el periodo oxidante con el NH_3 generado en el sistema NSR en el periodo rico previo. De esta forma, tanto la conversión global de NO como la producción de N_2 aumentan para las cuatro alimentaciones estudiadas respecto al sistema NSR simple. En el caso del sistema NSR-SCR combinado, la disminución de la eficiencia de eliminación de NO_x en presencia de $CO_2 + H_2O$

se asigna a la menor capacidad de almacenamiento de NO_x y menor producción de NH_3 en el catalizador NSR. Estos cambios limitan las reacciones NH_3 -SCR en el catalizador Cu/SAPO-34 situado en serie al catalizador NSR.

4.1.2. Influencia del porcentaje de perovskita sobre la eficiencia de eliminación de NO_x de formulaciones del tipo 0,5% Pd-x% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$ en presencia de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

Una vez estudiado el efecto de la presencia de CO_2 y/o H_2O sobre la eficiencia de eliminación de NO_x , en este apartado se analiza la influencia del porcentaje de perovskita del catalizador Pd-x LBCO/ CeO_2 (con $x = 10, 20, 30, 40$ y 50%) sobre la actividad catalítica de los sistemas NSR y NSR+SCR en presencia de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en la alimentación. Tal como se ha comentado anteriormente, la formulación Pd-10 LBCO/ CeO_2 es la que la mayor eficiencia de eliminación de NO_x ha mostrado con alimentaciones simples.

En la Figura 11 se representa la evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x con la temperatura para el sistema NSR simple basado en catalizadores Pd-x LBCO/ CeO_2 (con $x = 10, 20, 30, 40$ y 50%). Como se observa, la capacidad de almacenamiento de NO_x aumenta con la temperatura independientemente de la carga de perovskita, hasta alcanzar un máximo a $350\text{ }^\circ\text{C}$. A bajas temperaturas todas las formulaciones tienen una capacidad de almacenamiento de NO_x similar, mientras que a temperaturas intermedias-altas es mayor en las formulaciones con menor carga de perovskita. De entre las formulaciones con menor carga de perovskita, el catalizador Pd-20 LBCO/ CeO_2 es el que mayor capacidad de almacenamiento de NO_x alcanza en todo el rango de temperatura (52% a $350\text{ }^\circ\text{C}$); parámetro que va disminuyendo progresivamente para cargas mayores de perovskita. Esta tendencia se asigna a que se necesita un 20% de perovskita para formar una monocapa de este óxido sobre el soporte. Por lo tanto, contenidos superiores conllevan una disminución de la superficie accesible de la perovskita al irse depositando sobre sí misma. Estos resultados difieren de lo observado para la alimentación simple (Domínguez, 2020), ya que bajo esas condiciones se observó que un 10% de perovskita era el óptimo para maximizar la capacidad de almacenamiento de NO_x .

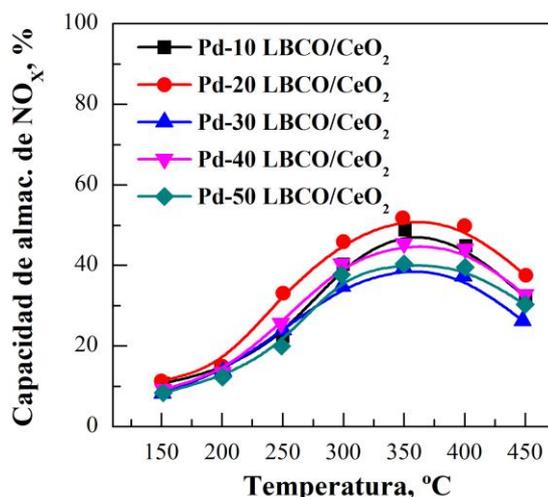


Figura 11.- Evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) con la temperatura para catalizadores Pd-x LBCO/ CeO_2 ($x = 10-50\%$) en presencia de CO_2 y H_2O .

En la Figura 12 se muestra la conversión de NO (suma de los productos nitrogenados) y distribución de los productos nitrogenados para las diferentes formulaciones perovskíticas a 200, 300 y 400 °C. En relación al sistema NSR simple, se observa que la conversión global de NO alcanza un máximo a 400 °C independientemente de la carga de perovskita empleada en cada caso. En relación a la producción de NH_3 alcanza un máximo en torno a 300 °C, temperatura a la cual la capacidad de almacenamiento de NO_x es máxima y por lo tanto hay una máxima proporción de NO_x disponibles a la reducción. Por el contrario, la producción de NO_2 aumenta con la temperatura como consecuencia de la disminución de la capacidad de oxidación de NO a NO_2 y la desestabilización de los nitratos almacenados. Finalmente, la producción de N_2O es similar independientemente de la temperatura de reacción.

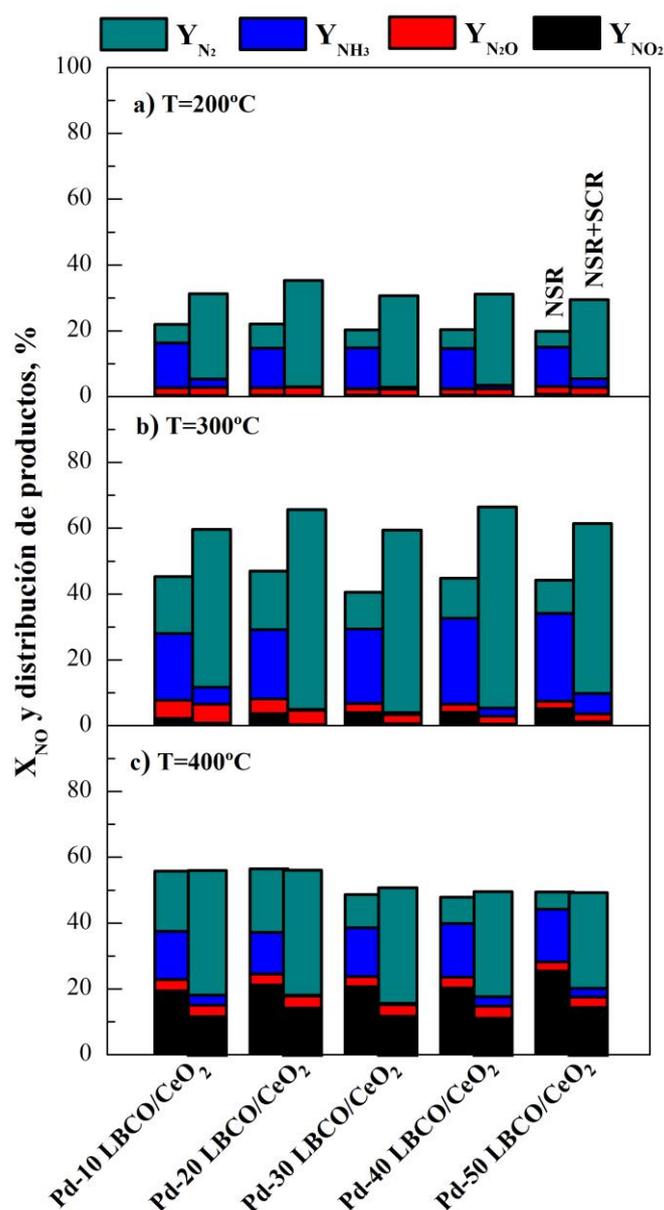


Figura 12.- Conversión de NO y distribución de productos para sistemas NSR y NSR+SCR (primera y segunda columna de cada par, respectivamente) basados en Pd-x LBCO/CeO₂ como sistema NSR en presencia de CO₂ y H₂O a 200, 300 y 400 °C.

Comparando las diferentes formulaciones entre sí, se observa que el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂ muestra la máxima conversión global de NO y la producción de N₂ a las 3 temperaturas de operación analizadas. Esta formulación también muestra la menor producción de NH₃ y de NO₂. Estos resultados sugieren que contenidos de perovskita del 20% promueve un mejor compromiso entre concentración y distribución de centros de almacenamiento de NO_x superficiales, lo que favorece la reducción de NO_x a N₂ por un mejor contacto entre los centros de almacenamiento y reducción de NO_x.

En relación al sistema NSR + SCR combinado, se observa también unas tendencias similares de la conversión de NO y producción de N₂ con la temperatura a la observada para el sistema NSR simple. Sin embargo, el valor de estos parámetros es significativamente superior a los mostrados por el sistema NSR simple independientemente de la temperatura de reacción. Por el contrario, tanto la producción de NH₃ como la de NO₂ disminuyen significativamente con respecto al sistema NSR simple correspondiente.

De manera similar a lo observado para el sistema NSR simple, las formulaciones con un 10 y 20% de contenido en perovskita son las que alcanzan una mayor conversión de NO y producción de N₂ en todo el rango de temperatura de operación. Concretamente, para la muestra Pd-20 LBCO/CeO₂ se obtiene una conversión máxima de NO de 66% y una producción de nitrógeno máxima de 61%. Estos resultados se asignan a una mayor capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x del sistema NSR correspondiente, como consecuencia de un mejor compromiso entre concentración y accesibilidad de centros de adsorción y reducción de NO_x superficiales.

En base a estos resultados se propone como formulación óptima el catalizador 0,5% Pd-20% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ (Pd-20 LBCO/CeO₂), tanto para el sistema NSR simple como para el sistema NSR-SCR combinado. Como ya se ha mencionado, en estudios previos (Domínguez, 2020) en ausencia de CO₂+H₂O se concluyó que la formulación óptima era Pd-10% LBCO/CeO₂, pero parece que un ligero aumento en la carga de perovskita mejora la eficiencia de eliminación de NO_x en presencia de CO₂ + H₂O. Esto se debe a que en ausencia de CO₂ + H₂O no hay adsorción competitiva por los centros de almacenamiento de NO_x, por lo que interesa una mayor accesibilidad de los centros de almacenamiento y reducción de NO_x. Sin embargo, en presencia de estos compuestos es más favorable aumentar la concentración de centros básicos superficiales, aunque esto conlleve una disminución de la superficie específica y por lo tanto, de la accesibilidad del resto de centros.

4.2. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGENTE REDUCTOR (H₂) SOBRE LA EFICIENCIA DE ELIMINACIÓN DE NO_x DEL CATALIZADOR ÓPTIMO

Una vez se ha establecido la formulación que mayores eficiencias de eliminación de NO_x mostraba en presencia de CO₂ y H₂O en la alimentación (Pd-20 LBCO/CeO₂), se ha querido analizar la influencia de la variación concentración de H₂ sobre la eficiencia de eliminación de NO_x de esta formulación. Los ensayos realizados en el anterior apartado se hicieron manteniendo una concentración de H₂ del 3% en todos los experimentos. El objetivo es verificar que la concentración de H₂ determinada como óptima para alimentaciones simples (2-3% H₂) es también la más adecuada para alimentaciones complejas, es decir, en presencia de CO₂ y H₂O. Para ello, se han realizado experimentos variando la concentración de H₂ entre 1-4%.

La Figura 13 muestra la evolución de la conversión global de NO (X_{NO}) y producciones de N_2 , (Y_{N_2}), NO_2 (Y_{NO_2}), N_2O (Y_{N_2O}) y NH_3 (Y_{NH_3}) con la temperatura para los sistemas NSR simple (columna izquierda) y NSR+SCR combinados (columna derecha) basados en el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂. La concentración de H₂ ha sido variada entre el 1-4% en los diferentes experimentos. Como tendencia general, se observa que conversión global de NO (X_{NO}) aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 350 °C, independientemente de la concentración de agente reductor empleada en cada caso. De manera similar, la producción de nitrógeno sigue una tendencia similar a la observada con la temperatura. Tal como se ha explicado en el Apartado 4.1, esta tendencia se asigna a la promoción de la capacidad de almacenamiento de NO_x con la temperatura por la promoción de la ruta de los nitratos.

Analizando la evolución de los diferentes parámetros catalíticos en función de la concentración del agente reductor para el sistema NSR simple, se han observado diferencias significativas. En general se observa que para la concentración del agente reductor del 1%, tanto la conversión

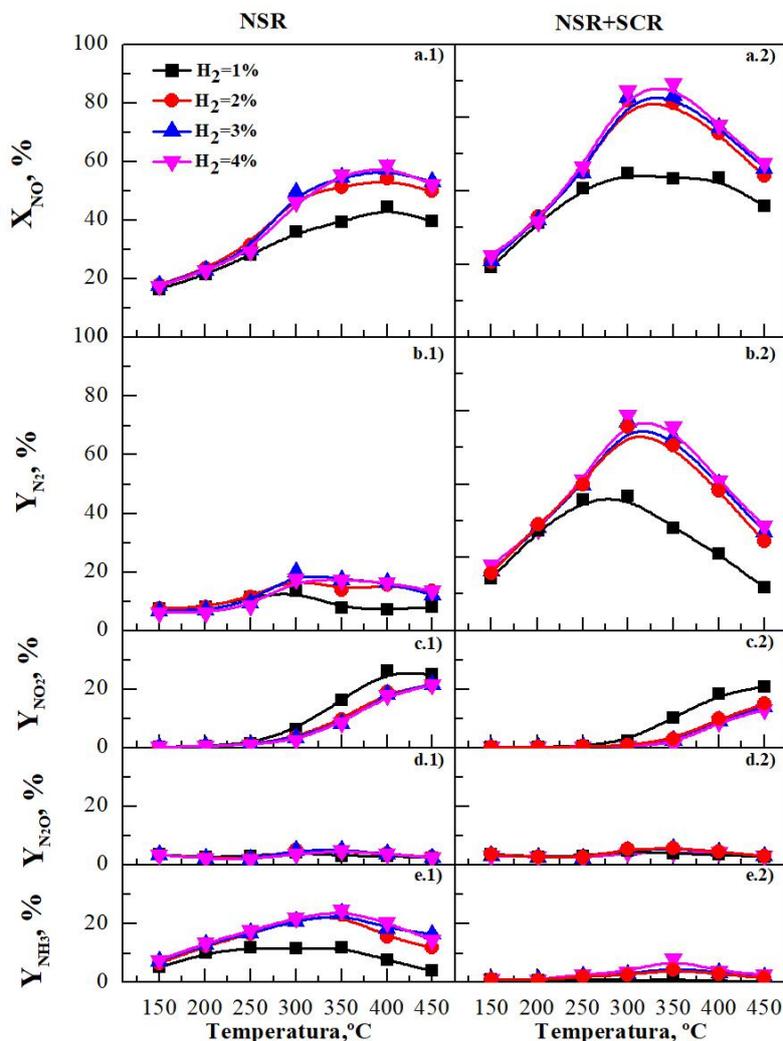


Figura 13.- Evolución de: a) la conversión global de NO (X_{NO}) y producciones de b) N_2 , (Y_{N_2}), c) NO_2 (Y_{NO_2}), d) N_2O (Y_{N_2O}) y e) NH_3 (Y_{NH_3}) para los sistemas NSR y NSR-SCR basados en el catalizador Pd-20 LBCO/CeO₂, operando con concentraciones de H₂ del 1-4%.

que conlleva que una fracción de los mismos sigan ocupados en el periodo oxidante consecutivo. Además, la presencia de H_2 en defecto conlleva una reducción incompleta de los NO_x almacenados durante el ciclo rico (Figura 14a.1), lo que va en línea con las mayores producciones de NO_2 observadas en la Figura 13d.1. Por el contrario, un 2% de H_2 es suficiente para la regeneración completa de los centros de almacenamiento de NO_x . Mientras que, contenidos superiores conllevan la presencia de H_2 en exceso, lo que explica que no se aumente apenas la conversión global de NO para concentraciones del 2-4% en H_2 . En relación a la producción de N_2 , el aumento observado en la misma para concentraciones del 2-4% en H_2 se asigna a la mayor capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x por presencia de H_2 en exceso. Sin embargo, un aumento de la concentración de H_2 también conlleva un aumento en la señal de NH_3 (Figura 14b.1), lo que asigna a que un aumento de la relación H_2 frente a los nitratos almacenados favorece la selectividad hacia este compuesto (Ecuación 35), lo que finalmente se traduce en un aumento de la producción de este compuesto con la concentración de H_2 (Onrubia y cols., 2021). En este caso la producción de NH_3 aumenta del 11% a valores superiores al 20% para concentraciones superiores al 2% en H_2 alimentadas durante el ciclo reductor (Figura 13e.1).

Analizando la evolución de los diferentes parámetros catalíticos para el sistema NSR-SCR combinado en función de la concentración de H_2 en, se observa que, en comparación al sistema NSR, tanto la conversión global de NO (Figura 13a.2) como la producción de N_2 (Figura 13b.2) aumentan significativamente hasta valores del 69 y 66%, respectivamente. Por el contrario, las producciones de NO_2 y NH_3 disminuyen significativamente como consecuencia de la reducción selectiva de los NO_x almacenados con el NH_3 generado en el ciclo reductor previo en el catalizador Cu/SAPO-34 dispuesto en serie del catalizador perovskítico.

De manera similar a lo observado para el sistema NSR simple, tanto la conversión global de NO (Figura 13a.2) como la producción de N_2 (Figura 13b.2) son superiores para concentraciones del agente reductor del 2-4% con respecto a concentraciones del agente reductor del 1%. De hecho, la influencia de la concentración del agente reductor es más patente que para el sistema NSR simple. Este hecho se asigna, por un lado, a la menor capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x , anteriormente observa para el sistema NSR simple, y, por otro lado, a la menor producción de NH_3 identificada en el sistema NSR simple, la cual limita la reducción catalítica selectiva de los NO_x almacenados (Figura 14a.2) en el ciclo oxidante por presencia de NH_3 en defecto (Figura b.2) (Onrubia y cols., 2021).

En conclusión, para el sistema NSR simple un 2% de H_2 es suficiente para maximizar la eliminación de NO_x , mientras que en el sistema NSR+SCR resulta más adecuado operar con un 2-3% de H_2 , ya que con concentraciones superiores, el hidrógeno se encuentra en exceso y la eficiencia de eliminación de NO_x apenas aumenta. Por lo tanto, se ha verificado que para alimentaciones complejas la concentración de H_2 óptima es la misma que la que se había determinado para alimentaciones simples.

4.3. INFLUENCIA DE LA VARIACIÓN DE LA FASE REDUCTORA (Pt o Pd) Y SU MÉTODO DE INCORPORACIÓN (IMPREGNACIÓN O DOPAJE) SOBRE LA ACTIVIDAD DE LAS FORMULACIONES PEROVSKÍTICAS

Tal como se ha descrito en la Introducción del TFG, los metales nobles juegan un papel clave en la oxidación de NO a NO_2 en el ciclo pobre y en la reducción de los óxidos de nitrógeno almacenados, en los catalizadores convencionales (Su y cols., 2006). En el caso de las formulaciones perovskíticas analizadas (0,5% Pd-x% $La_{0,7}Ba_{0,3}CoO_3/CeO_2$, con $x = 10-50\%$), la oxidación de NO a NO_2 se da principalmente sobre los centros activos de la perovskita,

mientras que la reducción de NO_x sobre el Pd. Por lo tanto, para promover la eficiencia de reducción de los NO_x a N_2 y la durabilidad del catalizador es crítico promover la accesibilidad del metal noble y su estabilidad.

Con el objetivo de mejorar tanto la actividad como estabilidad del catalizador, en este apartado se estudian diferentes metales nobles (Pt o Pd) y métodos de incorporación (dopaje e impregnación). Para ello, se han preparado 3 muestras adicionales a la óptima fijada hasta el momento (0,5% Pd-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$), en las que se mantenido el contenido de metal noble constante (0,5%): 0,5% Pt-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}(\text{Pd}_y)\text{O}_3/\text{CeO}_2$ y 20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{1-y}(\text{Pt}_y)\text{O}_3/\text{CeO}_2$. Las muestras han sido caracterizadas y testadas catalíticamente. Adicionalmente, con el objetivo de comparar la durabilidad de las muestras, los catalizadores han sido sometidos a un envejecimiento hidrotermal (tratamiento a 750 °C en presencia de 5% $\text{H}_2\text{O}/\text{Ar}$ durante 16 horas). Para simplificar la nomenclatura, los catalizadores han sido identificados por sus siglas. De este modo la nomenclatura resultante es: Pd-LBCO/ CeO_2 , Pt-LBCO/ CeO_2 , LBC(Pd)O/ CeO_2 y LBC(Pt)O/ CeO_2

4.3.1. Caracterización de los catalizadores frescos y envejecidos

Durante este apartado se van a mostrar las principales propiedades físico-químicas obtenidas tras la caracterización de las muestras preparadas, tanto frescas como envejecidas. El objetivo es observar las principales diferencias derivadas del tipo y método de incorporación de la fase reductora de los catalizadores.

4.3.1.1. Identificación de fases cristalinas

Mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) se identifican las fases cristalinas presentes en las distintas formulaciones y su grado de cristalinidad. En la Figura 15 se representan los difractogramas obtenidos para las cuatro muestras preparadas previamente (Figura 15a) y tras el envejecimiento hidrotermal (Figura 15b). Además, se incluyen a modo de referencia los difractogramas obtenidos para el soporte CeO_2 y la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$.

Todas las formulaciones muestran los picos característicos de la ceria (28,5, 33,0, 48,0, 56,0, 59,0 y 69,0 2θ), los cuales se identifican con triángulos huecos (Δ). Y solapan los correspondientes a la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ (LBCO), representados por cuadrados rellenos (\blacksquare). Sin embargo, se identifican picos que no quedan solapados por la ceria (54,0° 2θ), lo que permite verificar la formación de la perovskita LBCO. También se identifican, para las 4 muestras analizadas, los picos característicos del BaCO_3 ortorrómbico (\bullet) y la perovskita $\text{BaCoO}_{2,93}$ ortorrómbica (\square), en forma de impurezas.

Comparando los difractogramas de las muestras frescas (Figura 15a) y de las envejecidas (Figura 15b), no se aprecian diferencias en las fases presentes tras someter a la muestra a un envejecimiento hidrotermal. Sin embargo, la intensidad de los picos es mayor en las muestras envejecidas, lo que se asigna a un aumento de la cristalinidad como consecuencia del envejecimiento hidrotermal. Para verificar esto, se ha calculado el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 13) para las muestras frescas y envejecidas (Tabla 4). Como los picos de la perovskita se solapan con los de la ceria, no se puede asegurar a que compuesto se corresponde el tamaño de cristal estimado, probablemente sea consecuencia de un aumento de la cristalinidad de ambas fases. En cualquier caso, para las cuatro formulaciones estudiadas, el tamaño de cristal aumenta tras el envejecimiento hidrotermal. Esto se asigna a la sinterización de las diferentes fases como consecuencia del sometimiento de las muestras a alta temperatura durante largos periodos de tiempo.

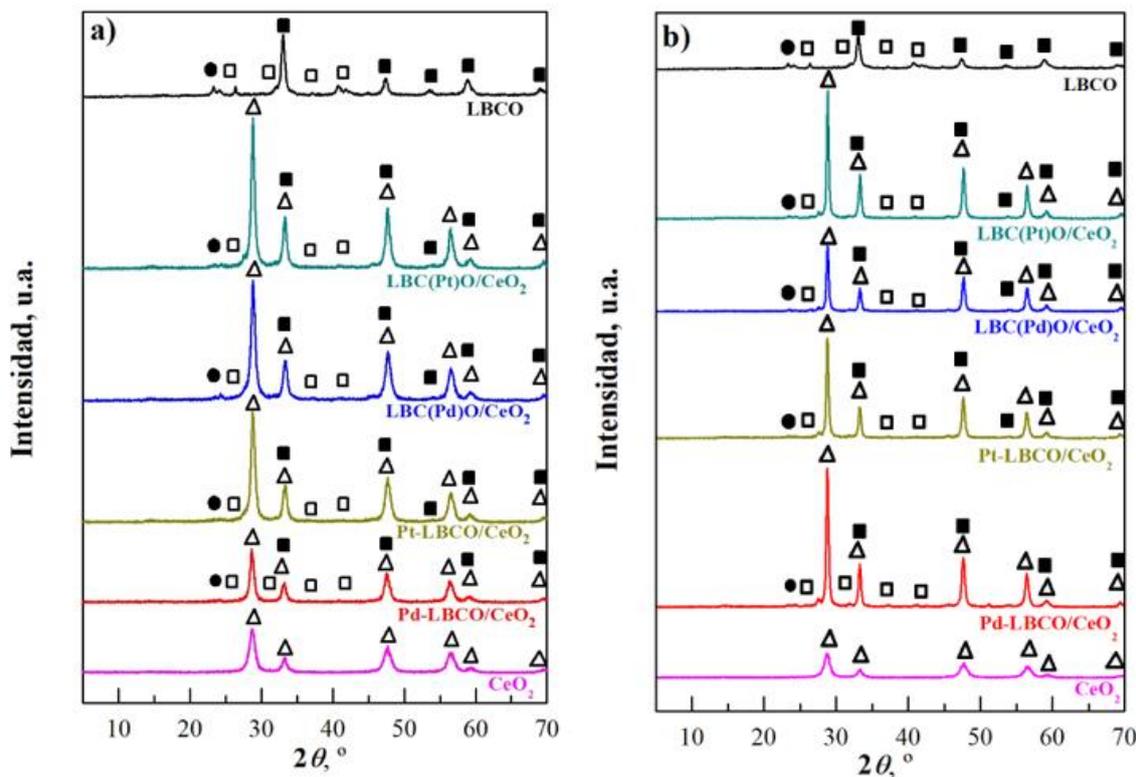


Figura 15.- Difractograma de rayos X para las muestras: a) frescas y b) envejecidas. Representando los triángulos huecos (Δ) los picos característicos de la de la ceria (CeO_2), los círculos rellenos (\bullet) los de impurezas de carbonato de bario (BaCO_3), los cuadrados huecos (\square) los de la perovskita $\text{BaCoO}_{2,93}$ y los cuadrados rellenos (\blacksquare) de la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$.

Comparando el tamaño de cristal de las diferentes muestras en función de la fase reductora (Pt o Pd) y el método de incorporación, no se observan diferencias significativas. Sin embargo, si se observa una disminución del tamaño de cristal para la muestra dopada con Pd respecto a la impregnada con este compuesto, lo que se asigna a un mejor acomodamiento del Pd en la estructura perovskítica. Tras envejecer las muestras, el tamaño de cristal aumenta en todos los casos de manera similar. De nuevo el mayor tamaño de cristal sigue correspondiendo para muestra dopado con Pt (35,3 nm), mientras que la muestra de Pd impregnado tiene el menor tamaño de cristal (27,4 nm). Esto de nuevo vuelve a sugerir el menor acomodamiento del Pt que del Pd para las muestras dopadas.

En la Figura 16 se representa una ampliación del pico más intenso obtenido en el difractograma de la Figura 15. Tal como se había descrito anteriormente este pico se correspondía al solapamiento del pico más intenso de la ceria y la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$. En el caso de las muestras de Pd, el pico correspondiente a la muestra dopada se desplaza a un ángulo de difracción mayor ($29^\circ 2\theta$) que la impregnada. Este desplazamiento se asigna al acomodamiento efectivo del Pd en la estructura al sustituir parcialmente al Co, el cual conlleva una distorsión de la estructura cristalina de la perovskita. En cambio, en las muestras con Pt como metal noble el pico de difracción está centrado en el mismo ángulo 2θ para la formulación dopada e impregnada. Estos resultados vuelven a sugerir que el paladio se acomoda mejor que el platino en la estructura de la perovskita.

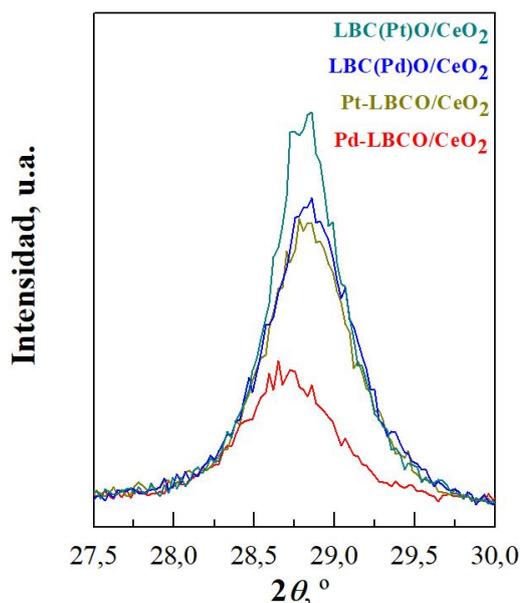


Figura 16.- Ampliación del pico más intenso obtenido en los difractogramas de la Figura 15 para las muestras frescas.

4.3.1.2. Propiedades texturales

A partir de las isotermas de adsorción y desorción de N_2 a -196 °C obtenidas para las diferentes muestras, se han calculado las superficies específicas (S_{BET}), el volumen (V_p) y el diámetro (d_p) de poro (Tabla 4). A modo de referencia también se incluyen los resultados correspondientes a la perovskita másica (LBCO) y el soporte CeO_2 .

Por un lado, se observa un descenso de la superficie específica y el volumen de poros tras la incorporación de la perovskita y el metal sobre la ceria. Específicamente se pasa de una superficie específica de $78,3$ m^2/g para la ceria a $37,1$ m^2/g en el mejor de los casos para la muestra fresca 20 LBC(Pt)O/ CeO_2 . De igual modo, el volumen de poro disminuye de $0,16$ cm^3/g en la ceria a $0,13-15$ cm^3/g para las muestras soportadas. Por lo tanto, el descenso de ambos parámetros se asigna al taponamiento de los poros del soporte tras la incorporación de la perovskita y el metal noble (por impregnación o dopaje). El descenso de la superficie específica es mayor en las muestras de Pt que en las de Pd, y en el primer caso, la muestra impregnada tiene una mayor superficie específica, mientras que, en el segundo caso, la muestra dopada es la de mayor superficie específica. La disminución de la superficie específica de la muestra dopada con Pt se debe a un menor acomodamiento del Pt en la estructura perovskítica con respecto al Pd, en línea con lo observado por DRX (Figura 15). Hay dos motivos por los que el Pt podría acomodarse peor. Por un lado, el radio iónico del Pd ($0,90$ Å) es más parecido al del Co ($0,75$ Å) que el del Pt ($0,94$ Å), lo que implica que, al introducir el Pt, su mayor radio iónico causa una mayor distorsión que el Pd en la estructura perovskítica. Otra razón podría ser que el Pt entra a la estructura en forma de Pt^{2+} , a diferencia que el Pd que puede acomodarse en forma de Pd^{2+} o Pd^{3+} , como consecuencia el desequilibrio de carga generado por el Pd al sustituir parcialmente el ión Co^{3+} , es menor y por lo tanto, la estructura resulta más en este caso.

Finalmente, comparando las muestras frescas frente a las envejecidas, se observa que el proceso de envejecimiento causa una disminución, tanto en la superficie específica, como en el volumen y el diámetro de poros. Las muestras dopadas con Pt o Pd muestran una menor disminución de la superficie específica en comparación con las impregnadas. Además, cuentan con mayor volumen de poros y un diámetro menor. Esto indica que en las muestras impregnadas al tener el Pt o Pd en la superficie se da un mayor taponamiento de poros en el proceso de envejecimiento por la sinterización del metal noble. Por el contrario, la incorporación del metal noble por dopaje favorece la estabilización del mismo al estar acomodado parcialmente dentro de la estructura, lo que limita su crecimiento durante el envejecimiento. Concretamente, la muestra con una mayor superficie específica antes y después del envejecimiento es la LBC(Pd)O/CeO₂.

4.3.1.3. Composición química y dispersión del Pt o Pd

La composición química de las muestras se ha obtenido mediante ICP-AES, mientras que la dispersión, la superficie y diámetro de partícula de la fase reductora se ha obtenido a partir del perfil de desorción de H₂ a temperatura programada, y teniendo en cuenta el contenido en Pt o Pd. La Tabla 5 incluye los contenidos metálicos, y las dispersiones de Pt o Pd obtenidas para las muestras frescas y envejecidas.

Teóricamente, los catalizadores sintetizados contienen unos contenidos nominales de Pt o Pd, CeO₂ y perovskita del 0,5, 80 y 20%, respectivamente. Observando los resultados obtenidos en la Tabla 5, se puede concluir que el porcentaje de ceria y perovskita están en el rango esperado, siendo el contenido de ceria ligeramente inferior al teórico y el de perovskita ligeramente superior. Esta tendencia se puede asignar a la pérdida parcial de soporte durante el proceso de impregnación o calcinación. En cuanto al contenido de metal noble, es algo inferior al esperado en las muestras Pd-LBCO/ CeO₂, Pt-LBCO/CeO₂ y LBC(Pd)O/CeO₂, mientras que en la formulación LBC(Pt)O/CeO₂ el contenido de Pt es superior. Estas diferencias se achacan pequeños errores experimentales a la hora de preparar el catalizador. Tras el proceso de envejecimiento, el contenido de los compuestos no se ve afectado, por ello no se incluyen los valores correspondientes en la Tabla 5.

Tabla 4.- Superficie BET (S_{BET}), volumen de poro (V_p), diámetro de poro (d_p) y tamaño de cristal (d_c) de las formulaciones estudiadas frescas y tras el envejecimiento hidrotermal, así como de la perovskita y el soporte de ceria.

Muestra	S_{BET} , m ² /g		V_p , cm ³ /g		d_p , Å		d_c , nm	
	Fresca	Env.	Fresca	Env.	Fresca	Env.	Fresca	Env.
Pd-LBCO/CeO ₂	35,6	7,5	0,14	0,08	145,7	125,6	18,9	27,4
Pt-LBCO/CeO ₂	34,3	8,0	0,13	0,08	139,4	126,0	14,8	28,1
LBC(Pd)O/CeO ₂	37,1	10,9	0,15	0,09	141,4	115,5	15,1	32,1
LBC(Pt)O/CeO ₂	30,8	10,3	0,14	0,10	159,8	117,9	19,3	35,3
LBCO	18,7	---	0,11	---	175,9	---	21,0	---
CeO ₂	78,3	---	0,16	---	68,5	---	9,9	---

En relación a la dispersión del Pt o Pd (D), se puede observar una mayor dispersión del metal noble para las muestras frescas con respecto a las envejecidas, mientras que el tamaño de partícula aumenta tras el envejecimiento. Esta tendencia denota la sinterización del metal noble como consecuencia del tratamiento a altas temperaturas al que se ven sometidas las muestras durante el envejecimiento hidrotérmico. Comparando las diferentes formulaciones se observa que, entre las frescas preparadas por impregnación de Pt o Pd, la dispersión es mayor en el caso del Pt, mientras que en las muestras dopadas el menor acomodamiento del Pt en la estructura perovskítica se traduce en una dispersión menor que en la muestra con Pd (47,2 y 66,5%, respectivamente). Tras el envejecimiento, se observa que, entre las muestras impregnadas, el Pd tiene una mayor pérdida de dispersión que el Pt, y consecuentemente la pérdida de actividad en la formulación Pd-LBCO/CeO₂ será mayor. Finalmente, en las muestras dopadas envejecidas la dispersión se reduce a la mitad aproximadamente, y la mayor dispersión corresponde para la muestra LBC(Pd)O/CeO₂, mostrando un valor de 33,4%. Esta tendencia se asigna al mayor grado de acomodamiento del Pd con respecto al Pt, en línea con lo observado por DRX.

Tabla 5.- Distribución de los componentes del catalizador: fase reductora (Pt o Pd), soporte (CeO₂) y perovskita (LBCO), así como la dispersión (D), superficie (S_{in}) y diámetro (d) de la fase reductora.

Muestra	Pd o Pt, %	CeO ₂ , %	LBCO, %	D, %		S _{in} , m ² /g		d, nm	
	Fresca	Fresca	Fresca	Fresca	Env.	Fresca	Env.	Fresca	Env.
Pd-LBCO/CeO ₂	0,27	77,8	21,9	34,2	20,5	0,4	0,2	3,3	5,5
Pt-LBCO/CeO ₂	0,35	77,2	22,4	44,4	33,2	0,4	0,3	2,6	3,4
LBC(Pd)O/CeO ₂	0,27	77,9	21,8	66,5	33,4	0,8	0,4	1,7	3,4
LBC(Pt)O/CeO ₂	0,53	78,5	21,0	47,2	20,9	0,6	0,3	2,4	5,4

4.3.1.4. Reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR)

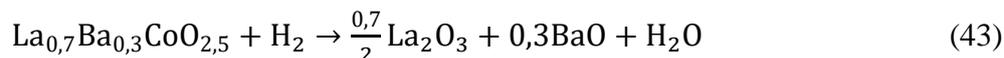
Mediante los ensayos de reducción a temperatura programada con H₂ (H₂-TPR) se han estudiado la naturaleza, concentración y reducibilidad de las diferentes especies reducibles del catalizador. En la Figura 17 se muestran los perfiles de consumo de hidrógeno obtenidas para las muestras Pd-LBCO/CeO₂, Pt-LBCO/CeO₂, LBC(Pt)O/CeO₂ y LBC(Pd)O/CeO₂, tanto frescas como envejecidas. De esta forma, es posible discernir las diferencias en la reducibilidad derivadas del tipo de fase reductora incorporada (Pt o Pd) y su método de incorporación.

Tal como identificó Domínguez (2020) la especie reducible del soporte es el Ce⁺⁴, que pasa de Ce⁺⁴ a Ce⁺³:



La ceria presenta 2 picos de reducción principales, centrados en torno a 490 y 750 °C. El pico a menor temperatura corresponde a la reducción del Ce⁺⁴ superficial, mientras que el pico situado a mayor temperatura corresponde a la reducción del Ce⁺⁴ de capas más internas del soporte. Estos dos picos son visibles en las cuatro muestras frescas, aunque en la formulación LBC(Pt)O/CeO₂, el primer pico se desplaza a una temperatura inferior, lo que se asigna a una mejor reducción de la superficie del soporte.

Por debajo de 490 °C, las muestras frescas presentan varios picos a diferentes temperaturas (100-300 °C), los cuales están asociados con la reducción de la perovskita y la fase reductora (Pt o Pd). Tal como indicó Domínguez (2020), la perovskita $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3$ se reduce de forma progresiva de Co^{+3} a Co^{+2} (Ecuación 42) y Co^{+2} a Co^0 (Ecuación 43). Dichas etapas comienzan por las capas más superficiales y progresivamente van avanzando a capas más internas de la fase perovskita.



Finalmente, en relación al metal noble la reducción se asocia con el paso del PdO o PtO a Pd^0 o Pt^0 , respectivamente.



Normalmente, este proceso se da en 2 etapas de reducción. En primer lugar, se reduce a menor temperatura el platino/paladio menos disperso (mayores tamaños de partícula), mientras que, a mayor temperatura, se reduce al Pt/Pd más disperso (menores tamaños de partícula), y por lo tanto, con una mayor interacción con el soporte (Damyanova y Bueno, 2003). Sin embargo, en la mayoría de las formulaciones preparadas en el presente TFG no se diferencian dichas etapas ya que suelen ocurrir simultáneamente a la reducción del Co^{3+} de la perovskita. Esto denota una alta interacción de ambas fases lo que favorece la reducción de la perovskita a menor

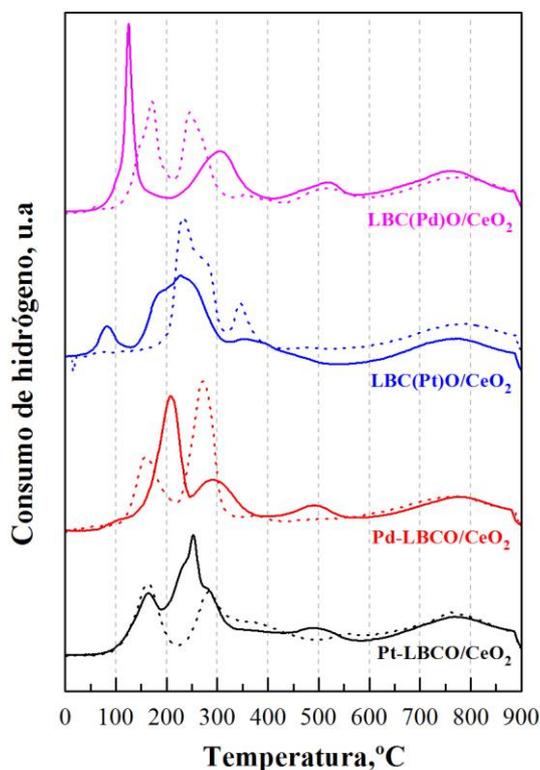


Figura 17.-. Perfiles de reducción a temperatura programada con H_2 para las muestras frescas (línea continua) y envejecidas (línea discontinua).

temperatura por spillover de H_2 desde los centros de metal noble a los centros de perovskita próximos (Onrubia y cols, 2020).

Entre las muestras frescas, se observa que para la única muestra en la que se diferencia un pico de reducción por debajo de $100\text{ }^\circ\text{C}$ es para la muestra dopada con Pt. Esto denota que la interacción metal noble-perovskita es menor en este caso. Adicionalmente, esta formulación es la que mostraba un desplazamiento a menor temperatura del pico de reducción de la ceria superficial, lo que sugiere que en esta muestra el Pt se encuentra mayoritariamente depositada sobre la ceria. Estos resultados van en línea con el menor acomodamiento y menor dispersión anteriormente identificados para esta muestra por H_2 -TPD (Tabla 5) y DRX (Figura 15). Por otro lado, comparando las muestras impregnadas entre sí, se observa que la impregnación de Pt favorece la reducción de la perovskita con respecto a la impregnación de Pd. Sin embargo, para las muestras dopadas ocurre al contrario por el mayor acomodamiento observado para el Pd con respecto al Pt.

Finalmente, se han comparados los perfiles de reducción a temperatura programa con H_2 para las muestras envejecidas con respecto a las frescas en función del tipo y el método de incorporación empleado de la fase reductora. En cuanto a la reducción de la ceria, el pico a $850\text{ }^\circ\text{C}$ se mantiene igual para las muestras envejecidas, mientras que el pico a menor temperatura tiende a desplazarse a mayores temperaturas excepto para la muestra dopada con Pd, en la cual se mantiene invariable. Este comportamiento se atribuye a que la mayor interacción entre la fase reductora y el soporte en las muestras frescas favorece la reducción del soporte, y tras la aglomeración del metal noble en el proceso de envejecimiento, el menor contacto con la ceria hace que su reducibilidad disminuya. En relación a los picos de reducción por debajo a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se observan 2 variaciones diferentes para las muestras envejecidas con respecto a las frescas. Por un lado, las 2 contribuciones asignadas a la reducción progresiva del Co^{3+} a Co^0 desde capas más superficiales a capas más internas tienden a diferenciarse más. Por otro lado, la contribución correspondiente a la reducción de la perovskita a menores temperaturas tiende a disminuir, mientras que la correspondiente a la reducción de la perovskita a mayor temperatura tiende a aumentar. Estos resultados sugieren un peor contacto metal noble-perovskita por una sinterización de ambas fases.

Comparando las muestras en las que el metal noble ha sido incorporado por impregnación, se observa que la variación de la reducibilidad para las muestras envejecidas es similar, independientemente de la fase reductora empleada en cada caso (Pt o Pd). Por el contrario, para las muestras en las que el metal noble se ha incorporado por impregnación (Pt o Pd), si se observan diferencias más significativas. En este caso, el desplazamiento de los picos es más significativo para la muestra dopada con Pt, lo que de nuevo vuelve a sugerir que el mayor acomodamiento del Pd con respecto al Pt dentro de la perovskita favorece una mayor estabilidad de este compuesto durante el envejecimiento hidrotermal.

4.3. Actividad de los catalizadores frescos y envejecidos

Una vez estudiadas las principales propiedades físico-químicas obtenidas tras la caracterización de los catalizadores frescos y envejecidos, se procede a estudiar su comportamiento catalítico antes y después del proceso de envejecimiento. Con el objetivo de maximizar la superficie accesible de Pt o Pd, especialmente en las muestras dopadas, los catalizadores fueron activadas previamente a la reacción en 10% de H_2/N_2 a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h. Una vez activadas las muestras se llevó a cabo el estudio catalítico entre $150\text{-}450\text{ }^\circ\text{C}$, cada $50\text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura decreciente.

En la Figura 18 se muestra la evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x con la temperatura para los catalizadores Pd-LBCO/ CeO_2 , Pt-LBCO/ CeO_2 , LBC(Pd)O/ CeO_2 y LBC(Pt)O/ CeO_2 , tanto frescos como envejecidos. Como se puede observar en la Figura 18a, la capacidad de almacenamiento de NO_x aumenta con la temperatura para las cuatro formulaciones frescas, hasta alcanzar un máximo en torno a 350-400 °C. La capacidad de almacenamiento de NO_x es mayor para las muestras impregnadas con Pt o Pd con respecto a las dopadas, especialmente a temperaturas intermedias-altas, siendo el valor máximo de 55% para el catalizador Pt-LBCO/ CeO_2 . Esto se asigna a la menor concentración superficial de la fase reductora para las muestras preparadas por dopaje con respecto a las preparadas por impregnación. Probablemente, a pesar de haber llevado a cabo la fase de activación en atmósfera reductora, una fracción del metal noble no habrá sido extraída de estructura perovskita quedando inaccesible para la reacción (Zhao y cols., 2017). Además, la sustitución parcial de Co por Pd conlleva una disminución de la capacidad de oxidación de NO a NO_2 , ya que el Co es el principal centro activo en las reacciones de oxidación. Ambos fenómenos contribuyen a la disminución de la capacidad de almacenamiento de NO_x , por un lado, por una peor regeneración de los centros de adsorción de NO_x y, por otro lado, por una limitación de la ruta de los nitratos.

La mayor capacidad de almacenamiento de NO_x la muestra impregnada con Pt con respecto a la muestra impregnada con Pd, se asigna a la mayor dispersión del Pt con respecto al Pd observada en la Tabla 5. Esto favorece una mayor proximidad entre los centros de almacenamiento y reducción de NO_x , lo que finalmente promueve una mejor regeneración de los centros de adsorción de NO_x . Respecto a la capacidad de almacenamiento de NO_x de las muestras dopadas con Pt y Pd, la muestra dopada con Pd alcanza mayores valores, lo que se asigna a la mayor dispersión observada en la Tabla 5, la cual favorece la regeneración de los centros de almacenamiento de NO_x . Como consecuencia, este compuesto tiende a sinterizarse durante la etapa de calcinación de la perovskita, reduciendo su dispersión (Tabla 5).

En cuanto a la capacidad de almacenamiento de NO_x de las muestras envejecidas (Figura 18b), se observa una evolución similar con la temperatura a lo descrito en las muestras frescas. Sin

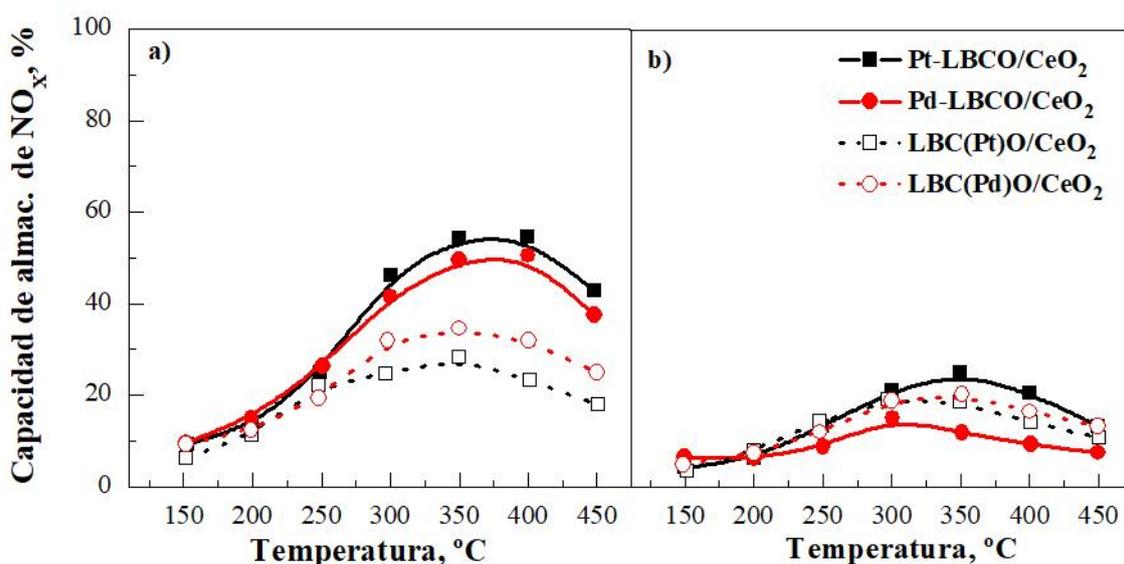


Figura 18.- Evolución de la capacidad de almacenamiento de NO_x (NSC) con la temperatura para: a) las muestras frescas y b) envejecidas.

embargo, los valores son significativamente inferiores, especialmente en las muestras impregnadas. Esto se debe a que el acomodamiento parcial del metal noble dentro de la estructura limita parcialmente su sinterización (Tabla 5). De entre las muestras en las que el metal noble se ha incorporado por impregnación, la basada en Pt sigue siendo el que mayor capacidad de almacenamiento de NO_x tiene a temperaturas intermedias y altas, con un máximo de 25%, lo que coincide con la mayor dispersión de Pt con respecto a Pd (Tabla 5).

En la Figura 19 se muestra la conversión de NO (suma de los productos nitrogenados) y la distribución de los productos nitrogenados (N_2 (Y_{N_2}), NO_2 (Y_{NO_2}), N_2O ($Y_{\text{N}_2\text{O}}$) y NH_3 (Y_{NH_3})) para las diferentes formulaciones perovskíticas operando como sistema NSR simple o NSR+SCR combinado a 150, 250, 350 y 450 °C.

En el caso del sistema NSR simple (Figura 19a.1-d.1), se observa que, tanto la conversión global de NO como la producción de N_2 , aumentan con la temperatura hasta alcanzar un máximo a 350 °C para todas las muestras frescas (1ª barra). Recordar que esta era la temperatura a la cual la capacidad de almacenamiento de NO_x era máxima (Figura 18a). En cuanto a la producción de NH_3 y NO_2 , aumentan con la temperatura como consecuencia de la disminución de la capacidad de oxidación de NO a NO_2 y la desestabilización de los nitratos almacenados, lo que limita el almacenamiento de NO_2 en forma de nitratos y como consecuencia la formación de nitrógeno a través de la Ecuación 37. Por último, el N_2O se produce en menor proporción que el resto de compuestos nitrogenados, y su concentración no varía apenas con la temperatura. Entre las cuatro formulaciones, el catalizador Pt-LBCO/ CeO_2 muestra una conversión global de NO y una producción de N_2 mayor, especialmente a temperaturas intermedias-altas, con un máximo del 65 y 28%, respectivamente. Mientras que, las dos muestras dopadas muestran una eficiencia de eliminación de NO_x similar y menor al catalizador Pt-LBCO/ CeO_2 similar en todo el rango de temperatura, con una conversión máxima en torno al 54%. Las diferencias observadas entre las 4 formulaciones frescas son proporcionales a las observadas en la capacidad de almacenamiento de NO_x (Figura 18a). Comparando las muestras en función del método de incorporación del metal noble, se evidencia que el Pd tiene una menor disminución en la actividad catalítica cuando se incorpora por dopaje que el Pt, lo que se asigna al mejor acomodamiento de este compuesto lo que favorece una mayor dispersión. En cuanto a la producción de NO_2 (Figura 19c.1), a temperaturas altas es algo superior en las muestras dopadas, lo que coincide con la menor capacidad de almacenamiento de NO_x identificada para estas muestras en la Figura 18a. Finalmente, la producción de N_2O y NH_3 es similar en las cuatro formulaciones analizadas, observándose la máxima producción de amoníaco a 300 °C, en torno a 16% en los cuatro casos.

En relación al sistema NSR + SCR combinado, se observa que independientemente de la fase reductora (Pt o Pd) y el método de incorporación empleado (impregnación o dopaje), la conversión de NO y de producción de N_2 son superiores a las observadas para el sistema NSR simple, debido a la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno no almacenados a nitrógeno en catalizador NSR con el NH_3 generado en el ciclo reductor previo, almacenado en los centros ácidos de la zeolita. Consecuentemente, este fenómeno se traduce en una disminución de la producción de amoníaco con respecto al sistema NSR simple. Comparando los sistemas NSR + SCR en función de la formulación NSR, se observa que la muestra impregnada con Pt muestra una conversión global de NO ligeramente mayor que la de Pd, 70% frente a 68%, de forma análoga a la tendencia observada para el sistema NSR simple. De manera similar, la producción de N_2 alcanza un máximo de 70% para la formulación Pt-LBCO/ CeO_2 , siendo menor para las muestras dopadas, especialmente con Pt. Finalmente, la producción de NO_2 , N_2O y NH_3 (Figura 16e.2) no se ve afectada por el tipo de metal y el método de

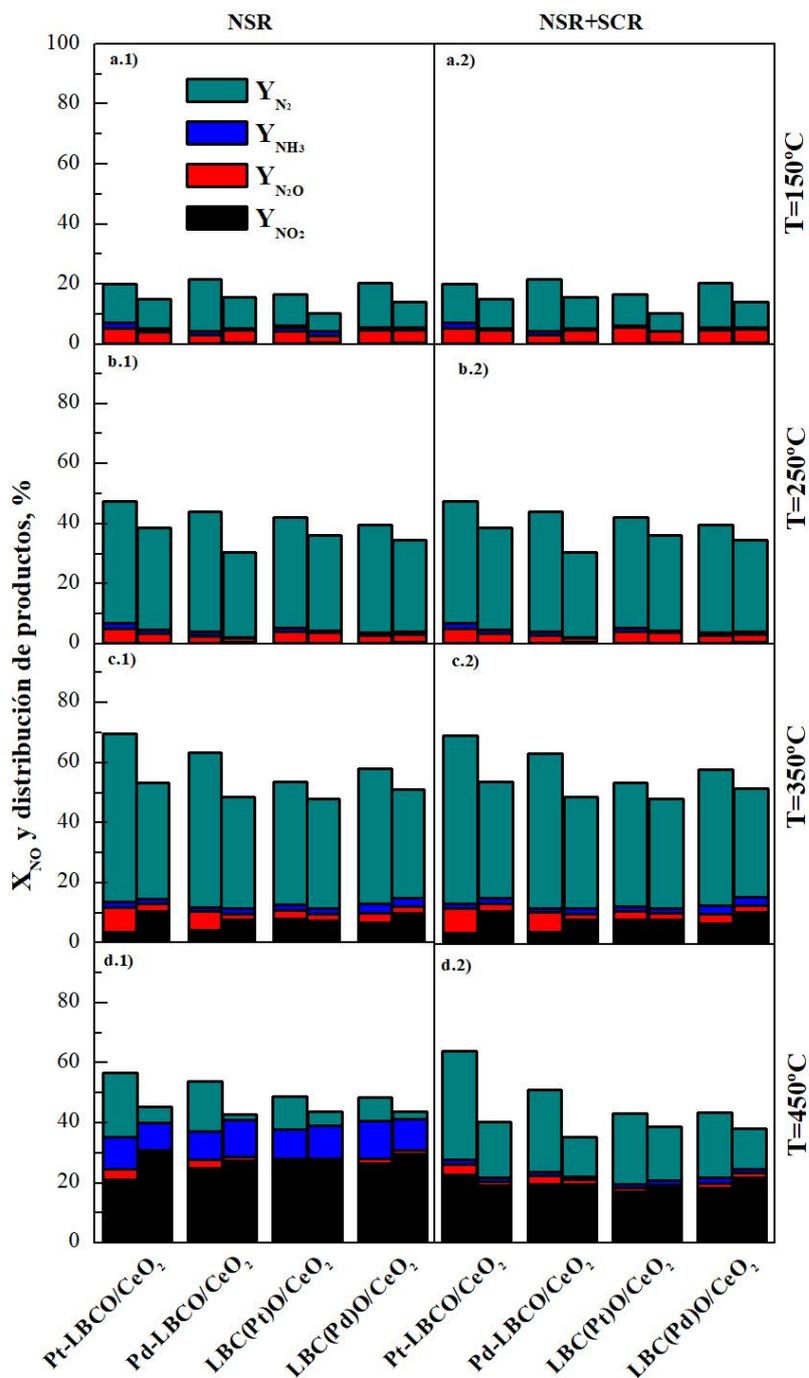


Figura 19.- Conversión de NO y distribución de productos nitrogenados para sistemas NSR simples (columna izquierda) y NSR + SCR combinados (columna derecha) basados formulaciones NSR frescas (1^a barra) y envejecidas (2^a barra) a 150, 250, 350 y 450 °C.

incorporación a 150 y 250 °C, siendo los valores muy parecidos entre las cuatro formulaciones y menores respecto al sistema NSR simple. Sin embargo, a 350 y 450 °C las producciones de NH₃ si son ligeramente superiores para los sistemas NSR + SCR basados en las formulaciones impregnadas con Pt o Pd, de manera análoga a lo observado para el sistema NSR simple correspondiente.

En relación al efecto del envejecimiento hidrotérmal (1ª vs. 2ª barra) sobre la eficiencia de eliminación de NO_x , se observa que para el sistema NSR simple tanto la conversión global de NO, como la producción de N_2 disminuyen para las muestras envejecidas. Adicionalmente, hay una disminución en la producción de N_2O respecto a las muestras frescas, especialmente en las muestras dopadas, mientras que la producción de NO_2 aumenta para las muestras envejecidas, como consecuencia de la disminución de la capacidad de almacenamiento de NO_x observada en la Figura 18b (Onrubia, 2019). La producción de NH_3 es similar en las muestras frescas y las envejecidas en todo el rango de temperatura estudiado, aunque los valores máximos, los cuales se dan a temperaturas intermedias, disminuyen en las muestras envejecidas. Esta tendencia se asigna a una menor capacidad de reducción de los NO_x tras el envejecimiento.

Las diferencias observadas en función de la formulación son proporcionales a las observadas para los catalizadores frescos. Por lo tanto, el catalizador Pt-LBCO/ CeO_2 es el que mayores valores de conversión de NO y producción de N_2 muestra en todo el intervalo de temperatura, 54 y 12%, respectivamente. Sin embargo, los catalizadores dopados con Pt, y especialmente con Pd, muestran una menor disminución de la conversión de NO y producción de N_2 con respecto a las muestras frescas. Esto denota que la pérdida de actividad es más drástica en las muestras impregnadas, ya que al estar el Pd o Pt más accesible sobre la superficie de la perovskita, la sinterización de la fase reductora durante el envejecimiento deriva en una mayor pérdida de propiedades textuales (Tabla 4) y redox (Figura 17), como ya se ha explicado previamente.

Para los sistemas NSR + SCR combinado, basado en el catalizador NSR envejecido, se obtiene una mayor conversión de NO y producción de N_2 que en el sistema NSR simple correspondiente. Sin embargo, la mejora de la actividad con respecto al sistema NSR simple es menor que la observada para los sistemas NSR y NSR + SCR basados en las muestras frescas. Esto se debe al efecto conjunto de la pérdida de actividad del sistema NSR simple envejecido, junto con la menor producción de NH_3 en el mismo, lo que conlleva un defecto de este compuesto para llevar a cabo las reacciones SCR en el catalizador Cu/SAPO-34 situado corriente abajo. Al igual que en el sistema NSR simple, la producción de N_2O , NO_2 y NH_3 aumenta a temperaturas intermedias, de manera proporcional a la conversión global de NO. De entre los diferentes sistemas NSR + SCR combinados, el basado en la formulación Pt-LBCO/ CeO_2 envejecida sigue siendo el que logra una mayor conversión de NO (53%) y producción de N_2 (39%). Sin embargo, la diferencia de actividad respecto a las muestras dopadas es mucho menor que las observadas con las muestras frescas, lo que de nuevo se vuelve a asignar a la estabilización de la fase reductora en las muestras dopadas como consecuencia del acomodamiento parcial del Pd o Pt dentro de la estructura perovskita.

Resumiendo, se ha observado que la impregnación, especialmente de Pt, es mejor alternativa para la incorporación de la fase reductora, por una mejora de la accesibilidad de la fase reductora. Sin embargo, los catalizadores preparados por dopaje de Pt o Pd presentan una menor disminución de la actividad catalítica tras someterlos a envejecimientos hidrotérmicos, por lo que se puede concluir que las muestras dopadas, especialmente con Pd, tienen una mayor resistencia hidrotérmica. Esto se asigna al mayor acomodamiento del Pd dentro de la estructura de la perovskita lo que limita la pérdida de actividad por sinterización de la fase reductora durante el envejecimiento hidrotérmico. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos se propone el catalizador Pt-LBCO/ CeO_2 (0,5% Pt-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$) como el más prometedor para la eliminación de NO_x de motores diesel mediante las tecnologías NSR simple y NSR + SCR combinada.

5. RESUMEN Y CONCLUSIONES

5.1. RESUMEN

Una de las problemáticas que conlleva el crecimiento en el uso de automóviles es el impacto que producen en el medio ambiente y en la salud, y por ese motivo, la legislación que establece los valores límite de emisión de contaminantes a la atmósfera por parte de los vehículos es cada vez más estricta. En el caso de los vehículos diésel y gasolina de mezcla pobre, teniendo en cuenta que operan en un entorno netamente oxidante, uno de los principales retos es la reducción de los NO_x.

Actualmente, las tecnologías más prometedoras para la eliminación de los óxidos de nitrógeno en motores diésel son el sistema NSR, el sistema SCR, y una combinación de ambos, el sistema NSR+SCR, que se ha propuesto como alternativa a los dos anteriores con la finalidad de superar las limitaciones que presentan por separado. Sin embargo, los catalizadores empleados comúnmente están basados en Pt, lo que incrementa el coste del catalizador por las altas cargas de metal noble necesarias y limita su estabilidad térmica.

Como alternativa a los catalizadores basados en Pt, se propone el uso de estructuras perovskíticas (ABO₃) por su menor coste, facilidad de síntesis y elevada eficiencia de eliminación de NO_x. Tras el estudio de distintas perovskitas, la alternativa propuesta por el grupo TQSA al catalizador modelo es la formulación 0,5% Pd–30% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/Al₂O₃. No obstante, el uso de la alúmina como soporte presenta ciertas desventajas como la formación de especies intermedias, las cuales limitan la actividad y estabilidad del catalizador. Mas recientemente se propuso la ceria como soporte alternativo, ya que evita la formación de dichas especies intermedias altamente estables y promueve una mayor conversión de NO_x a menores temperaturas.

En esta línea, Domínguez (2020) propuso la formulación 0,5% Pd-10% La_{0,7}Ba_{0,3}CoO₃/CeO₂ como alternativa más prometedora al catalizador soportado sobre Al₂O₃. Sin embargo, la actividad catalítica de esta formulación no fue estudiada en presencia de CO₂ y H₂O, compuestos que se encuentran habitualmente en los gases de escape de motores diésel. Por este motivo, en el presente TFG se estudia la viabilidad y durabilidad de los catalizadores perovskíticos soportados sobre ceria para alimentaciones complejas.

Primero, se ha evaluado la carga perovskítica óptima Pd-x% LBCO/CeO₂ con x = 10-50% para la eliminación de NO_x en presencia de CO₂+H₂O, así como el efecto de la concentración del agente reductor (H₂) sobre la eficiencia de eliminación de NO_x. Una vez determinada la formulación óptima para alimentaciones complejas, se ha estudiado la influencia del tipo de fase reductora (Pt o Pt) y su método de incorporación al catalizador (impregnación o dopaje) sobre las principales propiedades físico-químicas, la actividad y estabilidad de los catalizadores.

5.2. CONCLUSIONES

Tras la realización de los experimentos correspondientes y una vez analizados los resultados obtenidos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Tras analizar la eficiencia de eliminación de NO_x para alimentaciones simples y en presencia de CO₂ y/o H₂O, se ha observado que la presencia de dichos compuestos disminuye la conversión global de NO y la producción de N₂, como consecuencia de la disminución en la capacidad de almacenamiento y reducción de NO_x. Por un lado, esto

se debe a la adsorción competitiva de CO_2 y H_2O con los NO_x , en forma de carbonatos o hidróxidos y, por tanto, al consumo competitivo de H_2 por la reacción WGS en presencia de CO_2 . El efecto conjunto del $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ es mayor que el de ambos compuestos por separado, aunque el efecto del CO_2 es mayor que el del H_2O , ya que el BaCO_3 es más estable que el $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Comparando el sistema NSR simple con el sistema NSR + SCR combinado, se ha confirmado la mayor eficiencia de eliminación de NO_x tras el acoplamiento del sistema SCR corriente abajo del sistema NSR, por la reducción selectiva de los NO_x no almacenados en el periodo oxidante con el NH_3 generado en el sistema NSR en el periodo rico previo. Esta mejora se observa independientemente del tipo de alimentación empleada.

- Tras estudiar el efecto de la carga de perovskita sobre la eficiencia de eliminación de NO_x para alimentaciones complejas, se ha determinado como óptima la formulación 0,5% Pd-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$. Para alimentaciones simples Dominguez (2020) estableció como óptima la formulación 0,5% Pd-10% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$, ya que un 10% de perovskita era suficiente para formar una monocapa sobre la ceria, y cargas superiores disminuían la superficie específica. Sin embargo, en presencia de $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ la adsorción competitiva hace que haya menos centros de almacenamiento de NO_x disponibles, y con un 20% de perovskita se logra un mejor compromiso entre superficie específica y centros de almacenamiento de NO_x superficiales (Ba).
- Se ha comprobado que, para alimentaciones complejas, para el sistema NSR simple un 2% de H_2 es suficiente para maximizar la eliminación de NO_x , mientras que en el sistema NSR+SCR resulta más adecuado operar con un 2-3% de H_2 . Por lo tanto, la concentración óptima del agente reductor para alimentaciones complejas ha resultado ser la misma que para la alimentación simple.
- En cuanto a la influencia del tipo de fase reductora (Pt o Pd) y su método de incorporación al catalizador (impregnación o dopaje), se concluye que la muestra impregnada con un 0,5% de Pt (0,5% Pt-20% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{CoO}_3/\text{CeO}_2$) muestra una mayor actividad catalítica, tanto fresca como envejecida, en el sistema NSR y en el NSR+SCR combinado. Este comportamiento se debe a una mayor accesibilidad del metal noble en la superficie de la perovskita y a una mayor actividad intrínseca del Pt con respecto al Pd. Sin embargo, las muestras dopadas, especialmente con Pd, presentan una mayor resistencia hidrotérmica, lo que se asigna a un mejor acomodamiento del Pd dentro de la estructura, limitando su sinterización.

6. NOMENCLATURA

6.1. ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

ACEA	<i>European Automobile Manufacturers Association</i> (Asociación de Fabricantes Europeos de Automóviles)
BET	Brunauer, Emmetty y Teller.
DRX	Difracción de Rayos X.
EEA	<i>European Environment Agency</i> (Agencia Europea de Medio Ambiente).
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier).
HC	Hidrocarburos.
H ₂ -TPD	<i>H₂ Temperature Programmed Desorption</i> (Desorción a Temperatura Programada con H ₂).
H ₂ -TPR	<i>H₂ Temperature Programmed Reduction</i> (Reducción a Temperatura Programada con H ₂).
ICP-AES	<i>Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy</i> (Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma Acoplado por Inducción)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).
LBCO	Perovskita La _{0,7} Ba _{0,3} CoO ₃
LSCO	Perovskita La _{0,7} Sr _{0,3} CoO ₃
MP	Materia Particulada.
NO _x	Óxidos de nitrógeno (NO+NO ₂).
NSR	<i>NO_x Storage and Reduction</i> (Almacenamiento y Reducción de NO _x).
PLC	Programmable Logic Controller (Controlador Lógico Programable).
QMS	<i>Quadruple Mass Spectrometry</i> (Espectrómetro de Masas Cuadripolar).
SCR	<i>Selective Catalytic Reduction</i> (Reducción Catalítica Selectiva).
TFG	Trabajo de Fin de Grado.
TQSA	Tecnologías químicas para la sostenibilidad ambiental.
TWC	<i>Three Way Catalyst</i> (Catalizador de Tres Vías).

6.2. VARIABLES Y CONSTANTES FÍSICAS

A/C	Relación aire/combustible.
A _m	Área de la sección transversal del adsorbato (nm ²).
C	Parámetro función de las entalpías de adsorción y desorción.
D	Dispersión metálica.
D _{ext}	Diámetro exterior del reactor (cm).
D _{int}	Diámetro interior del reactor (cm).

d	Espaciado entre planos de una misma familia.
d_c	Diámetro medio de cristal (nm).
d_p	Diámetro medio de poro (Å).
e	Espesor de la capa adsorbida (nm).
F_A^{ent}	Flujo del componente A a la entrada (mL min ⁻¹)
F_A^{sal}	Flujo del componente A a la salida (mL min ⁻¹)
G	Contenido metálico del catalizador.
K	factor de forma.
L	Longitud del reactor (cm).
m	Masa (g).
n	Múltiplo de la longitud de onda.
N_A	Número de Avogadro: $6,022 \cdot 10^{23}$ átomos mol ⁻¹ .
NSC	<i>NO_x Storage Capacity</i> (Capacidad de almacenamiento de NO _x) (%).
P	Presión (KPa).
P_0	Presión de saturación del adsorbato (KPa).
r_A	Radio iónico del catión A (m).
r_B	Radio iónico del catión B (m).
r_O	Radio iónico del oxígeno (m).
R	constante de los gases ideales (J mol ⁻¹ K ⁻¹).
r_p	radio de poro (nm).
S	Área superficial específica (m ² g ⁻¹).
S_{BET}	Superficie específica BET (m ² g ⁻¹).
T	Temperatura (°C-K).
t	Factor de tolerancia.
t_p	Tiempo del periodo pobre (s).
t_r	Tiempo del periodo rico (s).
V_{ads}	Volumen de N ₂ adsorbido (cm ³ g ⁻¹).
V_m	Volumen de gas adsorbido en la monocapa (cm ³ g ⁻¹).
V_{mol}	Volumen molar del gas (cm ³ mol ⁻¹).
V_p	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹).
X_{NO_x}	Conversión de NO _x (%).
Y_{NO_2}	Producción de NO ₂ (%).
Y_{N_2O}	Producción de N ₂ O (%).
Y_{NH_3}	Producción de NH ₃ (%).
Y_{N_2}	Producción de N ₂ (%).

6.3. SÍMBOLOS GRIEGOS

υ	Ángulo de contacto entre la fase condensada y las paredes del sólido (Å).
β	Ensanchamiento del pico de difracción (radianes de 2θ).
θ	Ángulo de incidencia de la radiación (°).
λ	Longitud de onda de la radiación utilizada (Å).
Ψ	tensión superficial del adsorbato (nm)

7. BIBLIOGRAFÍA

ACEA European Automobile Manufacturers Association, 2021. Passenger car fleet by fuel type. Recuperado de: <https://www.acea.be/statistics/tag/category/passenger-car-fleet-by-fuel-type> (accedido 23/05/2021).

Bensaid, S., Borla, E.M., Russo, N., Fino, D., Specchia, V., 2010. Appraisal of a DeNO_x System Based on H₂ for Light-Duty Diesel Engine Vehicles. *Ind. Eng. Chem. Re.* 49(21), 10323-10333.

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

Damyanova, S., Bueno, J.M.C., 2003. Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviours of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 253, 135-150.

Domínguez, A., 2020. Influencia de la modificación del soporte sobre la eficacia de la eliminación de NO_x de formulaciones perovskíticas. Trabajo de fin de grado, Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Calvert, J., Stockwell, W., 1983. Acid generation in the troposphere by gas-phase chemistry. *Environ. Sc. Technol.* 17, 428-443.

Can, F., Courtois, X., Royer, S., Blanchard, G., Rousseau, S., Duprez, D., 2012. An overview of the production and use of ammonia in NSR+SCR coupled system for NO_x reduction from lean exhaust gas. *Catal. Today*, 197(1), 144-154.

Crutzen, P.J., 1979. The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere. *An. Rev. Earth Planet. Sc.* 7, 443- 472.

Chong, J.J., Tsolakis, A., Gill, S.S., Theinnoi, K., Golunski, S.E., 2010. Enhancing the NO₂/NO_x ratio in compression ignition engines by hydrogen and reformat combustion, for improved aftertreatment performance. *Int. J. Hydrog. Energy* 35, 8723-8732.

Corbos, E.C., Haneda, M., Courtois, X., Marecot, P., Duprez, D., Hamada, H., 2009. NO_x 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. *App. Catal. A: General*, 365(2), 187-193.

Constantinou, C., Li, W., Qi, G., Epling, W.S., 2013. NO_x storage and reduction over a perovskite-based lean NO_x trap catalyst. *App. Catal. B: Environ.* 134-135, 66-74.

EEA European Environment Agency, 2020. National Emission Ceilings Directive emissions data viewer 1990-2018. Recuperado de: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/dashboards/necd-directive-data-viewer-3> (accedido 23/05/2021).

Einaga, H., Yoshida, W., Lee, C., Kusaba, K., 2016. Catalytic properties of CeO₂-supported LaMnO₃ for NO oxidation. *Catal. Lett.* 146, 2495-2503.

Epling, W.S., Campbell, L.E., Yezerets, A., Currier, N.W., Parks, J.E., 2004. Overview of the Fundamental Reactions and Degradation Mechanisms of NO_x Storage/Reduction Catalysts. *Catal. Rev.* 46, 163-245.

- Epling, W.S., Kisinger, D., Everest, C. 2008. NO_x storage/reduction catalyst performance with oxygen in the regeneration phase. *Catal. Today*, 136(1-2), 156-163.
- Feng, L.M., Jiang, L.Q., Zhu, M., Liu, H.B., Zhou, X., Li, C.H., 2008. Formability of ABO₃ cubic perovskites. *J. Phys. Chem. Solids* 69, 967-974
- Gervasini, A., 2013. Temperature Programmed Reduction/Oxidation (TPR/TPO) Methods. En Auroux, A. (eds.). *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis. Springer Series in Materials Science* 154, Springer, Berlin, 175-195.
- Gonzalez-Velasco, J.R., Pereda-Ayo, B., De La Torre, Unai., Urrutxua, M., López-Fonseca, R., 2018. NO_x Storage and Reduction Coupled with Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal in Light-Duty Vehicles. *ChemCatChem* 10, 2928 -2940
- Hodjati, S., Vaezzadeh, K., Petit, C., Pitchon, V., Kiennemann, A., 2000. Absorption/desorption of NO_x process on perovskites: performances to remove NO_x from a lean exhaust gas. *App. Catal. B: Environ.* 26, 5-16.
- Ji, Y., Easterling, V., Graham, U., Fisk, C., Crocker, M., Choi, J.S., 2011. Effect of aging on the NO_x storage and regeneration characteristics of fully formulated lean NO_x trap catalysts. *App. Catal. B: Environ.* 103, 413-427.
- Kim, C.H., Qi, G., Dahlberg, K., Li. W., 2010. Strontium-Doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diesel Exhaust. *Science* 327, 1624-1627.
- Koebel, M., Elsener, M., Kleemann, M., 2000. Urea-SCR: a promising technique to reduce NO_x emissions from automotive diesel engines. *Catal. Today*, 59(3-4), 335-345.
- Li, C., Soh, K.C.K., Wu, P., 2004. Formability of ABO₃ perovskites. *Alloys Comp.* 372, 40-48.
- Lietti, L., Forzatti, P., Nova, I., Tronconi, E., 2001. NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/ γ -Al₂O₃ Catalyst. *J. Catal.* 204, 175-191.
- Liu, Z., Li, J., Woo, S.I., 2012. Recent advances in the selective catalytic reduction of NO_x by hydrogen in the presence of oxygen. *Energ. Environ. Sc.* 5, 8799-8814.
- Lindholm, A., Currier, N.W., Fridell, E., Yezerests, A., Olsson, L., 2007. NO_x storage and reduction over Pt based catalysts with hydrogen as the reducing agent influence of H₂O and CO₂. *Appl. Catal. B: Environ.* 75, 78.
- Luo, J.Y., Epling, W.S., 2010. New insights into the promoting effect of H₂O on a model Pt/Ba/Al₂O₃ NSR catalyst. *Appl. Catal. B: Environ.* 97, 236-247.
- Mahzoul, H., Brillhac, J.F., Gilot, P., 1999. Experimental and mechanistic study of NO_x adsorption over NO_x trap catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 20, 47-55
- Muñoz, A., Quiroz, C., y Paz, J., 2007. Efectos de la contaminación atmosférica sobre la salud en adultos que laboran a diferentes niveles de exposición. *Rev. Fac. Nac. Salud Pública* 25(2), 85-94.

Nafstad, P., Håheim, L.L., Wisløff, T., Gram, F., Oftedal, B., Holme, I., Hjermmann, I., Leren, P., 2004. Urban air pollution and mortality in a cohort of Norwegian men. *Environ. Health Perspect.* 112 (5), 610-615.

Onrubia, J.A., 2019. Perovskitas como alternativa para los sistemas de almacenamiento y reducción de NO_x: formulaciones, mecanismo y control óptimo. Tesis doctoral, Universidad del País Vasco (UPV/EHU).

Onrubia, J.A., Pereda-Ayo, B., De La Torre, U., González-Velasco, J. R., 2017. Key factors in Sr-doped LaBO₃ (B=Co or Mn) perovskites for NO oxidation in efficient diesel exhaust purification. *Appl. Catal. B: Environ.* 213, 198-210.

Onrubia, J.A., Pereda-Ayo, B., De-La-Torre, U., González-Velasco, J.R., 2019. Stronium doping and impregnation onto alumina improve the NO_x storage and reduction capacity of LaCoO₃ perovskites. *Catal. Today* 333, 208-218.

Onrubia, J.A., Pereda-Ayo, B., Bermejo-Lopez, A., Caravaca, A., Vernoux, P., González-Velasco, J.R., 2019b. Pd-doped or Pd impregnated 30% La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃/Al₂O₃ catalysts for NO_x storage and reduction. *Appl. Catal. B: Environ.* 259, 118052.

Onrubia, J.A., Pereda-Ayo, B., De-La-Torre, U., González-Velasco, J.R., 2020. Tailoring perovskite surface composition to design efficient lean NO_x trap Pd-La_{1-x}A_xCoO₃/Al₂O₃-type catalysts (with A = Sr or Ba). *Appl. Catal. B: Environ.* 266, 118628, en prensa.

Onrubia, J.A., Pereda-Ayo, B., Urrutxua, M., De-La-Torre, U., González-Velasco, J.R., 2021. Boosting NO_x Removal by Preovskite-Based Catalyst in NSR-SCR Aftertreatment Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 6525-6537.

Paredes, A.A., 2010. Reducción catalítica de Óxidos de Nitrógeno (NO_x) en corrientes gaseosas. Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia (UPV).

Peel, J.L., Haeuber, R., Garcia, V., Russell, A.G., Neas, L., 2012. Impact of nitrogen and Climate Change interactions on ambient air pollution and human health. *Biogeochem.* 114, 121-134.

Prinetto, F., Ghiotti, G., Nova, I., Lietti, L., Tronconi, E., Forzatti, P., 2001. FT-IR and TPD Investigation of the NO_xStorage Properties of BaO/Al₂O₃ and Pt-BaO/Al₂O₃ Catalysts. *J. Phys Chem. B*, 105(51), 12732-12745.

Rakic, V., Damjanovic, L., 2013. Temperature-Programmed Desorption (TPD) Methods. En Auroux, A., (eds.). *Calorimetry and Thermal Methods in Catalysis*. Springer Series in Materials Science 154, Springer, Berlin, 131-174.

Ramiro, B., 2019. Identificación de las consecuencias de las emisiones NO_x de los motores diésel en el ambiente y las personas. Trabajo de fin de grado, Universidad Técnica del Norte, Ecuador.

Salasc, S., Skoglundh, M., y Fridell, E., 2002. A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 36(2), 145-160.

Sanhueza, E., Lissi, E.A., 2017. Aspectos cinéticos de la formación del smog fotoquímico. *J. Tech. Possib.* 1981, 7-32.

Sorrels, J.L., 2016. SCR cost manual, selective catalytic reduction. En Mussatti, D.C., (Eds.). EPA Air Pollution Control Cost Manual 7th ed. RTI international, New York.

Su, Y., Kabin, K., Harold, M., Amiridis, M., 2007. Reactor and in situ FTIR studies of Pt/BaO/Al₂O₃ and Pd/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 71, 207-215.

Suryanarayana, C., Norton, M.G., 1998. X-Ray Diffraction: A practical Approach. Springer US, New York, 63-65.

Takahashi, N., Shinjoh, H., Iijima, T., Suzuki, T., Yamazaki, K., Yokota, K., Kasahara, K., 1996. The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst. *Catal. Today* 27(1-2), 63-69.

Wang, X., Qi, X., Chen, Z., Jiang, L., Wang, R., Wei, K., 2018. Studies on SO₂ Tolerance and Regeneration over Perovskite-Type LaCo_{1-x}Pt_xO₃ in NO_x Storage and Reduction. *J. Phys. Chem. C.* 118, 13743-13751.

Yarbay, R.Z., Figen, H.E., Baykara, S.Z., 2012. Effects of Cobalt and Nickel Substitution on Physical Properties of Perovskite Type Oxides Prepared by the Sol-Gel Citrate Method. *Act. Phys. Pol. A.* 121, 44-46.

Zhao, D., Gao, Z., Xian, H., Xing, L., Yang, Y., Tian, Y., Ding, T., Jiang, Z., Zhang, J., Zheng, L., Li, X., 2018. Addition of Pd on La_{0.7}Sr_{0.3}CoO₃ Perovskite To Enhance Catalytic Removal of NO_x. *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 521-531.