

INFLUENCIA DE LA INTERACCIÓN METAL-NO_x EN LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES DE Co, Cu y Pd SOPORTADOS EN ARCILLAS PILARADAS EN LA SCR DE NO_x CON ETILENO

Emilia Hermoza Guerra^{*1,2}, Rosario Sun Kou², Eduardo E. Miró³, Laura B. Gutiérrez³

RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son contaminantes que la actividad humana genera en niveles superiores a los que el ciclo natural puede eliminar. El uso creciente del gas de Camisea en centrales termoeléctricas y en procesos industriales de combustión hace necesario abordar en nuestro país el estudio y desarrollo de tecnologías adecuadas para la eliminación de los NO_x. Una de la tecnologías estudiadas actualmente es la reducción catalítica selectiva (SCR) de los NO_x usando algún hidrocarburo como reductor. Los materiales zeolíticos han tenido resultados promisorios; sin embargo, es atractivo el uso de materiales alternativos menos costosos, como son las arcillas pilaradas (PILCs). En este trabajo se muestran los resultados del estudio de uno de los aspectos relacionados con la actividad de los catalizadores en la SCR de NO_x con etileno: la interacción metal-NO_x. Se ensayaron catalizadores de cobalto, cobre y paladio soportados en PILCs de Zr y Ti. Se usó la técnica de desorción térmica programada (TPD) de NO y de NO₂. Las especies metálicas se identificaron mediante la técnica de reducción térmica programada (TPR). La actividad catalítica se evaluó en un reactor tubular de cuarzo con temperatura controlada en las siguientes condiciones: 1000 ppm de NO, 1000 ppm de C₂H₄, 2 % de O₂ en He, GHSV = 6500 h⁻¹, 0,350 g de catalizador. El análisis de los gases se realizó mediante un espectrofotómetro de FT-IR. Se halló que en los catalizadores más activos la interacción metal-NO_x fue de intensidad moderada.

Palabras clave: Interacción metal-NO_x, SCR de NO_x, TPD de NO_x, PILC.

METAL-NO_x INTERACTION INFLUENCE OVER THE ACTIVITY OF PILLARED CLAYS SUPPORTED Co, Cu AND Pd CATALYSTS IN THE SCR OF NO_x WITH ETHYLENE

ABSTRACT

The nitrogen oxides (NO_x) are contaminants generated by human activity in higher levels than the ones the natural cycle can eliminate. The increasing use of Camisea natural gas in power engines and industrial processes of combustion justify the study and development of proper technologies for the NO_x abatement in our country. Nowadays, one of these technologies which is intensively studied is the selective catalytic reduction (SCR) with some hydrocarbon used as a reductant.

*¹ Facultad de Ingeniería Química y Textil, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 232, Lima 31, Perú. Correo electrónico: emihg@uni.edu.pe

² Sección Química, Departamento de Ciencias, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima 18, Perú.

³ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

The zeolitic materials have given promissory results, however, least expensive materials as the pillared interlayered clays (PILCs) would be desirable. This study shows the relationship between the metal-NO_x interaction with the catalytic activity in the SCR of NO_x with ethylene. Zr-PILC and Ti-PILC supported Co, Cu and Pd catalysts were investigated by temperature-programmed desorption (TPD) of NO and NO₂ technique. The metallic species were identified with the temperature-programmed reduction (TPR) technique. The catalytic activity was evaluated in a quartz tubular reactor with controlled temperature in the following conditions: NO, 1000 ppm; C₂H₄, 1000 ppm; O₂, 2 %; catalysts weight 0,350 g; GHSV=6500 h⁻¹. The gases were analyzed by means of FT-IR spectroscopy. It was found that moderated metal-NO_x interaction was related to more active catalysts.

Key words: Metal-NO_x interaction, SCR of NO_x, TPD of NO_x, PILC.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) son algunos de los contaminantes detectados en las zonas urbanas o industriales de la ciudad de Lima¹. El creciente uso del gas de Camisea en procesos de combustión industriales y en centrales termoeléctricas² hace prever que los niveles de emisión de NO_x se incrementarán si no se aplican las tecnologías de eliminación apropiadas, como exigen las normas y acuerdos internacionales en los que el país participa. Una de las técnicas que permite eliminar estos contaminantes es la reducción catalítica selectiva (SCR-selective catalytic reduction) de NO_x con NH₃; ésta ya se aplica a nivel industrial en Japón, Europa y E.E.U.U.³. Sin embargo, la manipulación del amoníaco es riesgosa y costosa, por ello la posibilidad de utilizar hidrocarburos como reductores viene siendo estudiada intensamente desde la década pasada^{4,5}.

La búsqueda de catalizadores activos y selectivos para la SCR de NO_x con hidrocarburos ha tenido resultados promisorios con catalizadores metálicos soportados en zeolitas, tales como ZSM-5, ferrierita y mordenita. Cationes metálicos de Cu, Co, Pd, Pt, Ga, In, entre otros, han sido ensayados, así como diversos aspectos relacionados con la síntesis del catalizador, condiciones de reacción y tipo de reductor. Se sigue investigando la forma de aumentar la resistencia a la desactivación en presencia de agua y SO₂^{6,7}.

Por otro lado, el reemplazo de los materiales zeolíticos por otros menos costosos ha renovado el interés por las arcillas pilaradas, conocidas en la literatura como PILCs (Pillared Interlayered Clays). Las PILCs son materiales micro y mesoporosos, estables térmicamente hasta los 500 °C y que poseen sitios ácidos tipo Lewis y Brønsted^{8,9}. Su aplicación como soportes catalíticos en la SCR de NO_x con NH₃ y con etileno ha tenido resultados comparables a los obtenidos con los materiales zeolíticos^{10,11}.

En este trabajo se muestran los resultados de los ensayos de desorción térmica programada (TPD) de NO y de NO₂ con catalizadores de Co, Cu y Pd soportados en arcillas pilaradas con circonio (ZrPILC) y con titanio (TiPILC) que han permitido explorar la intensidad de la interacción metal-NO_x y relacionarla con el desempeño de estos catalizadores en la SCR de NO_x con etileno. Se reportan también otras características de estos materiales: el área superficial, el contenido metálico y el tipo de especies metálicas incorporadas.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se ensayaron los siguientes catalizadores metálicos soportados en arcillas pilaradas: Co/ZrPILC, Co/TiPILC, Cu/TiPILC, Pd/ZrPILC, Pd/TiPILC. La ZrPILC fue sintetizada a partir de una montmorillonita peruana¹² y la TiPILC a partir de una montmorillonita Fisher¹³; ambas fueron calcinadas a 400 °C por 2 horas. El metal activo fue incorporado en las PILCs por intercambio iónico¹².

Caracterización

La cantidad del metal incorporado se determinó por espectroscopía de absorción atómica (AAS) con atomización de llama.

El cálculo del área superficial se hizo mediante la ecuación B.E.T., con datos obtenidos en un equipo volumétrico de operación manual para adsorción y desorción de nitrógeno.

Las especies metálicas se identificaron mediante la técnica de reducción térmica programada (TPR). Se utilizó un equipo Okhura TP-200025 con TCD; la velocidad de calentamiento fue de 10 °C min⁻¹ desde la temperatura ambiente hasta alcanzar la temperatura de 900 °C, la que se mantuvo durante 30 minutos; el gas que se empleó fue hidrógeno diluido en argón (5%) y la cantidad de muestra fue 100 mg en todos los casos. La calcinación se realizó *in situ*, previa a la reducción, con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ hasta 400 °C en atmósfera de argón y se mantuvo esta temperatura durante 10 h.

La interacción metal-NO_x fue estudiada mediante la técnica de desorción térmica programada (TPD) de NO y de NO₂; los ensayos se realizaron en el mismo reactor de evaluación catalítica de los catalizadores, descrito más adelante. Se utilizó como detector un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca “Termo Mattson Genesis II FTIR tm” con ventanas de KBr. Se siguió la siguiente secuencia de adsorción-desorción: los catalizadores fueron calcinados en el reactor a 400 °C durante 12 horas, con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ en corriente de O₂ y se dejaron enfriar en corriente de He. Se procedió a la adsorción de NO a 30 °C, pasando por el lecho del catalizador calcinado un flujo de NO al 5% en He por 10 minutos, seguido de un barrido con He por 5 minutos, iniciando luego la desorción con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ hasta 450 °C. Luego se dejó enfriar en corriente de He hasta 30 °C y se procedió a la adsorción del NO₂ pasando una mezcla de NO y O₂ por 10 minutos, seguido de un barrido con He por 5 minutos. Se hizo luego la desorción en condiciones iguales que para el NO. Finalmente se dejó enfriar en corriente de He para continuar con la evaluación catalítica del catalizador.

En los ensayos de TPR, TPD y actividad catalítica se usaron gases de alta pureza (99,999 %).

Actividad catalítica

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un sistema de flujo continuo provisto de un reactor tubular de cuarzo de 12 mm de diámetro interno y 500 mm de longitud que fue calentado con un horno eléctrico cilíndrico que contaba con un programador de temperatura “Wahl RS210” y una termocupla tipo K situada muy cerca del lecho catalítico.

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en las siguientes condiciones: masa de catalizador: 350 mg; rango de temperatura: 350°C–550°C; composición de la mezcla de reactantes: 1000 ppm de NO, 1000 ppm de C₂H₄ y 2 % de O₂ diluidos en He; velocidad espacial (GHSV) = 6500 h⁻¹. Previamente, el catalizador fue calcinado *in situ* a 400 °C durante 12 horas, con una velocidad de calentamiento de 2 °C min⁻¹ en corriente de O₂ y se dejó enfriar en corriente de He.

La composición del flujo gaseoso se fijó con un Controlador de Flujo “MKS Model 247C” y el análisis de los gases se hizo mediante el espectrofotómetro FTIR ya descrito. Las bandas IR características de los gases que se analizaron fueron las siguientes: 1628 cm⁻¹ (NO₂), 1900 cm⁻¹ (NO), 2237 cm⁻¹ (N₂O) y 949,3 cm⁻¹ (C₂H₄).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Contenido metálico y área superficial de los catalizadores.

Muestra	% Metal	S _{BET} (m ² /g)
Co / ZrPILC	0,67	184
Pd / ZrPILC	0,16	202
Co / TiPILC	1,33	208
Cu / TiPILC	1,18	207
Pd / TiPILC	0,14	184

En la tabla 1, se muestra el **contenido del metal** activo de los catalizadores estudiados, así como el **área superficial**. El área superficial es superior a 180 m²/g en todos los casos. Las isotermas de adsorción mostraron que el nitrógeno fue principalmente adsorbido por la zona microporosa de los catalizadores y en cantidad similar al de los soportes, lo que indicaría que no se produjo obstrucción de los microporos al incorporar el Co, Cu o Pd a estos materiales¹².

Se realizó el **análisis de TPR** en los catalizadores frescos y en los usados (antes y después de la evaluación catalítica respectivamente), así como en los soportes (ZrPILC y TiPILC) con el objeto de identificar las especies metálicas presentes y su estabilidad durante la SCR de NO_x con etileno.

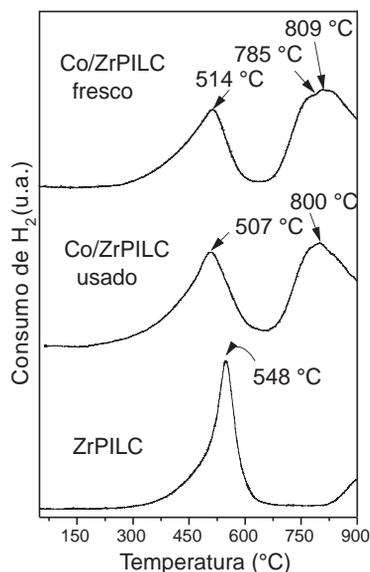


Figura 1. Perfiles de TPR del catalizador Co/ZrPILC.

En la figura 1, se puede observar que el perfil de TPR obtenido para el soporte ZrPILC muestra un pico con un máximo en 548 °C. Este pico podría asignarse a la reducción de Fe(II) a Fe(0)¹⁴ el cual está presente en la estructura del soporte sustituyendo en parte al aluminio que se ubica en la capa octaédrica de la arcilla⁹.

En los perfiles de los termogramas obtenidos para el catalizador Co/ZrPILC fresco y usado, se observan dos picos con temperaturas máximas de reducción similares (514 y 507 °C), lo que indica que el material es estable durante la evaluación catalítica. El primer pico incluiría la reducción del Fe(II) estructural y del Co(II) en forma de ion superficial^{12,6}. El segundo pico, cuyo máximo se sitúa alrededor de 800 °C, correspondería a la reducción del Al₂O₃ a α -mullita¹⁴ y del Co(II) disperso en forma de espinelas Co-Al⁶. Los dos máximos que se insinúan en el segundo pico de reducción del catalizador fresco, serían una evidencia de los dos procesos de reducción que se llevarían a cabo a temperaturas elevadas.

En la figura 2 se muestran los termogramas de TPR del catalizador Pd/ZrPILC, el primer pico correspondería a la reducción del Pd(II)¹⁵. La relación molar H₂/Pd en este pico es superior a la unidad¹², lo que indica la reducción total del paladio a bajas temperaturas. El corrimiento de este pico hacia temperaturas mayores luego de la evaluación catalítica podría atribuirse a una migración del Pd(II) hacia posiciones de mayor interacción con el soporte. El segundo pico del perfil de TPR del catalizador Pd/ZrPILC fresco, correspondería a la reducción de una parte del hierro estructural de la ZrPILC, el cual no se observa después de la evaluación catalítica. Sin embargo, el consumo de hidrógeno en el primer pico aumenta¹². Probablemente la migración de los iones Pd²⁺ los ha ubicado en una posición que facilita la reducción del hierro a menores temperaturas. El pico cuya temperatura máxima es mayor que 800 °C correspondería a la reducción del Al₂O₃ a α -mullita¹⁴.

Los termogramas de TPR de la TiPILC, de los catalizadores Co/TiPILC y Cu/TiPILC, se muestran en la figura 3. En el termograma correspondiente a la TiPILC se observa un pico ancho en el rango de

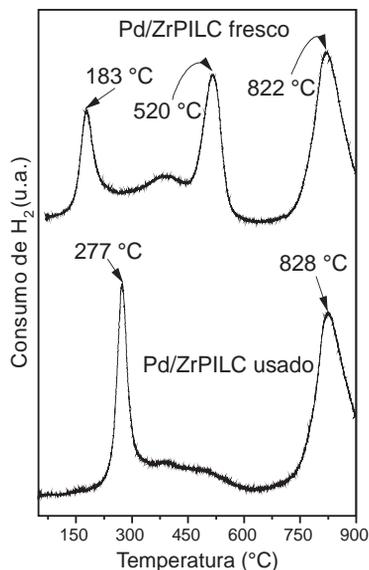


Figura 2. Perfiles de TPR del catalizador Pd/ZrPILC.

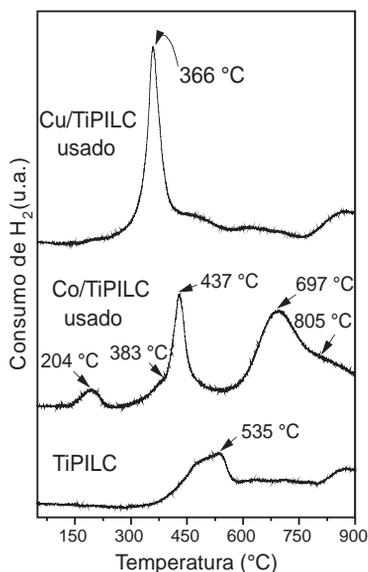


Figura 3. Perfiles de TPR de TiPILC y de los catalizadores Co/TiPILC y Cu/TiPILC.

El valor de reducibilidad del cobre supera el valor estequiométrico unitario¹². Esto sería una evidencia de que el pico notable incluye la reducción de una parte del hierro estructural de la Ti-PILC. El pequeño pico que se insinúa más allá de los 800 °C sería la reducción de Al_2O_3 a $\hat{\alpha}$ -mullita¹⁴.

Finalmente, en la figura 4, se observa que los perfiles de TPR del catalizador Pd/TiPILC, antes y después de la evaluación catalítica, son parecidos. Los picos situados a temperaturas superiores a 200 °C se muestran más acentuados y definidos en el catalizador usado, comparado con el catalizador fresco; además de mantenerse casi en la misma temperatura de reducción, lo cual indicaría una mayor estabilidad de este material durante la reacción catalítica respecto al catalizador Pd/ZrPILC. El primer pico se asigna a la reducción del Pd(II)¹⁵ y muestra un leve corrimiento hacia mayores temperaturas después de la evaluación catalítica. Se observa una menor temperatura de reducción del paladio en el catalizador soportado en TiPILC que en ZrPILC (figura 2). Esto podría estar relacionado a la mayor homogeneidad estructural mostrada por TiPILC y a la mayor altura del pilar de titanio respecto al de circonio¹², lo que indica que presenta galerías bidimensionales más

temperaturas de 350 a 600 °C, el que se asigna a la reducción del Fe(II) estructural¹⁶ y el segundo pico que empieza a insinuarse más allá de los 800 °C se debería a la reducción del Al_2O_3 a $\hat{\alpha}$ -mullita¹⁴.

El perfil de TPR del catalizador Co/TiPILC muestra tres picos, cuyos máximos aparecen a 204 °C, 437 °C y 697 °C. El primero y menos notable, puede asignarse a la reducción de óxido de cobalto Co_3O_4 presente en poca cantidad⁶; el segundo, el más notable, es agudo pero ancho en la base formando un hombro en 383 °C, todo lo cual parece indicar la superposición de dos picos: uno ancho, correspondiente a la reducción del hierro estructural y uno agudo, correspondiente al Co^{2+} superficial; y el tercero que también tiene un hombro a 805 °C se podría asignar a la reducción de las espinelas de Co-Al y a la formación de $\hat{\alpha}$ -mullita^{6,14}.

El termograma del catalizador Cu/TiPILC muestra un solo pico notable a 366 °C, que se asignaría a la reducción de los iones de cobre¹³. La ausencia de otros picos indicaría que el cobre se ubica en un solo lugar y que la reducción se realiza en un solo paso de Cu^{2+} hasta Cu^0 .

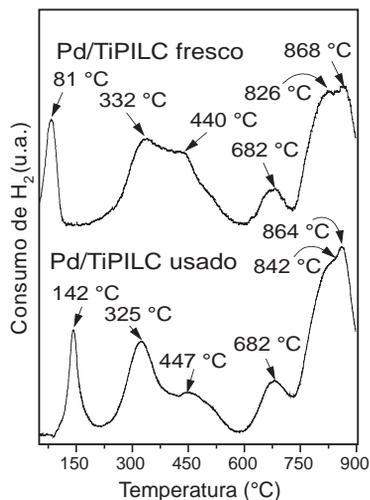


Figura 4. Perfiles de TPR del catalizador Pd/TiPILC.

grandes y ordenadas que estarían facilitando la difusión del hidrógeno. También se observa en los perfiles de TPR mostrados en la figura 4, hasta tres máximos en el rango de temperatura entre 200 °C y 750 °C, lo que parece indicar que en la TiPILC el hierro estructural de la arcilla se halla ubicado en tres entornos distintos o sufre tres procesos de reducción diferentes.

En la tabla 2 se muestran los resultados de los ensayos de TPD de NO y de NO₂.

Tabla 2 Desorción de NO y NO₂ en los catalizadores de Co, Cu y Pd soportados en ZrPILC y TiPILC

Catalizador	TPD de NO ^a			TPD de NO ₂ ^a		
	NO/M	NO ₂ /M	N ₂ O/M	NO/M	NO ₂ /M	N ₂ O/M
Co/ZrPILC	0	0,283	0	0	0,111	0,009
Co/TiPILC	2,593	1,060	0,026	0,154	0,102	0,004
Cu/TiPILC	1,044	0,512	0,002	0,156	0,078	0,003
Pd/ZrPILC	0,571	2,889	0	0	10,913	0
Pd/TiPILC	0	3,395	0	0	16,035	0

^aM = Co, Cu o Pd

En general, se observa que las cantidades de NO y NO₂ desorbidas son superiores en los catalizadores de paladio, siendo notable la desorción del NO₂ en la TPD de este gas.

El catalizador Co/ZrPILC es el que presenta los niveles de desorción más bajos y temperaturas de desorción elevadas, como se puede observar en la figura 5, a 450 °C el proceso de desorción no ha culminado. Esto indicaría una fuerte interacción Co-NO_x.

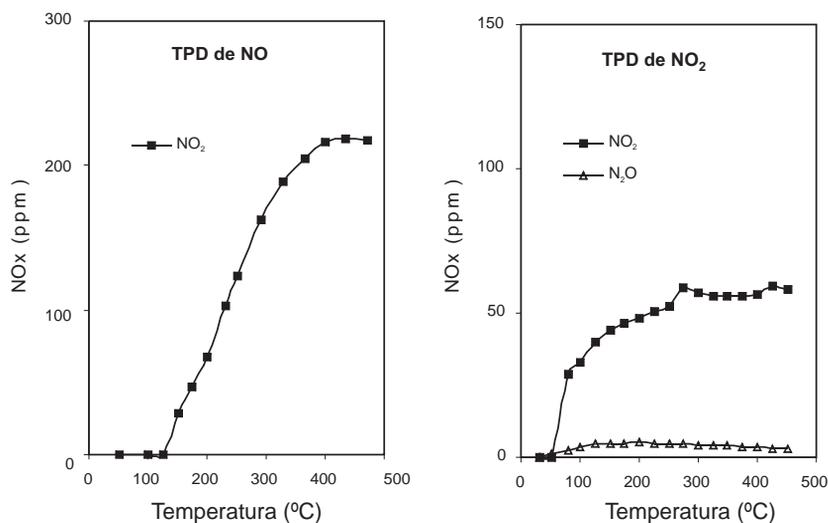


Figura 5. Perfiles de TPD de NO y de NO₂ del catalizador Co / ZrPILC.

En el caso del catalizador Co/TiPILC, según se muestra en la figura 6, las temperaturas de máxima desorción están entre 200 y 300 °C, menores que en Co/ZrPILC, lo indicaría una interacción Co-NO_x menos intensa.

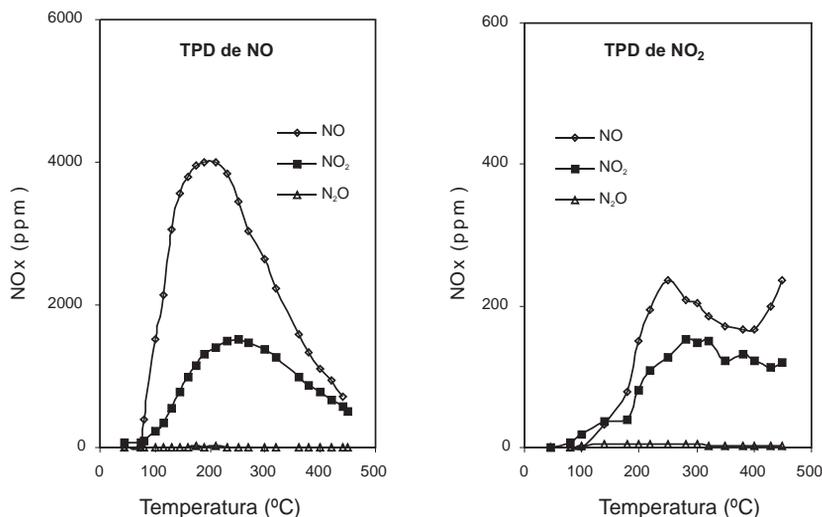


Figura 6. Perfiles de TPD de NO y de NO₂ del catalizador Co / TiPILC.

Por otro lado, como se observa en la figura 7, en el catalizador Cu/TiPILC se alcanza la máxima desorción de NO a menos de 100 °C. Además, los perfiles de TPD de NO y de NO₂ muestran una segunda etapa de desorción de NO a partir de los 350 °C, lo que indicaría dos sitios de adsorción de NO que se distinguirían entre sí por su accesibilidad o por la intensidad de su interacción con el soporte.

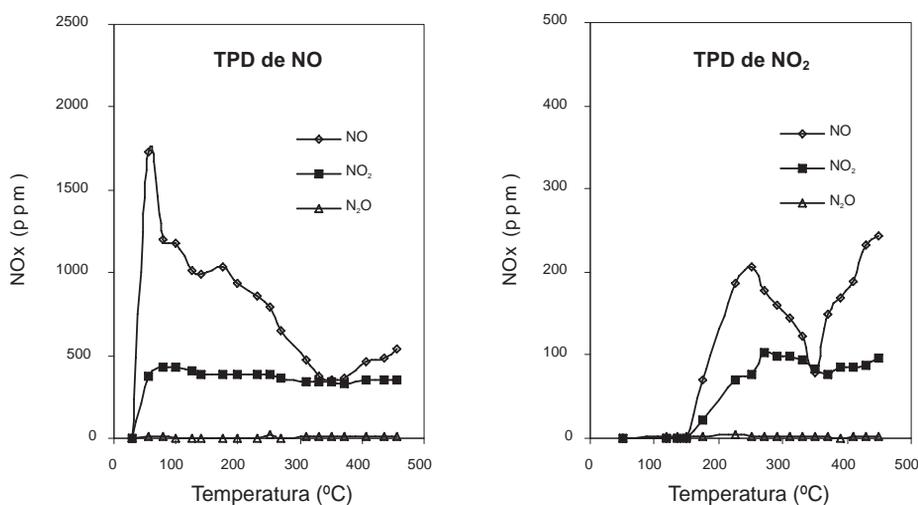


Figura 7. Perfiles de TPD de NO y de NO₂ del catalizador Cu / TiPILC.

En las figuras 8 y 9 se observan dos máximos bien definidos en los perfiles de TPD de NO y de NO₂ de los catalizadores de paladio, los cuales indicarían dos sitios diferentes de adsorción. Comparando las temperaturas de máxima desorción de los NO_x con las observadas en los catalizadores de cobalto y de cobre (figuras 5, 6 y 7) podría decirse que la interacción metal-NO_x en los catalizadores de paladio es menos intensa que en los catalizadores de cobalto y más intensa que en el catalizador de cobre.

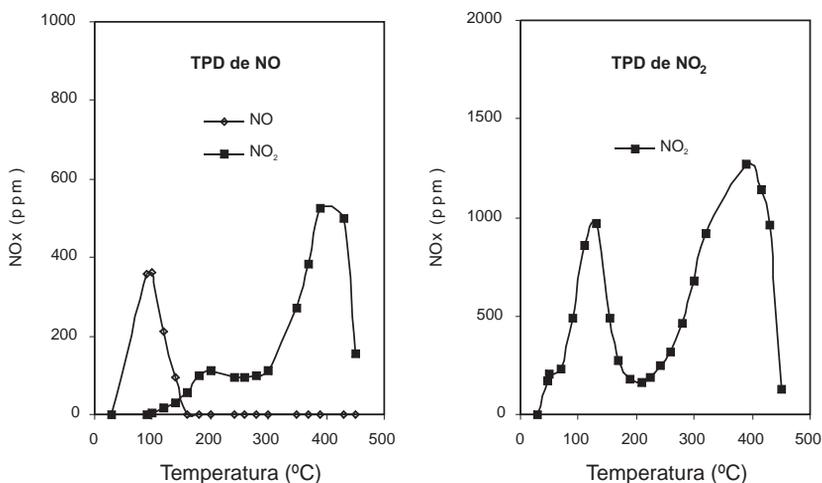


Figura 8. Perfiles de TPD de NO y de NO₂ del catalizador Pd/ZrPILC.

Adicionalmente, las dos etapas de desorción en los catalizadores de paladio se completan dentro del rango estudiado, no así la segunda etapa de la desorción de NO_x en el catalizador de cobre.

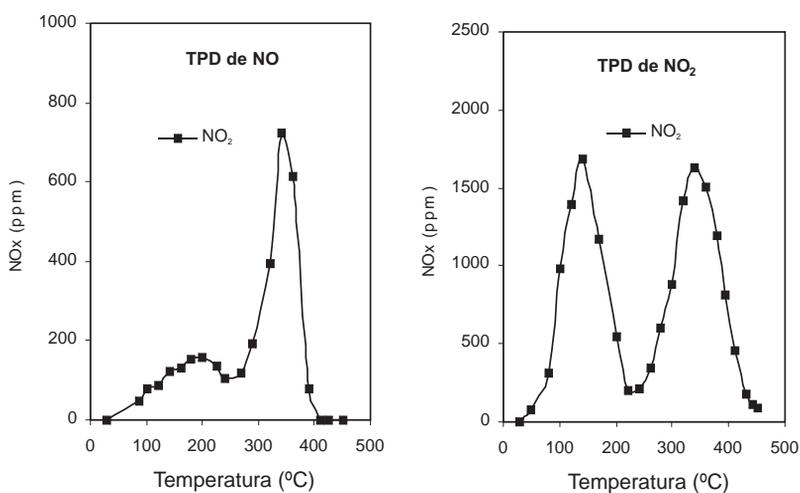


Figura 9. Perfiles de TPD de NO y de NO₂ del catalizador Pd/TiPILC-400C-Na.

Respecto a la **actividad catalítica** de los catalizadores estudiados en la SCR de NO_x con etileno, se puede observar en la figura 10, que el más activo fue el catalizador Pd/TiPILC, cuya máxima conversión de NO_x fue superior a 34%, la que se alcanzó a temperaturas menores que 350 °C.

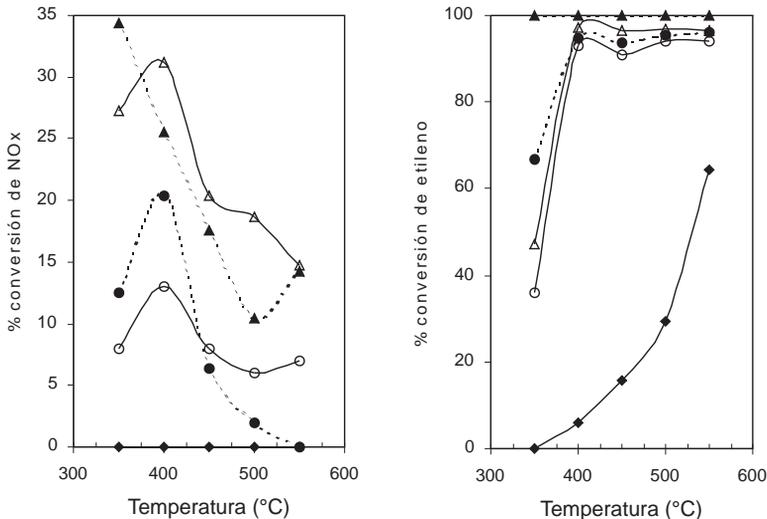


Figura 10. Actividad catalítica de los catalizadores de cobalto, cobre (línea continua) y paladio (línea punteada) en la SCR de NO_x con etileno: Co/ZrPILC, Co/TiPILC, Cu/TiPILC, Pd/ZrPILC, Pd/TiPILC. Condiciones de reacción: 0,350 g de catalizador, 1000 ppm de NO, 1000 ppm de C₂H₄, 2% de O₂ en He, GHSV=6500 h⁻¹.

El catalizador Pd/ZrPILC logró una mayor conversión de NO_x que el catalizador Co/TiPILC y menor que el catalizador Cu/TiPILC, estos tres materiales alcanzaron la máxima conversión a una temperatura similar, 400 °C. A temperaturas mayores la conversión de los NO_x disminuye y prevalece la oxidación del etileno con el oxígeno hasta la conversión total del hidrocarburo.

El catalizador Co/ZrPILC resultó activo a la reacción del etileno con el oxígeno pero no selectivo a la reducción de los NO_x con etileno en presencia de oxígeno; la fuerte interacción del Co-NO_x observada en los ensayos de TPD de NO y de NO₂ podría ser la explicación de esta falta de selectividad. Los NO_x fuertemente adsorbidos sobre los iones Co²⁺ no podrían reaccionar con el hidrocarburo adsorbido en los centros ácidos de Lewis cercanos (pilares de Zr) y éste reaccionaría más rápidamente con el oxígeno de la fase gaseosa.

En el catalizador Co/TiPILC la interacción Co-NO_x es menos intensa pero mayor que las interacciones Cu-NO_x y Pd-NO_x; este catalizador mostró poca actividad en la SCR de NO_x con etileno.

La mayor conversión de NO_x observada para el catalizador Pd/TiPILC respecto al catalizador Cu/TiPILC se explicaría por la mayor capacidad de adsorción de NO_x que mostró el paladio (tabla 2) y por una interacción moderada metal- NO_x ; una interacción muy débil podría disminuir la eficacia de la adsorción de los NO_x favoreciendo la reacción del etileno con el oxígeno.

Las temperaturas de máxima desorción de NO_x del catalizador Pd/TiPILC estuvieron en un rango comprendido entre 150 y 350 °C. En comparación, las máximas desorciones de NO_x del catalizador Pd/ZrPILC se registraron entre 100 y 400 °C, lo que correspondería a interacciones más débiles en la primera etapa de desorción y más intensas en la segunda etapa de desorción. Nuevamente, la mayor actividad del catalizador Pd/TiPILC se vería favorecida por una interacción metal- NO_x moderada, además de poseer una estructura más homogénea y espaciosa proporcionada por los pilares de titanio respecto a los de circonio¹².

CONCLUSIONES

- El catalizador más activo en la SCR de NO_x con etileno fue el Pd/TiPILC, con una conversión de NO_x superior al 34 % a una temperatura menor que 350 °C.
- Se halló que, una intensidad moderada de la interacción metal- NO_x en los catalizadores metálicos soportados en PILCs, favorece la actividad de éstos en la SCR de NO_x con etileno.
- Otras características relevantes observadas en los catalizadores que resultaron activos fueron: el empleo de una PILC con estructura microporosa homogénea y sin obstrucciones y el logro de una adecuada interacción metal-soporte que permitió estabilizar las especies metálicas en su forma iónica.

AGRADECIMIENTOS

Al CONCYTEC y al Programa CYTED, a través del Proyecto V.7, por las subvenciones económicas para la estancia en la FIQ-UNL. A la Sección Química de la PUCP y al Laboratorio de Físicoquímica de la FIQ-UNL por las facilidades otorgadas. Al Dr. José Luis Valverde de la UCLM por la muestra TiPILC proporcionada.

REFERENCIAS

1. CEPIS-OPS. Base de Datos: BVSA-Calidad de Aire. En: www.cepis.ops-oms.org, obtenido el 16 de febrero de 2005.
2. Ministerio de Energía y Minas - DGE. Estadística eléctrica de noviembre 2006. En: www.minem.gob.pe/archivos/dge/estadisticas/informativo/estadistica_noviembre2006.pdf, obtenido el 3 de enero de 2007.
3. Ávila, P.; Suárez, S. Métodos catalíticos para evitar la emisión de NO_x a la atmósfera. En: Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno, Lombardo, E. editor, Ediciones CYTED, Santa Fe, p. 56-57, 2003.
4. Kikuchi, E.; Yogo, K. *Catal. Today* **1994**, 22, 73-86.
5. Armor, J. N. *Catal. Today* **1995**, 26, 147-158.
6. Gutiérrez, L. Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, 2000.

7. Montes, C.; González, M. G.; González, M. P. Reducción Catalítica Selectiva de NO_x con hidrocarburos en exceso de oxígeno. En: Reducción de la contaminación atmosférica provocada por los óxidos de nitrógeno, Lombardo, E. Editor, Ediciones CYTED, Santa Fe, p.103-140, 2003.
8. Rupert, J. P.; Granquist, W. T.; Pinnavaia, T. J. Catalytic Properties of Clay Minerals. En: Chemistry of Clays and Clay Minerals. A. C. D. Newman, ed. Mineralogical Society Monograph **6**, p. 311, Longman Scientific and Technical, Harlow, Essex, 1987.
9. Sun, M. R. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 1994.
10. Yang, R.; Li, W. *J. Catal.* **1995**, *155*, 414-417.
11. Yang, R.; Tharappiwattananon, N.; Long, R. *Appl. Catal. B* **1998**, *19*, 289-304.
12. Hermoza, E. Tesis de Maestría, Escuela de Graduados – Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, 2007.
13. Valverde, J. L.; De Lucas, A.; Dorado, F.; Sun-Kou, M. R.; Sánchez, P.; Ascencio, I. et al. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 2783-2790.
14. Cañizares, P.; Valverde, J. L.; Sun, M. R.; Molina, C. B. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *29*, 267-281.
15. Adelman, B. J.; Sachtler, W. M. H. *App. Catal. B* **1997**, *14*, 1-11.
16. Long, R.; Yang, R. *J. Catal.* **1999**, *186*, 254-268.