

Tratamiento catalítico de las emisiones de NOx en motores diesel

Luis Fernando Córdoba y Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 14 de mayo de 2001)

Resumen

Se presenta una revisión sobre algunos aspectos del funcionamiento de los motores diesel, las emisiones contaminantes producidas, así como las tecnologías catalíticas disponibles para el tratamiento de dichas emisiones. Se introduce además, el desempeño de un catalizador desarrollado en el grupo Catálisis Ambiental para la reducción de NOx en mezclas sintéticas que simulan las emisiones de motores diesel.

----- *Palabras clave:* motor diesel, emisiones, tratamiento, catalizadores.

Catalytic treatment of diesel engines NOx emissions

Abstract

Some aspects of the operation of diesel engines are revised together with the pollutant emissions they produce, as well as the available catalytic technologies for the treatment of diesel emissions. Furthermore, the performance of a catalyst developed in the environmental catalysis group for NOx reduction using synthetic gas mixtures simulating the emissions from diesel engines is presented.

----- *Key words:* diesel engine, emissions, treatment, catalysts.

* Grupo Catálisis Ambiental. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. Apartado Aéreo 1226, Medellín, Colombia. catal@udea.edu.co.

Introducción

Los contaminantes producidos durante la combustión interna de motores tienen graves consecuencias tanto para el medio ambiente como para la salud humana pues disminuyen la calidad de vida de la población y contribuyen a descomponer el ciclo natural del ecosistema [1].

Los motores diesel tienen gran potencial para cumplir con las normas más estrictas de emisión adoptadas recientemente por muchos países. El consumo de combustible es bajo y por consiguiente contribuyen a la disminución, al nivel global, del bióxido de carbono (CO_2), el cual es un gas de invernadero. Además, el exceso de oxígeno en el tubo de escape favorece la oxidación catalítica de hidrocarburos y monóxido de carbono, facilitando su control. Sin embargo, el control de emisiones de NO_x en vehículos diesel es difícil de obtener sin el uso de un catalizador que opere en condiciones de exceso de oxígeno [2, 3]. En los motores diesel el convertidor catalítico de tres vías usado en los vehículos de gasolina no es efectivo, ya que dicho convertidor sólo opera eficientemente cuando la relación aire/combustible se encuentra en la relación estequiométrica.

En este artículo se hace una breve revisión sobre las tecnologías catalíticas disponibles y en estudio para el tratamiento de las emisiones de motores diesel. Se presenta además, el desempeño de un catalizador desarrollado en el grupo *Catálisis Ambiental* para la reducción de NO_x en mezclas sintéticas que simulan las emisiones provenientes de estos motores.

El motor diesel

El motor diesel diseñado en 1892 por Rudolph Diesel, tiene como ventaja fundamental, la economía de combustible resultado de las altas relaciones de compresión, 16-20 en comparación con 7-10 en los motores de gasolina. Otra ventaja es la durabilidad, con una vida útil cerca de diez veces la de un motor de gasolina [3, 4]. En estos motores, el encendido lo causa no una chispa sino

la ignición espontánea del combustible en contacto con el aire caliente en la cámara de combustión. En el motor diesel, el combustible se introduce separadamente en el cilindro poco antes del final de la carrera de compresión y se mezcla con el aire comprimido en el interior del cilindro. El combustible entra en forma de chorro líquido pulverizado, y se evapora al tomar calor del aire. Las altas temperaturas del aire comprimido (alrededor de $600\text{ }^\circ\text{C}$) y la forma de producirse la mezcla, permiten el empleo del combustible diesel el cual es poco volátil y más barato.

En la tabla 1 se resumen algunas características de los motores diesel en comparación con las de los motores convencionales de gasolina.

Combustible diesel

El combustible diesel se obtiene en la destilación del crudo del petróleo y en operaciones de craqueo catalítico. El diesel está compuesto de hidrocarburos cuyo punto de ebullición se encuentra entre $150\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$. Se produce normalmente mezclando diferentes corrientes o fracciones de refinería: aceite ligero, aceite pesado y kerosene. Los combustibles diesel son, por tanto, mezclas de hidrocarburos parafínicos, aromáticos y olefínicos, cuyas moléculas contienen doce o más átomos. Esto explica la baja volatilidad con respecto a la gasolina, cuyos hidrocarburos componentes son más livianos. Cuando el combustible diesel se calienta a una temperatura relativamente baja ($280\text{ }^\circ\text{C}$) se inflama, es decir, se enciende espontáneamente sin necesidad de chispa eléctrica ni llama.

Emisiones en motores diesel [3]

Las emisiones en los motores diesel están compuestas por tres fases: sólida, líquida y gaseosa (ver figura 1).

Las emisiones sólidas o material particulado total (MPT) están compuestas de carbón seco y óxidos inorgánicos, principalmente sulfatos. Las emisiones líquidas consisten en la combinación

Tabla 1 Comparación de las características de los motores de gasolina y diesel

| Características | Motor de gasolina | Motor diesel |
|---|--|--|
| Causa de ignición | Chispa eléctrica | Ignición espontánea del combustible por el mezclado con el aire caliente |
| Relación de compresión | 7-10 | 16-20 |
| Relación aire-combustible | Prácticamente constante cercana a la estequiométrica | Fuertemente variable; muy pobre excepto con la carga máxima |
| Economía de combustible | Buena | La mejor de cualquier tipo de motor de combustión |
| Costo y peso para una salida dada de potencia | | Mayores que los de un motor típico de gasolina |
| Emisiones no tratadas de CO y HC | Altas | Bajas |
| Principales emisiones | HC, CO, NOx | Partículas, HC, NOx, SOx |

de combustible no quemado y aceites lubricantes y se denominan como la fracción orgánica soluble (SOF) o fracción orgánica volátil (FOV) y la fase gaseosa está compuesta de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y dióxido de azufre. Además, contiene vapor de agua y alta proporción de oxígeno residual [5].

los contaminantes emitidos en los motores diesel. En la tabla 2 se muestra el efecto de estas propiedades en las emisiones de HC, NOx, partículas y SOF [6].

Recientemente, se ha incrementado el interés por disminuir el contenido de azufre de los combustibles diesel, pues es un factor determinante en las características contaminantes de las emisiones. La mayor parte del azufre se oxida y se emite en los gases de escape. Por ejemplo, un combustible que contenga 0,3% de azufre, produce 100 ppm de SO₂ de los cuales entre 2 a 3% se transforma a SO₃ para formar sulfatos, los cuales se emiten como material particulado. En Estados Unidos antes de 1994 los niveles de azufre estaban entre 0,2-0,3%. En la actualidad, se han reducido hasta 0,05% [3]. En Colombia también se han establecido límites en el contenido de azufre de los combustibles [7], aunque no tan rigurosamente como en los países desarrollados (ver tabla 3). No obstante, el combustible diesel que se distribuye en Colombia [8] contiene 0,6% de azufre, el cual es más alto que los límites permitidos. Todavía falta sensibilización por parte de usuarios, proveedores y gobierno para hacer que se cumplan las normas.

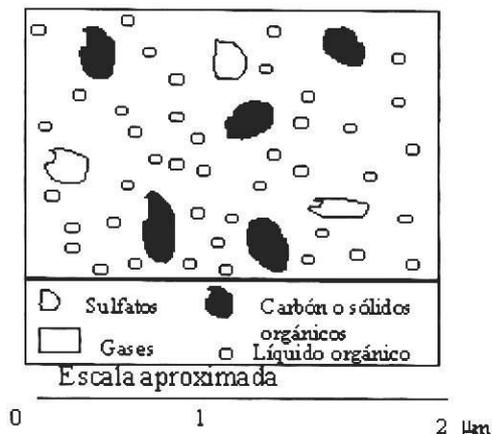


Figura 1 Contaminantes líquidos, sólidos y gaseosos en escapes de motores diesel [3]

Las propiedades del combustible, como densidad, viscosidad, número de cetano y contenido de agua y de azufre, tienen relación directa con

Tabla 2 Efecto del combustible diesel en el nivel de emisiones [6]

| <i>Aumento de</i> | <i>HC no quemado</i> | <i>NOx</i> | <i>Partículas</i> | <i>SOF</i> |
|----------------------------|----------------------|--------------|-------------------|----------------|
| Densidad, viscosidad | Aumenta | Disminuye | Aumenta | No se afecta |
| Aromáticos 32,4 a 42,4% | Aumenta 63% | No se afecta | Aumenta 24% | Aumenta 42% |
| Número de cetano | Disminuye | Disminuye | Poco efecto | Disminuye |
| Azufre | No se afecta | No se afecta | Aumenta | Aumenta |
| Agua 10-15% | Aumenta | Disminuye | Disminuye | Disminuye |

Tabla 3 Límites permisibles de azufre en Colombia para el combustible diesel [7]

Vigencia: enero 1996-2002

| <i>Año</i> | <i>% en peso de azufre</i> |
|------------|----------------------------|
| 1996 | 0,4 |
| 1998 | 0,1 |
| 2002 | 0,05 |

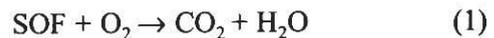
Tratamiento de los gases de escape de los motores diesel

Las emisiones de los motores diesel pueden controlarse por medidas primarias, como purificación del combustible, modificación en el diseño del motor o en las condiciones de operación del motor [9]. No obstante, dichas medidas no son suficientes para reducir los contaminantes hasta los niveles exigidos en las reglamentaciones de la mayoría de los países, en especial, los desarrollados. Por esta razón, además de las medidas primarias, es necesario recurrir al tratamiento de las emisiones del tubo de escape. Entre las tecnologías catalíticas para el tratamiento de las emisiones del tubo de escape de los motores diesel, se encuentran:

- Oxidación catalítica
- Control de material particulado
- Remoción de NO_x.

Oxidación catalítica

Los catalizadores de oxidación diesel para el tratamiento de las emisiones líquidas y gaseosas deben operar a temperaturas más bajas que los que se usan en los motores de gasolina. Debido a esas bajas temperaturas el recubrimiento de alta área superficial actúa como una esponja para líquidos y los almacena hasta que la temperatura de escape se incrementa lo suficiente para iniciar la oxidación [3]. El diseño del catalizador incluye adsorción y almacenamiento de la fracción orgánica soluble (“Soluble Organic Fraction”, SOF).



Los catalizadores de oxidación deseables deben ser poco activos para la oxidación de SO₂ a SO₃, ya que este último forma sulfatos, los cuales incrementan la masa de partículas y desactivan el catalizador. En la figura 2 se compara el desempeño de dos catalizadores, ambos presentan reducción de fracción orgánica soluble, hidrocarburos y monóxido de carbono. Sin embargo, en el catalizador no aceptable se forman sulfatos.

En Europa se usan catalizadores de oxidación en los vehículos diesel desde 1996, para cumplir con las regulaciones de CO y HC. El catalizador más común consiste en una pequeña cantidad de Pt soportado en alúmina, con adiciones de CeO₂ y una zeolita. Todas estas formulaciones están depositadas en monolitos cerámicos. En

EE.UU. se implementaron catalizadores para oxidar la fracción orgánica soluble desde 1994. Las formulaciones de catalizadores están basadas en CeO₂ mezclado con Al₂O₃.

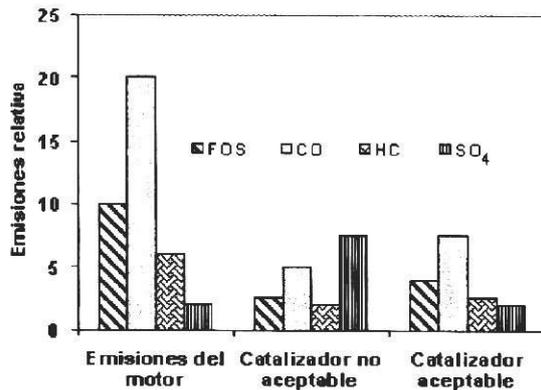


Figura 2 Comparación del desempeño de dos catalizadores de oxidación [3]

Control de material particulado

Desde que los límites de emisiones de partículas son más exigentes, se han desarrollado dispositivos para impedir su emisión al ambiente. Dada la baja densidad global de las partículas emitidas por los motores diesel, 0,075 g/cm³, no es posible almacenarlas en una trampa, pues ocasionarían caídas de presión en el tubo de escape desmejorando la operación en el motor [3]. En los vehículos livianos se obtienen más de 13 l de partículas por 5.500 km. En camiones, la cantidad obtenida es de 62 l por 1.000 km. Bajo estas condiciones, se requiere una trampa regenerable con períodos continuos de recolección y destrucción de partículas. En ausencia de un catalizador el material particulado empieza a quemarse entre 550 y 600 °C oxidándose totalmente a 700 °C. Estas temperaturas sólo se alcanzan a máxima revolución y máxima carga. Mientras que en presencia de un catalizador la combustión se realiza a 360 °C [3].

Existen dos tecnologías para el control de material particulado [9]:

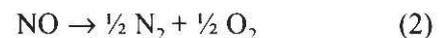
- Combustión catalítica del hollín vía aditivos catalíticos, filtros catalíticos o combinación de ambos: en los dos casos el hollín se recoge en las paredes de un filtro monolítico para luego quemarlo a bajas temperaturas. La especie catalítica puede aplicarse como aditivo al combustible (cerio) o directamente al filtro. Los aditivos catalíticos que promueven la combustión del hollín son emitidos a la atmósfera. Por tanto, deben ser inofensivos ambientalmente.
- La segunda aplicación de los catalizadores de material particulado para motores diesel es la trampa regenerable continuamente (TRC) diseñada por Johnson Matthey. Esta última, utiliza un catalizador de oxidación antes del filtro de partículas para oxidar la fracción orgánica volátil del hollín. Además, convierte NO a NO₂. El NO₂ promueve la oxidación del hollín a velocidades más altas que las obtenidas con O₂ facilitando una conversión continua de hollín. Aunque la TRC es eficaz, sufre envenenamiento por óxidos de azufre. Para un buen funcionamiento se requiere combustible diesel con menos de 10 ppm de azufre el cual sólo se encuentra disponible en algunos países europeos.

Remoción catalítica de NOx

La remoción catalítica de emisiones de NOx en atmósferas que contienen exceso de oxígeno se encuentra en desarrollo; básicamente se vienen estudiando dos procesos: 1) descomposición directa de NOx a N₂ y O₂ [10] y 2) reducción catalítica selectiva de NOx usando agentes reductores [10-11].

Descomposición directa del óxido nítrico

La descomposición del NO es termodinámicamente factible a temperaturas menores de 727 °C.



Sin embargo, la descomposición se inhibe por la alta energía de activación de 364 kJ/mol [12], haciéndose necesario desarrollar catalizadores para acelerar este proceso.

En 1986 Iwamoto y colaboradores demostraron que el catalizador Cu-ZSM-5, es activo para la reacción de descomposición directa de los óxidos de nitrógeno [13]. Una de las desventajas de este catalizador es que su actividad se inhibe en presencia de vapor de agua. Además, puede ser envenenado por SO₂ [14]. Este catalizador también tiene el problema de que no soporta altas temperaturas. Otros sistemas propuestos son: Pt-Al₂O₃, Sr en perovskitas y Ag-Co₃O₄, pero la actividad de estos catalizadores se disminuye en presencia de O₂ y SO₂ [15]. A pesar de que la descomposición directa de los NOx es sumamente atractiva, hasta el momento no se ha encontrado un catalizador que funcione bajo condiciones reales de operación.

Reducción catalítica de NOx

Debido a los infructuosos resultados para llevar a cabo la descomposición de NOx, las investigaciones se han centrado en la reducción catalítica selectiva (RCS) de NOx de gases de escape en sistemas donde se usa oxígeno en exceso [16, 17]. Existen dos vías posibles para la remoción de NOx en exceso de oxígeno: a) la reducción catalítica selectiva en la que un agente reductor (ya sea que esté presente en el escape o que se adicione deliberadamente) reaccione preferencialmente con el oxígeno de los NOx en lugar del oxígeno en exceso, b) el almacenamiento de NOx durante un período de operación en condiciones de exceso de oxígeno seguida de purga reductiva corta de los óxidos de nitrógeno almacenados y transformados catalíticamente a nitrógeno. Esta última, es la estrategia de operación bajo condiciones parciales de exceso de oxígeno, ya que se requiere una corta operación bajo condiciones de exceso de combustible para remover los NOx almacenados. La implementación de los sistemas de trampas de NOx depende de que se disponga de combustible con

muy bajo contenido de azufre, como es el caso de Japón.

La RCS con hidrocarburos parece ser la ruta más simple y preferida siempre y cuando se encuentre un catalizador lo suficientemente activo y selectivo (que el HC residual reaccione selectivamente con el NO para producir nitrógeno). Sin embargo, la selectividad no es lo suficientemente adecuada con la mayoría de los catalizadores investigados. Los reductores que contienen nitrógeno (amoníaco o urea) se están considerando para la reducción de NOx en vehículos diesel ya que reducen los NOx con mejor selectividad que los HC. La principal dificultad asociada con el uso de estos compuestos es que requieren dosificación cuidadosa para evitar exceso de amoníaco en los productos de reacción. Esta aproximación es de por sí más compleja [18].

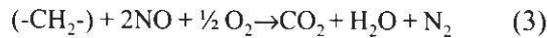
Reducción catalítica selectiva de NOx con hidrocarburos (RCS-HC)

Las investigaciones realizadas por el grupo de Iwamoto [15] permitieron establecer que la RCS-HC es posible en presencia de oxígeno sobre Cu-ZSM-5 y que las olefinas y parafinas con más de dos y tres carbonos, respectivamente, son gases reductores efectivos. Además, la coexistencia de oxígeno es esencial para esta reacción.

El oxígeno tiene un efecto muy significativo sobre la reducción de NOx [19]. A altas concentraciones de oxígeno se inhibe la actividad del catalizador mientras que a concentraciones menores de 2% un incremento de oxígeno tiene un efecto positivo en la actividad del catalizador. Los agentes reductores usados para esta reacción se pueden clasificar en dos grupos: selectivos, que reducen al NO aun en presencia de O₂ (propeno, eteno, propano etc.) y no selectivos, que reaccionan preferiblemente con el O₂ (H₂, CO, CH₄ y C₂H₆). Esta clasificación no es general, pues se ha encontrado que el metano reduce selectivamente el óxido nítrico con catalizadores

intercambiados con Fe, Co y Ga [19]. Los agentes reductores más ampliamente usados son: etileno, metano, propileno y propano, aunque también se han usado algunos oxigenados tales como el metanol [20].

La actividad obtenida depende del tipo de hidrocarburo utilizado como agente reductor [21]. La relación hidrocarburo/NO debe ser aproximadamente 0,5 referido a C₁ para cumplir la relación estequiométrica de reducción de NO [21].



En los gases de escape de los motores diesel esta relación es más baja que la estequiométrica, por tanto, es necesario una fuente de hidrocarburos adicional para alcanzar la relación adecuada de HC/NOx [17, 22].

En la tabla 4 se presenta un resumen de los principales catalizadores estudiados y la actividad obtenida en la reducción de NOx en gases de escape de motor diesel, hay que anotar que la resistencia es un factor primordial para la aplicación comercial de estos catalizadores.

Li y Armor [10] estudiaron el efecto de adición de agua y SO₂ en la reducción de NOx con hidrocarburos y encontraron pérdida o inhibición de la actividad. El efecto del vapor de H₂O en la

reducción catalítica de NO depende de varios factores [23], como: contenido de vapor de agua en la mezcla de reacción, velocidad espacial, temperatura de reacción, contenido de hidrocarburo. La inhibición de los sitios de adsorción por vapor de agua es una de las principales razones de la pérdida de actividad para la reducción.

Tecnología en desarrollo en el Grupo Catálisis Ambiental

En el grupo de investigación *Catálisis Ambiental* de la Universidad de Antioquia se han preparado y evaluado gran variedad de catalizadores zeolíticos con diferentes metales activos para la reducción catalítica selectiva de NOx con hidrocarburos. Uno de los trabajos más relevantes [25] es el estudio de la (RCS) de NOx con dodecano sobre catalizadores de Ce y Pd soportados en H-Mordenita. En dicho estudio se usó una mezcla sintética gaseosa para simular las emisiones de un motor diesel. La composición de los gases fue: 900 ppm NO, 100 ppm NO₂, 30 ppm N₂O, 400-500 ppm dodecano, 6% O₂ y el resto helio. La tolerancia al agua y SO₂ se estudió adicionando 16% H₂O o 60 ppm SO₂ a la mezcla de reacción. Se encontró que el catalizador bimetálico 6,2% Ce-0,08% Pd-HMOR (6 Ce-Pd-MOR) presenta alta actividad en un amplio rango de temperatura (ver figura 3).

Tabla 4 Algunos catalizadores estudiados en la RCS de gases de escape de motores diesel [24]

| % de reducción de NOx | Catalizador | Velocidad espacial h ⁻¹ | Agente reductor |
|---|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| 50 | Cu-ZSM-5 | 20.000 | HC de escape |
| 50 | Cu-Zeolita | 30.000 | HC de escape, etileno |
| 10-85 fresco 10-55 usado | | 40.000 | C ₃ H ₄ , C ₃ H ₈ |
| 23/19 Fresco/usado | Pt-Zeolitas | | HC de escape |
| 17-30 | Zeolitas | | Combustible |
| 30, 0% H ₂ O 10, 10% H ₂ O | Cu-Al ₂ O ₃ | 15.000 | C ₃ H ₆ |
| 30-50 | Cu-Al ₂ O ₃ | 15.000 | Diesel |
| 30 | Cu-Al ₂ O ₃ | | Diesel |
| 25-50 | Cu-ZSM-5 | 20.000 | Etileno |

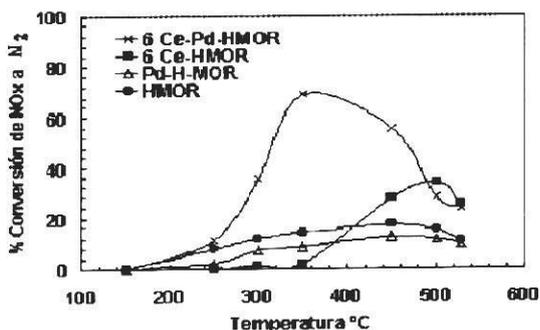


Figura 3 Efecto de las especies Ce, Pd y H-MOR en RCS de NOx por dodecano. Mezcla de reacción: 900 ppm NO, 100 ppm NO₂, 30 ppm N₂O, 6% O₂, 400-500 ppm C₁₂H₂₆, y balance helio, GHSV = 30.000

Como se observa en la figura 3, en condiciones secas el catalizador bimetalico 6 Ce-Pd HMOR (6,2% Ce, 0,08% Pd) muestra un máximo de 70% de conversión de NOx a N₂ a 350 °C a velocidad espacial (GHSV) de 30.000 h⁻¹, mientras que Ce-H-MOR y Pd-H-MOR exhiben baja actividad.

La concentración de dodecano es muy importante para la reacción, el catalizador no es activo en ausencia del agente reductor y la actividad para la reducción de NOx se inhibe a concentraciones de dodecano mayores de 550 ppm. En la

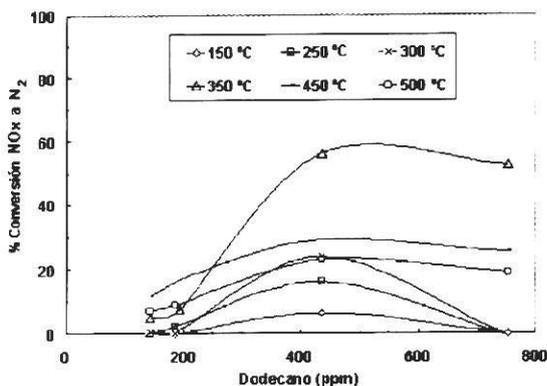


Figura 4 Conversión de NOx Vs concentración de dodecano con Ce-Pd-HMOR en RCS de NOx por dodecano. Gas de alimentación 900 ppm NO, 100 ppm NO₂, 30 ppm N₂O, 6% O₂, 400-500 ppm C₁₂H₂₆, y balance helio, GHSV = 30.000

figura 4 se presenta el perfil de conversión de NOx para diferentes concentraciones de dodecano entre 150-500 °C.

Por otro lado, aunque la adición de 40 ppm de SO₂ a la mezcla de reacción inhibe la actividad de reducción de NOx, la coexistencia de 15% H₂O y 40 ppm SO₂ no tiene efecto apreciable en la actividad del catalizador (ver figura 5).

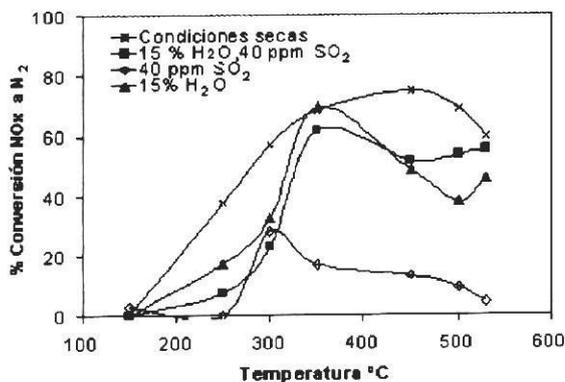


Figura 5 Efecto de la adición de 15% de agua y 60 ppm SO₂ sobre 6,2% Ce-0,08% Pd-HMOR en RCS de NOx por dodecano. Mezcla de reacción: 900 ppm NO, 100 ppm NO₂, 30 ppm N₂O, 6% O₂, 400-500 ppm C₁₂H₂₆, y balance helio, GHSV = 30.000

La tolerancia a la presencia simultánea de agua y SO₂ se ensayó por más de diez días observándose que la actividad se mantiene estable. En resumen, comparando el desempeño con otros catalizadores reportados, este catalizador presenta características muy interesantes. Por lo cual es objeto de estudios adicionales en el Grupo Catálisis Ambiental.

Conclusiones

Aunque se dispone de tecnologías para el control de CO, HC y fracción orgánica soluble provenientes de motores diesel, aún no existe una tecnología comercial para el control de las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx). El catalizador desarrollado en el Grupo Catálisis Ambiental es promisorio para reducir las emisiones de NOx en este tipo de motores, ya que exhibió

alta actividad en un amplio rango de temperatura 350-450 °C incluso en presencia de agua y SO₂, no se producen otros contaminantes como N₂O, NH₃ o CO y demostró ser estable durante diez días consecutivos bajo condiciones drásticas.

Agradecimientos

Los autores agradecen los aportes del CODI-U. de A. para el desarrollo del proyecto: Control de emisiones en motores diesel.

Referencias bibliográficas

1. Lenner M. "Nitrogen dioxide in exhaust emission from motor vehicles". En: *Atmospheric Environment*. Vol. 21. 1997. pp. 37-43.
2. Heck R. M. y Farrauto R. J. *Catalytic Air Pollution Control Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold. New York. 1995 p. 202.
3. Farrauto R., Bartholomew C. H. *Fundamental of industrial catalytic processes*. Blackie Academic and professional. London. 1997. pp. 581-619.
4. Noel N. *Ingeniería de control de la contaminación del aire*. McGraw-Hill. México. 1998. p. 546.
5. Farrauto R. J. React. Kinet. "New applications of monolithic supported catalysts". En: *Catal. Lett.*, Vol. 60 No. 2. 1997. pp. 233-241.
6. Degobert P. *Automobiles and pollution*. Editions Tecnip. Francia. 1995. pp. 357-426.
7. Ministerio del Medio Ambiente. *Normas para la Protección y el Control de la Calidad del Aire*. Imprenta Nacional de Colombia. Bogotá, 1996. p. 162.
8. Empresa Colombiana de Petroleos. Ecopetrol. Catálogo de productos.
9. Shelef M., McCabe R. W. "Twenty-five years after introduction of automotive catalysts what next?". En: *Catalysis today*. 2000. pp. 35-50.
10. Iwamoto M., Yahiro H. "Novel catalytic decomposition and reduction of NO". En: *Catalysis Today*. Vol. 22. 1994. pp. 5-8.
11. Li Y., Armor J.N. "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 1. 1992. pp. 31-40.
12. Kim M. H., *et al.* "Selective catalytic reduction of NOx by Hydrocarbon over mordenite-type zeolite catalysts". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 6. 1995. pp.297-310.
13. Fritz A., Pitchon V. "Review The current state of research on automotive lean NOx catalysis". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 13. 1997. pp. 1-25.
14. Iwamoto M., *et al.* En: *J. of the Chem. Soc. Chem. Comm.* 1986. p. 1.272.
15. Gilot P., *et al.* "A review of NOx reduction on zeolitic catalyst under diesel exhaust condition". En: *Fuel*, Vol. 76. 1997. pp. 507-515.
16. Iwamoto M., Mizumo N. "NOx emission control in oxygen-rich exhaust though selective catalytic reduction by hydrocarbon". En: *Catalysis Research Center. Proc. Instn. Mech. Engrs*. Vol. 207. 1993. pp. 23-33.
17. Obuchi A., *et al.* "A practical scale evaluation of catalysts for the selective reduction of NOx with organic substances using a diesel exhaust". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 15. 1998. pp. 37-47.
18. Traa Y. *et al.* "Zeolite-based material for the selective catalytic reduction of NOx with hydrocarbons". En: *Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 30. 1999. pp. 3-41.
19. Paravulescu V.I, *et al.* "Catalytic removal of NO". En: *Catal. Today*. Vol. 46. 1998. pp. 233-316.
20. Amiridis M. D. *et al.* "Review selective catalytic reduction of nitric oxide by hydrocarbons". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 10. 1996. pp. 203-222.
21. Miro E. E., *et al.* "SCR of NOx with CH₃OH on H-MOR: Mechanism and reaction intermediates". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 22. 1999. pp. 305-318.
22. Deeba M., *et al.* "Catalytic abatement of NOx from diesel engine development of four way catalyst". *Technical paper series N° 952491*. USA. Oct, 1995. pp. 1-13.
23. Li Y., *et al.* "Effect of water vapor on the selective reduction of NO by methane over cobalt-exchanged ZSM-5". En: *Catal.* Vol. 142. 1993. pp. 561-571.
24. Heimrich M.J. "Diesel NOx Catalytic Converter Development: A Review" En: *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. Vol. 118. 1996. pp. 668-672.
25. Córdoba Luis F., *et al.* "Lean NOx Reduction With Dodecane Over Cerium and Palladium Loaded Mordenite". En: *Appl. Catal. B*. Vol. 851. 2001. pp. 1-9.