



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PROPUESTA DE UN CATALIZADOR PARA LA  
REDUCCION DE CONTAMINANTES PROVENIENTES  
DE FUENTES FIJAS

**TRABAJO MONOGRAFICO DE  
ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
Q U I M I C A  
P R E S E N T A I  
PATRICIA RAYO MAYORAL**



CIUDAD UNIVERSITARIA, D. F.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## CONTENIDO

INTRODUCCION.....	1
<b>CAPITULO 1 CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.....</b>	<b>2</b>
1.1 CLASIFICACION DE CONTAMINANTES ATMOSFERICOS.....	2
1.2 NORMAS OFICIALES PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AIRE.....	3
1.3 PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES (PST) Y SUS EFECTOS.....	10
1.4 OXIDOS DE AZUFRE (SO <sub>x</sub> ) Y SUS EFECTOS.....	11
1.5 MONOXIDO DE CARBONO (CO) Y SUS EFECTOS.....	13
1.6 OXIDOS DE NITROGENO (NO <sub>x</sub> ).....	14
1.6.1 OXIDO NITRICO (NO).....	15
1.6.2 DIOXIDO DE NITROGENO (NO <sub>2</sub> ).....	16
1.6.3 EFCTOS DE LOS OXIDOS DE NITROGENO.....	18
1.7 HIDROCARBUROS.....	18
1.8 PLOMO (Pb).....	19
1.9 OXIDANTES FOTOQUIMICOS Y SUS EFECTOS.....	20
<b>CAPITULO 2 FUENTES DE CONTAMINACION.....</b>	<b>22</b>
2.1 FUENTES FIJAS.....	26
2.1.1 PROCESOS DE COMBUSTION.....	26
2.1.2 PROCESOS INDUSTRIALES.....	28
2.1.3 ACTIVIDADES DIVERSAS.....	31
2.2 FUENTES MOVILES.....	33
2.3 FUENTES NATURALES.....	34
2.4 INVENTARIO DE EMISIONES POR ACTIVIDAD Y SECTOR.....	35
<b>CAPITULO 3 CONTAMINANTES EN FUENTES FIJAS.....</b>	<b>38</b>
3.1 TIPOS DE NO <sub>x</sub> .....	38
3.2 NO <sub>x</sub> TERMICO.....	39
3.3 NO <sub>x</sub> DEL COMBUSTIBLE.....	39
3.4 TECNICAS DE CONTROL DE NO <sub>x</sub> EN FUENTES FIJAS.....	40
3.5 PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DEL GAS DE CHIMENEAS.....	42
3.5.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS SECOS.....	43

3.5.2	VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS HUMEDOS.....	43
3.6	PROCESOS SECOS.....	44
3.6.1	REDUCCION NO CATALITICA SELECTIVA (SNR).....	44
3.6.2	REDUCCION CATALITICA NO SELECTIVA (NCR).....	45
3.7	REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (SCR).....	45
3.8	CATALIZADORES EN PROCESOS CATALITICOS PARA REDUCCION DE NOx.....	48
3.9	CATALIZADORES PARA PROCESOS SCR.....	52

**CAPITULO 4 PROPUESTA DE SINTESIS DE UN CATALIZADOR PARA LA REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO EN CORRIENTES GASEOSAS DE CHIMENEAS..... 64**

4.1	ESTUDIO BIBLIOGRAFICO.....	65
4.2	SELECCION DE MATERIAS PRIMAS.....	66
4.2.1	FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR: ZEOLITA.....	67
4.2.2	FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR METALES: CALCIO, COBRE....	76
4.2.3	TECNICAS DE INCORPORAR METALES EN CATALIZADORES.....	78
4.3	METODOLOGIA DE LA SINTESIS PROPUESTA.....	80
4.3.1	PEPTIZACION DE LA ALUMINA.....	81
4.3.2	FORMACION DEL EXTRUIDO.....	81
4.3.3	PROCEDIMIENTO DE INTERCAMBIO.....	81
4.3.4	ADICION DE CALCIO.....	82
4.3.5	ADICION DE COBRE.....	84
4.4	PROPIEDADES DEL CATALIZADOR.....	84
4.5	EVALUACION DEL CATALIZADOR.....	87
4.6	CONDICIONES DE EVALUACION.....	87
4.7	RESULTADO DE EVALUACION DEL CATALIZADOR.....	87

**CAPITULO 5 CONCLUSIONES..... 90**

**CAPITULO 6 COMENTARIOS Y SUGERENCIAS..... 91**

**CAPITULO 7 BIBLIOGRAFIA..... 92**

## INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCION

La contaminación del aire es uno de los problemas más importantes de nuestro tiempo, sobre todo en ciudades con alta densidad de población

Esta contaminación atmosférica tiene tres posibles orígenes, a su vez tomados, como fuentes de contaminación en la clasificación general, a saber: fuentes naturales, tales como incendios forestales, tolveneras, erupciones volcánicas etc; fuentes fijas derivadas de la actividad humana que conduce al desarrollo de un país como lo es la industria establecida y fuentes móviles generadas por los vehículos automotores.

La reducción de contaminantes provenientes de fuentes fijas es el objetivo del presente trabajo.

Una solución respecto a fuentes fijas, es la descentralización y prohibición de construcciones o ampliación de nuevas industrias, si bien es una buena medida, no resuelve el problema ya existente de las industrias instaladas. Con el afán de hacer una aportación en esta área se propone un proyecto para la síntesis del catalizador que sea capaz de controlar a bajos niveles las emisiones contaminantes en fuentes fijas.

## CAPITULO 1

### CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

## CAPITULO 1

### CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

Son conocidas las reglamentaciones que el gobierno de México ha tomado, tanto en fabricantes de vehículos automotrices con la incorporación de 'convertidores catalíticos' a partir de los modelos de 1991, así como para usuarios en la moderación del uso de automóviles con el programa 'hoy no circula'.

Una medida que apoya los programas citados, es la implantación de restricciones a Petroleos Mexicanos para incrementar la calidad de la gasolina con la reducción de contaminantes en ella, entre los más restringidos se encuentran, plomo y azufre. En el capítulo 2 se citará lo más sobresaliente de este tipo de fuentes.

#### 1.1 CLASIFICACION DE CONTAMINANTES ATMOSFERICOS

En la contaminación atmosférica la combustión es el proceso que aporta emisiones en forma más significativa, ya sea para obtener calor o bien, para generar energía eléctrica o.. movimiento. Existen otras actividades generadoras de contaminación en fuentes fijas:

a).- En los procesos industriales entre los más importantes se citarán: refinación del petróleo, petroquímica, extracción de azufre, producción de fertilizantes e industrias de productos orgánicos derivados. En estas industrias a pesar de haberse implantado ciertas medidas preventivas continúan siendo uno de los principales focos contaminantes.

b).- Combustión doméstica e industrial, principalmente los combustibles sólidos (carbón) que producen humos y polvos.

c).- Maquinaria de motor fijo, tales como plantas eléctricas de emergencia, molinos, compresoras, etc., cuya densidad en las regiones más urbanizadas, producen una elevada contaminación atmosférica: plomo, óxidos de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas sólidas.

La importancia de cada una de estas fuentes contaminantes, está en función de la concentración que emite y de las condiciones meteorológicas locales. Cuando la concentración es superior a la normal, debido a condiciones ambientales no favorables, dicha fuente toma mayor importancia a medida que sus efectos en la calidad del aire alcanzan niveles que arriesgan el bienestar humano.

Por lo anterior, es conveniente señalar algunos aspectos importantes en cuanto a la evaluación de la calidad del aire.

## 1.2 NORMAS OFICIALES PARA EVALUAR LA CALIDAD DEL AIRE

El aire puro es una mezcla gaseosa compuesta por 78 % de nitrógeno, 21 % de oxígeno y 1 % de numerosos compuestos, tales como argón, dióxido de carbono y ozono. La contaminación del aire es la adición de cualquier sustancia que altere las propiedades físicas y químicas de aquél.

Un índice de calidad del aire considera y transforma las concentraciones de un conjunto de contaminantes atmosféricos, a un valor que indica el nivel de contaminación presente en una localidad. El procedimiento para integrar estos valores está basado en un criterio que estudia detenidamente los efectos contaminantes ya sea individualmente o en combinación con el bienestar humano.[2]

Entre los índices de mayor importancia desarrollados en el mundo son los denominados: Oak Ridge Air Quality Index (ORAQI), Mitre Air Quality Index (MAQUI), Extreme Value Index (EVI), Pollutant Standard Index (PSI), Pollutant Index (PINDEX), y el UNIPEX. Este último propuesto como índice internacional [3-8]. En la tabla No. 1 se presenta un cuadro comparativo de algunas normas en diferentes países.

El índice PSI es el resultado de una investigación realizada en 1975 en Estados Unidos y Canadá, fue propuesto para unificar los índices de calidad del aire utilizados en su tiempo y relaciona efectos agudos en la salud con exposiciones cortas de 24 horas o menos.

La estructura del índice PSI incluye cinco contaminantes; monóxido de carbono (CO), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), partículas suspendidas totales (PST), oxidantes fotoquímicos (O<sub>3</sub>) y dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). De acuerdo con este índice, los niveles de concentración de los contaminantes se separan en cinco categorías; buena, satisfactoria, no satisfactoria, muy mala y peligrosa. Estas categorías son fácilmente comprensibles y no se requiere conocer las concentraciones específicas de los contaminantes considerados. La tabla No. 2 presenta los valores de este índice.

Al comparar las normas establecidas en México con otros países, se observa que en los renglones de ozono, Estados Unidos tiene el mayor índice aceptado, sin embargo en dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>), y monóxido de carbono (CO), la norma permisible mexicana es la más alta comparativamente con otros países. Ver tabla No. 1.

Cabe recordar que en general todos estos índices se componen de una estructura similar en cuanto a la

TABLA No. 1  
NORMAS DE CALIDAD DEL AIRE  
EN DIFERENTES PAISES

País $\mu\text{g}/\text{m}^3/24 \text{ h.}$	PST	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	CO	NO <sub>2</sub>	CH-	PLOMO
México	275	341	5,184	44,850	9,480		
Estados Unidos	260	80 maa	5,760	30,000	100 maa	1,280	1.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en 3 mese
Checoslovaquia	150 maa	150 maa		1,000 maa	100 maa		0.7 maa
Italia	100	150		23,000	200		10
Japon	2,400	2,400	2,832	11,500	1,400-2,712		

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  = microgramos sobre metro cúbico

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  = (ppm) \* PM/RT \* 1000

maa.- media aritmética anual (promedio anual)

**TABLA No. 2**  
**ESTRUCTURA DEL PSI**

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ 24 horas	PSI VALOR	PST	SO <sub>2</sub>	PSTxSO <sub>2</sub>	CO	O <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>
Niveles establecidos 50% Niveles Primarios NCA	50	75a	80a	b	15.0	1920	b
Niveles primarios NCA	100	260	365	b	30.0	3840	b
Nivel de Alerta	200	375	800	$6.5 \times 10^3$	51	9600c	27120
Nivel de Advertencia	300	625	1600	$2.61 \times 10^4$	102	19200	54240
Nivel de Emergencia	400	875	2100	$390 \times 10^3$	138	24000	72000
Nivel de Daño	500	1000	2620	$490 \times 10^3$	172.5	28800	9000

$\mu\text{g}/\text{m}^3$ .- microgramos sobre metro cubico

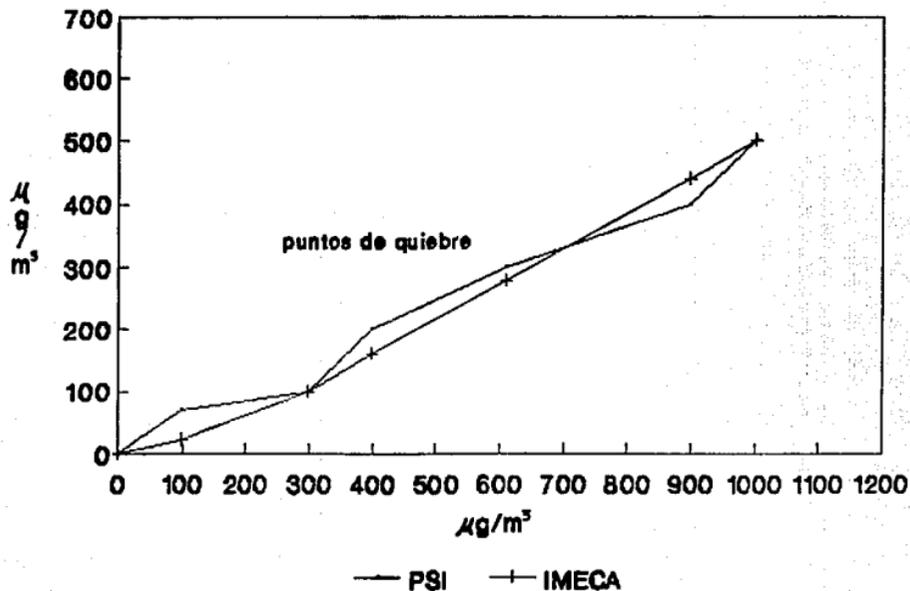
a) NCA--Normas de calidad del Aire Primaria Anuales.

b) No se reportaan valores por abajo de las especificaciones para el criterio de alerta.

c) Para el índice PSI la cifra 3480  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  parece ser un punto mas consistente entre los no saludables y altamente no saludables.

Fuente: Guidelive for Public Reporting of Daily Air Quality--Pollutant Standard Index (PST) EPA-458/2-76-013, August 1976.

GRAFICA No. 1  
COMPARACION DE LOS INDICES IMECA Y PSI



clasificación de contaminantes debido a que influyen las condiciones topográficas y climatológicas de la región específica para mantener la concentración de los contaminantes a niveles que se encuentren dentro de una calidad aceptable o buena, según se ha mencionado.

El índice mexicano de calidad del aire IMECA pretende ser semejante al índice PSI, éste emplea funciones linealmente segmentadas para calcular los subíndices correspondientes a los diferentes contaminantes para definir la calidad del aire. Estas funciones segmentadas constan de coordenadas discretas llamados 'puntos de quiebre' unidas por segmentos de rectas. Estos puntos de quiebre se obtienen con base en concentraciones para las cuales se conoce un daño significativo a la salud. Ver gráfica No. 1.

En el índice IMECA la escala de contaminación se extiende a valores de 0 a 500 y la calificación asignada es la siguiente por su efecto en la salud: de 0-50 buena calidad del aire, de 51-100 satisfactoria, de 101-200 no satisfactoria, de 201-300 mala, de 301-500 peligrosa. En la tabla No. 3 se presenta el criterio IMECA para la calidad del aire

La diferencia entre los índices PSI e IMECA, es que este último se basa en normas de calidad incompletas que no muestran ningún quiebre que establece el PSI de alerta y advertencia sin considerar la importancia de la altitud de la Ciudad de México, establece una línea recta del 100 al 500. Ver gráfica No. 1.

A continuación se efectúa una revisión de los criterios de evaluación de cada uno de los principales contaminantes y su efecto en la salud.

T A B L A No. 3

CRITERIO PARA DEFINIR EL  
NIVEL DE CONTAMINACION (I M E C A)

CONTAMINANTE	Normas de calidad del aire IMECA 100	Mayor Atencion de SEDUE IMECA 100-200	Nivel 1 IMECA 200-300	Nivel 2 IMECA 300-400
PST $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Promedio 24 h	275	275-476	456-637	637-819
SO <sub>2</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm)	341 0.13	0.13-0.35	0.35-0.56	0.56-0.78
O <sub>3</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm) Promedio 24 h	5184 2.60	0.11-0.23	0.23-0.35	0.35-0.48
CO $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm) Promedio 24 h	44850 39.0	13-22	22-31	31-44
NO <sub>2</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ppm) Promedio 24 h	9480 5.00	0.21-0.66	0.66-1.1	1.1-1.55
PST x SO <sub>2</sub> $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Promedio 24 h	-	24	24-91	0.01-137

$\mu\text{g}/\text{m}^3$  = microgramos sobre metro cúbico

Ref: Indice Mexicano de la Calidad del Aire, (IMECA).

Diario Oficial del 29 de noviembre, 1982.

Los contaminantes se dividen en dos grupos: contaminantes primarios provienen de enumerables fuentes de emisión: partículas suspendidas totales (PST), óxidos de nitrógeno (NOx), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), óxidos de azufre (SOx), plomo (Pb), etc; contaminantes secundarios resultan de la interacción de dos o más contaminantes primarios activados en algunos casos por energía solar; ozono (O<sub>3</sub>), óxido nítrico (NO), peroxiacetil nitratos (PAN), etc. [57,58,59]

### 1.3 PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES (PST) Y SUS EFECTOS

Criterio de evaluación de la calidad del aire a nivel satisfactorio, promedio en 24 horas 275 µg/m<sup>3</sup>.

El término partículas suspendidas totales abarca un amplio rango de sólidos o líquidos sutilmente divididos, que pueden estar dispersos en el aire y que se encuentran en un tamaño mayor que 100 micras.

Las PST son importantes en relación con la salud, no sólo porque permanecen en la atmósfera durante más tiempo que las partículas más grandes, sino también porque algunas son lo suficientemente pequeñas para ser inhaladas y penetrar en las vías respiratorias contribuyendo a agudizar este tipo de enfermedades de un modo semejante al de los contaminantes gaseosos. [3-6,10-12]

Además algunos estudios indican que son responsables de la reducción de la visibilidad; también toman parte en reacciones con otros contaminantes. La reducción de la visibilidad es el resultado de la absorción y dispersión de la luz incidente. [4,12,13]

En general las partículas en la atmósfera son producidas por diferentes mecanismos: las de rango menor a  $1 \mu$  provienen principalmente de condensación, mientras que las partículas suspendidas de tamaño mayor son el resultado de procesos mecánicos, combustión y otros. [5,6,12]

Las fuentes de partículas son muy variadas y están en función de la actividad propia de cada población. La combustión de energéticos es una de las principales fuentes emisoras de partículas, originada en la mayoría de los casos por una combustión incompleta.

No es posible generalizar una composición típica de las partículas suspendidas en poblaciones importantes. En forma aproximada, las partículas en el rango de  $0.1 \mu$  son producto de la combustión y de aerosoles fotoquímicos. Las partículas suspendidas entre  $1$  y  $10 \mu$  incluyen suelos, polvo emitido por industrias del tipo cementeras, fundiciones, hornos industriales y quema de basura, entre otros; y las partículas mayores de  $10 \mu$  frecuentemente son el resultado de procesos mecánicos, como construcciones y tolvaneras.

#### 1.4 OXIDOS DE AZUFRE (SO<sub>x</sub>) Y SUS EFECTOS

Criterio de evaluación de la calidad del aire a niveles satisfactorios promedio en 24 horas  $341 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (0.13 ppm).

El dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) es un gas incoloro, que puede ser detectado por su sabor en concentraciones de 0.38 y 1.15 ppm. En concentraciones mayores de 3 ppm tiene un olor cáustico irritante. Se disuelve con facilidad en agua para formar ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).



El SO<sub>2</sub> también puede reaccionar catalíticamente o fotoquímicamente en fase gaseosa con otros gases contaminantes para formar trióxido de azufre y sulfatos.

Los compuestos de azufre se encuentran en pequeñas cantidades en el aire ambiental, aun en zonas alejadas de contaminación, emitidos por procesos naturales. El SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S son emitidos por los volcanes y este último es producido también por las bacterias anaeróbicas que se encuentran en el suelo, mares y pantanos.

El dióxido de azufre es uno de los contaminantes más habituales y representativos del aire de nuestras ciudades; generado por combustibles fósiles utilizados en la producción de energía en la industria y en la calefacción doméstica. Otras actividades industriales como refinación y procesamiento del petróleo, producción de papel y fundición de minerales, emiten cantidades importantes de SO<sub>2</sub> y compuestos de azufre.

Probablemente la fuente más importante de SO<sub>2</sub> es la combustión de hidrocarburos, particularmente pesados ya que este tipo de compuestos del petróleo contienen porcentajes importantes de azufre (2 a 4 %).

El SO<sub>2</sub> es eliminado de la atmósfera en parte por mecanismos de absorción sobre superficies terrestres, agua y vegetación. El resto experimenta transformaciones químicas, generalmente para formar ácido sulfúrico. Este fenómeno da lugar al efecto conocido como 'lluvia ácida'. [14-23]

Probablemente el  $\text{SO}_2$  sea el contaminante atmosférico más estudiado, ya que existe una gran cantidad de investigaciones de su efecto nocivo producido por la exposición a corto y largo plazo en el hombre, ecosistemas y materiales. El hombre ante una exposición prolongada al  $\text{SO}_2$  atmosférico presenta importantes alteraciones que afectan la salud, tales como irritación en los ojos y el tracto respiratorio manifestado por asma, bronquitis crónica y otras enfermedades pulmonares. Otros efectos en el ambiente se manifiestan en la vegetación, ocasionando lesiones en las hojas y reducción de la fotosíntesis; además corroe metales, textiles, pinturas y monumentos históricos.

#### 1.5 MONOXIDO DE CARBONO (CO) Y SUS EFECTOS

Criterio de evaluación de la calidad del aire a niveles aceptables: promedio 24 horas  $44850 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (39 ppm).

El monóxido de carbono, hidrocarburos y óxidos de nitrógeno; constituyen tres de los contaminantes más frecuentes, cuyas fuentes emisoras principales provienen de los escapes de automóviles. Las emisiones de CO producidas por los vehículos de combustión interna son de gran importancia en centros urbanos. [3,4,12,24-26]

El monóxido de carbono es un gas incoloro, inodoro e insípido. Su oxidación ocurre en la atmósfera siendo la velocidad de estas reacciones muy lentas. El tiempo medio de residencia del CO en la atmósfera se estima de 0.7 a 1.38 años.

El monóxido de carbono se genera por la combustión incompleta de combustibles fósiles. Las variables que afectan

la producción de las emisiones de CO en la combustión son: concentración de oxígeno, temperatura de la flama, tiempo de residencia y turbulencias en las cámaras de combustión.

El monóxido de carbono en áreas urbanas presenta variaciones diurnas, diarias, semanales, estacionales y tendencias anuales. Las diurnas, diarias y semanales se correlacionan con los patrones de tránsito vehicular; las variaciones estacionales dependen en gran parte de las condiciones meteorológicas.

Al inhalar el monóxido de carbono, pasa a la corriente sanguínea formando carboxihemoglobina (COHb) que se une químicamente a la hemoglobina. La afinidad del monóxido de carbono por la hemoglobina en los glóbulos rojos es 200-2500 veces mayor que la del oxígeno. La carboxihemoglobina, afecta al sistema nervioso central y provoca cambios funcionales cardiacos, reduciendo la cantidad de sangre bombeada a diferentes partes del cuerpo. [5,24,26] En el sistema respiratorio y pulmones sus efectos nocivos son de importancia pudiendo ocasionar la muerte. Otras alteraciones se manifiestan en dolor de cabeza, fatiga y somnolencia.

#### 1.6 OXIDANTES DE NITROGENO (NOx)

Los óxidos de nitrógeno más importantes presentes en la atmósfera, son el óxido nítrico (NO) y el dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>). El término NO<sub>x</sub> se utiliza cuando se desea representar la suma de las concentraciones de NO y NO<sub>2</sub>.



La utilización de combustibles fósiles en condiciones de alta temperatura genera NO y pequeñas cantidades de NO<sub>2</sub>. Estos son emitidos por diferentes medios: escapes de automóviles, chimeneas, incineradores y ciertos procesos químicos, entre otros.

De las emisiones de NO<sub>x</sub> generadas gran parte es NO, el cual es posteriormente oxidado en la atmósfera para formar NO<sub>2</sub>. El NO<sub>2</sub> es un compuesto que tiene gran interés en relación con la salud.

Generalmente a concentraciones bajas de NO, del orden de 1 ppm o menos, la reacción de oxidación directa con oxígeno del aire procede a baja velocidad. Sin embargo, la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> se lleva a cabo rápidamente cuando se presenta un proceso fotoquímico, en el cual participan hidrocarburos reactivos presentes en atmósferas contaminadas. [3-5,12]

#### 1.6.1 ÓXIDO NITRICO (NO)

El óxido nítrico es un gas incoloro e inodoro muy soluble en agua. Es un producto primario, formado en los procesos de combustión a altas temperaturas, de ahí que la eficiencia de combustión interviene de manera importante en el problema de la contaminación.

La combinación química de oxígeno y nitrógeno forman el NO de acuerdo con la siguiente reacción endotérmica:



El equilibrio de esta reacción depende de variables como: temperatura de flama, concentración de cada gas y del movimiento de los gases por las diversas zonas de temperatura, presión y concentración.

#### 1.6.2 DIOXIDO DE NITROGENO (NO<sub>2</sub>)

Criterio de evaluación de la calidad del aire a niveles aceptables: promedio en 24 horas 9480 µg/m<sup>3</sup> (5.0 ppm).

El NO<sub>2</sub> es un gas de color rojo-naranja-café de olor muy desagradable y característico. Como consecuencia de su bajo punto de ebullición de 21.1°C, la presencia de NO<sub>2</sub> se restringe a una fase gaseosa en condiciones atmosféricas normales. Este compuesto es producto de la reacción de óxidos de nitrógeno con oxígeno:



Por ser una reacción bimolecular la generación del NO<sub>2</sub>, la velocidad de formación varía con el cuadrado de la concentración de NO. Durante las horas de luz solar, el NO de la atmósfera puede ser convertido cuantitativamente a NO<sub>2</sub> por medio de una serie de reacciones que involucran interacción con hidrocarburos y oxígeno.

Un efecto importante de los óxidos de nitrógeno, es la reducción de visibilidad en atmósferas contaminadas, debido a que el NO<sub>2</sub> absorbe energía luminosa del espectro visible y provoca efectos ópticos en el horizonte sobre objetos blancos, dándole apariencia de color amarillo pálido o café-rojizo.

En presencia de partículas y aerosoles, acentúa la reducción de visibilidad ocasionando el efecto llamado 'smog fotoquímico'. A continuación se dan las reacciones:

TABLA No. 4  
REACCIONES DE SMOG FOTOQUIMICO

NO <sub>2</sub> dióxido de nitrógeno	+	luz	→	NO óxido nítrico	+	O oxígeno atómico
O oxígeno molecular	+	O <sub>2</sub>	→	O <sub>3</sub> ozono		
O <sub>3</sub>	+	NO	→	NO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>
O hidrocarburo	+	HC	→	HCO <sub>2</sub> radical		
HCO <sub>2</sub> radical	+	O <sub>2</sub>	→	HCO <sub>3</sub>		
HCO <sub>2</sub>	+	HC	→	Aldehídos, cetonas, etc.		
HCO <sub>2</sub> radical	+	NO	→	HCO <sub>2</sub>	+	NO <sub>2</sub>
HCO <sub>2</sub>	+	O <sub>2</sub>	→	O <sub>3</sub>	+	HCO <sub>2</sub>
HCO <sub>x</sub> radical	+	NO <sub>2</sub>	→	CH <sub>3</sub> COONO <sub>2</sub> peroxiacilnitratos		

El uso de combustibles y los procesos industriales son la fuente principal de NO<sub>x</sub> en la atmósfera. Siendo estas últimas, fuentes puntuales localizadas. [3,4,5,12]

### 1.6.3 EFECTOS DE LOS OXIDOS DE NITROGENO

A diferencia de otros gases, el NO no es irritante a las concentraciones en las que se encuentran en la atmósfera urbana y no se considera que produzca efectos adversos en la salud.

Sin embargo el NO<sub>2</sub> a concentraciones altas, mayores a 100 ppm es tóxico y su efecto primario, se presenta en el tejido pulmonar, siendo letal para la mayoría de las especies y causante de la muerte en el 90 % de los problemas de edema pulmonar. [3,4,5,12,36-44]

Se observan efectos del NO<sub>x</sub> sobre tres clases de materiales: en fibras sintéticas textiles causa la decoloración, en metales provoca fallas de sistemas eléctricos y daña la vegetación.

### 1.7 HIDROCARBUROS

Criterio de evaluación de la calidad del aire a nivel satisfactorio: promedio en 24 horas de 3840  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (5.8 ppm) (norma promedio en EUA).

Los hidrocarburos son compuestos que contienen carbono-hidrógeno ó carbono-hidrógeno-oxígeno en estado gaseoso. Se pueden combinar en presencia de la luz solar. Los primeros son llamados hidrocarburos y los segundos se designan como hidrocarburos oxigenados, que incluyen alcoholes y los ácidos orgánicos.

Estas sustancias son introducidas en la atmósfera por la combustión incompleta de combustibles que contienen carbono: procesamiento, distribución y uso de compuestos del petróleo

como la gasolina y disolventes orgánicos, proceden también de incendios, reacciones químicas en la atmósfera y descomposición bacteriana orgánica en ausencia de oxígeno.

Los hidrocarburos son de interés debido a que son precursores del 'smog fotoquímico' además de ozono en reacciones con NO<sub>2</sub> y luz solar. Ver tabla No. 4.

Los hidrocarburos pueden ser cresol, fenol, benceno, estireno, etanol e hidrocarburos clorados, excepto el metanol el cual no da origen a reacciones fotoquímicas.

La oxidación fotoquímica de los hidrocarburos insaturados (olefinas) generan compuestos como formaldehído, acroleína, acetaldehído.

Sus efectos en la salud ocasionan trastornos en el sistema respiratorio y algunos de ellos causan cáncer. [3,4,5,12]

#### 1.8 PLOMO (Pb)

Criterio de evaluación de la calidad del aire a nivel satisfactorio: en tres meses, 1.5 µg/m<sup>3</sup>. (Norma promedio en EUA).

Metal pesado no ferroso presente en la atmósfera en forma de vapor, aerosol o polvo. En el aire el plomo es uno de los principales constituyentes de las partículas suspendidas. Su principal fuente de emisión son los automóviles, debido al uso de gasolinas que contienen compuestos de este metal, ya que promueven el incremento del número de octano.

Es importante destacar que la concentración de plomo en el aire disminuye notoriamente, como consecuencia de sucesivas reformulaciones de las gasolinas, en la cual se ha reglamentado la reducción del contenido de tetraetilo de plomo de valores superiores a los 3 ml/gal a menos de 1 ml/gal, en la actualidad. Además las gasolinas distribuidas en la ZMCM son consumidas únicamente por vehículos automotores. En 1990 se distribuyeron dos tipos de éstas, la denominada Nova Plus, de 81 octanos con un contenido promedio de 0.5 a 1 ml de tetraetilo de plomo por galón, y la Extra, de 92 octanos con bajo contenido de plomo. En ambas, se añadió Eter Metil Terbutílico (MTBE) al 5 %; un compuesto oxigenado que mejora la combustión, dada la deficiencia de oxígeno a la altura del Valle de México.

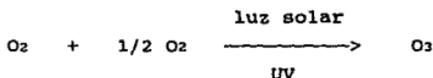
Su efecto en la salud proviene de la acumulación de este metal en los órganos, causando anemia, lesiones en los riñones y el sistema nervioso central (saturnismo).

De los contaminantes comunes entre los más tóxicos se encuentran el plomo y dentro de los menos tóxicos, el monóxido de carbono. Entre los hidrocarburos más tóxicos se encuentran el benceno y catalogados como de baja toxicidad los alcanos lineales (pentano, hexano, etc). [1-4,17-29] Cabe destacar que ninguno de los contaminantes mencionados deja de ser nocivo a la salud.

#### 1.9 OXIDANTES FOTOQUIMICOS Y SUS EFECTOS

Criterio de evaluación de la calidad del aire a niveles aceptables: promedio máximo en 24 horas  $5184 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (2.6 ppm).

Los oxidantes fotoquímicos resultan de una serie compleja de reacciones atmosféricas iniciadas por la luz solar. Los hidrocarburos reactivos y óxidos de nitrógeno presentes en la atmósfera, ante la exposición a la radiación ultravioleta (componente de la luz solar), producen la formación de nuevos compuestos oxidantes incluyendo el ozono (O<sub>3</sub>), formaldehído, hidroperóxidos orgánicos y peroxiacilnitratos (PAN). La transformación de los oxidantes es una función directa de la concentración, intensidad, duración de la radiación solar, así como de la temperatura. El ozono ha sido identificado como el componente más abundante entre los oxidantes observados en la atmósfera.



La relación entre precursores y oxidantes atmosféricos es menos directa y más difícil de cuantificar en el estudio de contaminantes primarios.

El ozono puede ser formado en la naturaleza por descargas eléctricas. En la estratósfera se forma por acción de la radiación solar y presenta concentraciones significativas a 20 Km de la atmósfera.

El ozono provoca irritación en los ojos y disminuye la visibilidad. En el tracto respiratorio, agrava las enfermedades respiratorias, incrementando la frecuencia de ciertos tipos de ataque de asma y produce alteraciones cardíacas, disminuye también el rendimiento de atletas y estudiantes. Deteriora el hule, textiles y pintura, en vegetales provoca lesiones en las hojas y limita el crecimiento. [3,4,5,12,27-35]

## CAPITULO 2

### FUENTES DE CONTAMINACION

## CAPITULO 2

### FUENTES DE CONTAMINACION

La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) está considerada como una de las áreas más pobladas del planeta, los 19.4 millones de habitantes que aquí se asientan, generan una gran actividad socioeconómica que requiere de grandes cantidades de energía para desarrollarla. [1,3]

Existen razones históricas, políticas y económicas, por las cuales la ZMCM es el centro urbano más importante del país, cuyo crecimiento ha sido extremadamente rápido en las últimas décadas, como pocas ciudades en el mundo.

Esta zona de 1,479 km<sup>2</sup>, aproximadamente el 0.075 % del territorio nacional, alberga a la cuarta parte de la población y ésta se incrementa con una tasa anual del 5 %, que representa casi el doble del resto del país. Esta población, genera el 30 % del Ingreso Per Capita Bruto (P.I.B.) nacional y consume alrededor del 20 % de la energía total del país; principalmente a través de la combustión de energéticos (petróleo, gas natural y carbón), los cuales se usan en una amplia gama de procesos de transporte industrial y de servicios.

La transformación inapropiada e incompleta de los energéticos genera el problema de la contaminación atmosférica, dado que en esta área se concentran alrededor de 35 mil establecimientos industriales, más de 3.5 millones de viviendas que requieren energía y circulan cerca de 2'800,000 vehículos automotores.

Estas condiciones en un área geográfica con las características del Valle de México, dan lugar como consecuencia natural, a concentraciones altas de contaminantes que se encuentran en la atmósfera de la ciudad.

La fuente generadora de emisiones contaminantes de mayor importancia es sin duda los combustibles. El mercado nacional de gasolinas se incrementó en el período de 1985 a 1989, a una tasa media de 5.6 % anual, pasando de 321 a 400 mil barriles diarios (MBD). No obstante, se prevee que a partir de 1992 y hasta el año 2010, la demanda crecerá a un ritmo promedio de 4.9 % anual, para alcanzar un consumo de 1,091 BPD para el año 2010. [3]

El consumo de gasolina en la ZMCM, representó en el pasado reciente del 25 al 30 % del total nacional. Para las siguientes décadas se estima que el crecimiento de la demanda será de una tasa anual ligeramente menor al 4 %, con lo cual se pasaría de un consumo de 100 a 217 MBD entre 1989 y el año 2010.

Casi la totalidad de las gasolinas distribuidas en la ZMCM son consumidas por vehículos automotores. En 1990 se distribuyeron dos tipos, la denominada Nova Plus de 81 octanos con un contenido promedio de 0.5 a 1 ml de tetraetilo de plomo por galón y la Extra, de 92 octanos con bajo contenido de plomo. En ambas se añadió Metil terbutil éter (MTBE) al 5 %; el cual es un compuesto oxigenado que mejora la combustión, debido a la altura del Valle de México, cuya deficiencia de oxígeno se estima en 23 % menor que la existente al nivel del mar.

A partir de septiembre de 1990 se sustituyó la gasolina Extra, por la denominada Magna Sin de 92 octanos (equivalente a 87 octanos de acuerdo al nuevo procedimiento internacional de evaluación) y tiene un contenido de plomo casi nulo,

inferior a 0.01 g/gal. Esta gasolina es indispensable para los automóviles a partir del modelo 1991 equipados con convertidor catalítico.

Por otra parte, el consumo nacional de diesel pasó entre 1985 y 1989 de 201 a 195 MBD, disminuyendo a una tasa media de 1 % anual.

Se estima que para el período 1992-2010 la demanda nacional se incrementará a una tasa promedio anual de 4.4 % para alcanzar un consumo de 482 MBD.

En el consumo total de diesel, la ZMCM ha tenido una participación promedio de 16 % (31 MBD). A futuro se prevee que el crecimiento será menor, de tal forma que el consumo será ligeramente inferior al histórico. [3,4]

El diesel es consumido principalmente por autobuses urbanos, camiones de carga y de pasajeros. Algunas industrias y establecimientos de servicio lo emplean en menor cantidad que el combustóleo. A partir de mayo de 1986, PEMEX ha distribuido en la ZMCM 23 mil BPD de diesel especial para consumo automotriz, con un contenido de azufre menor al 0.5 % en peso. El resto del diesel consumido posee un contenido promedio de 1 % de azufre.

Otro renglón importante es el combustóleo, cuyo consumo en el mercado interno creció a una tasa media de 5 % anual en los últimos años. El consumo en la ZMCM mostró un crecimiento anual negativo, ya que se ha ido sustituyendo por gas en las termoeléctricas, representando en la actualidad solamente el 7 % de la demanda nacional. Con base a las proyecciones efectuadas para el lapso 1990-2010 se anticipa un crecimiento sostenido del 5.5 % anual a nivel nacional. En este contexto, en ausencia de medidas de racionalización y uso eficiente, el crecimiento esperado en el consumo de la ZMCM será de 4.4 %

anual, con lo que se pasará de un consumo de 28.6 MBD en 1990 a cerca de 71 MBD en el año 2010.

El combustóleo es empleado principalmente en la industria, termoeléctricas y establecimientos de servicio. Es un combustible de baja calidad cuyo contenido de azufre es en promedio de 4.2 %, las emisiones producidas durante su combustión son muy agresivas al medio ambiente. Para reducir la emisión de óxidos de azufre, PEMEX ha producido a partir de noviembre de 1986 un combustóleo ligero especial, con un contenido máximo de 3 % de azufre en peso, para su distribución en la ZMCM.

En la actualidad se suministran 12 mil BPD de este combustible, que representa aproximadamente el 42 % del consumo total del Valle de México. [4]

La disponibilidad y el bajo costo del combustóleo son las razones fundamentales que conllevan al uso de este producto a pesar de su alto impacto ambiental. En contraposición, el gas natural y el gas LP tienen un precio bajo subsidiado, su combustión es más benigna para la calidad del aire; sin embargo existe poca disponibilidad y su distribución es limitada.

La opinión pública ha sugerido convertir todos los procesos de combustión al uso de gas. Aunque en principio la sustitución de diesel por gas, abatiría la emisión de partículas y dióxido de azufre, ello no es del todo recomendable por varias razones: Primero, el nivel de óxidos de nitrógeno, principales precursores del ozono (único contaminante que continuamente rebasa la norma en la ciudad), se elevaría drásticamente exponiendo a la ciudadanía a altos niveles de toxicidad. Por ello la sustitución se ha realizado únicamente en procesos que cuentan con quemadores de alta eficiencia. Segundo, la construcción de la infraestructura

necesaria (gasoductos y estaciones de bombeo con sistemas adecuados de control) provocaría un caos urbano prolongado, al abrir avenidas para su introducción. Tercero, no existe suficiente disponibilidad nacional, ni la infraestructura para su conducción en caso de ser importado. Cuarto, dada la necesidad de su delicado manejo por su explosividad, volúmenes superiores de gas acrecentarían significativamente el nivel de riesgo para la población. [1,4]

Con este antecedente mencionado, el uso de gas en la Ciudad debe ser priorizado cuidadosamente para generar el mayor beneficio ambiental, con el menor riesgo.

En el presente trabajo se consideran tres tipos de fuentes generadoras de contaminantes: fuentes fijas o estacionarias, fuentes móviles y fuentes naturales. [1]

## 2.1 FUENTES FIJAS

Las denominadas fuentes fijas, son todas aquellas instalaciones establecidas en un lugar específico, que tienen como finalidad desarrollar operaciones o procesos industriales, comerciales y actividades de servicios, que generan emisiones contaminantes a la atmósfera. [68]

Las fuentes fijas se clasifican por su origen en tres grupos: 1) Procesos de combustión, 2) Procesos industriales y 3) Actividades diversas.

### 2.1.1. PROCESOS DE COMBUSTION

La cuantificación de emisiones de procesos de combustión fueron estimadas en base a los consumos anuales de combustibles y utilizando los factores de emisión publicados por Environmental Protection Agency de E.U. (US-EPA) en 1990.

Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla No. 5 e incluyen cinco tipos de combustibles: combustóleo, diesel para consumo industrial, kerosina, gas natural y gas L.P.

El combustóleo contribuye con el 91.6 % de las emisiones de dióxido de azufre y representa el 76.8 % de las emisiones totales a la atmósfera. Siendo SOx y NOx los tipos de emisión más significativos. En procesos de combustión cabe aclarar que tanto el azufre como el nitrógeno de los combustibles mexicanos, tienen especificaciones relativamente altas comparativamente con otros países.

T A B L A No. 5  
EMISIONES POR COMBUSTION (TON-ANUAL)

TIPO DE COMBUSTIBLE	CONSUMO/ANUAL X 10 <sup>6</sup>	CO	HC	NOx	PT	SO
COMBUSTOLEO, LTS	1534.920	967	148	15,576	8,257	118,174
DIESEL, LTS	274.603	173	33	770	69	9,487
KEROSINA, KG	60.000	15	24	140	19	1,029
GAS NATURAL, M3	2,186.029	615	121	6,674	277	21
GAS L.P., LTS	1,450.000	348	116	2,175	333	3
TOTAL		2,118	478	25,335	8,955	128,714

Como se aprecia, las emisiones generadas por combustóleo en procesos de combustión, se estima que provienen de la industria grande y mediana, así como de servicios (clubes, hoteles, baños públicos, etc).

Del mismo modo y como consecuencia de procesos de combustión, se observa que las emisiones de monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno mencionadas en la tabla No. 5 representan una fuente importante ya que equivalen al 21.3 %

de la masa contaminante proveniente de este grupo de fuentes estacionarias.

El consumo de gas natural corresponde a la industria mayor, el diesel a la industria menor, en tanto que la kerosina y el gas natural al consumo doméstico. [1]

### 2.1.2 PROCESOS INDUSTRIALES

En el caso de los procesos industriales, las emisiones se clasifican por su procedencia en : a).-Producción de minerales no metálicos, b).- Industria Siderúrgica, c).- Producción de materiales, d).- Industria Química y Petroquímica, e).- Refinación de hidrocarburos, y f).- Producción de papel.

En la ciudad de México hay más de 30 mil establecimientos, de los cuales alrededor de 4 mil contribuyen significativamente a la emisión de contaminantes, por las características de procesos de transformación y combustión que emplean, así como por su tamaño, destacan las siguientes ramas: industria química (incluyendo pinturas y disolventes), fundición de hierro y acero, textil, minerales no metálicos, hulera, papelera, alimenticia, vidriera, plásticos, metal mecánica, grasas y aceites, asfalto, y finalmente la cementera.

La industria química y metalúrgica son particularmente agresivas al medio, y lo son más cuando sus procesos están tecnológicamente atrasados y no poseen equipos de control de emisiones. En general, la obsolescencia y poco control de los procesos de combustión, el empleo de combustibles con alto contenido de azufre y el uso de disolventes, causan las emisiones de contaminantes a la atmósfera.

En cuanto a la cobertura de equipos de control de emisiones en la industria, inspecciones realizadas señalan que su uso es limitado y deficiente. En la mayoría de los casos las industrias que poseen dispositivos de control para captura de polvos son instalados principalmente para evitar pérdidas.

Por otra parte las industrias que no persiguen este fin cuentan con equipo cuya operación y mantenimiento es deficiente respecto al diseño original. El control de gases de combustión en calderas de capacidad media y alta es inexistente, requiriendo para su correcta operación instrumentación y equipos de control adecuados así como capacitación técnica a operarios.

El control de emisiones en operaciones que emplean disolventes, de diferentes grados de reactividad fotoquímica, es inexistente y las mismas técnicas de aplicación y uso de estas sustancias propician su desperdicio y consumo excesivo.  
[1.4]

Los establecimientos de servicios que operan en la ZMCM se estiman en doce mil, que poseen procesos de combustión e incineración, emplean distintos combustibles dependiendo del tamaño y tipo de calderas. Los baños públicos, panificadoras, hoteles, deportivos y hospitales utilizan combustóleo preferentemente.

Algunos hoteles consumen diesel, las tintorerías utilizan petróleo diáfano, y los expendios de alimentos consumen gas LP.

La infraestructura de combustión actualmente instalada en los establecimientos comerciales y de servicios es en su mayor parte obsoleta, presentando un deterioro avanzado. La alternativa para mejorar su operación incluye los siguientes aspectos: incrementar la eficiencia de combustión regulando la

relación aire/combustible, mayor control en la temperatura de combustión, uso de quemadores de alta eficiencia, capacitación de fogoneros y mejorar la calidad de combustibles.

Otro renglón de importancia es la generación de energía eléctrica, las centrales termoeléctricas Jorge Luque y Valle de México producen en conjunto más del 9 % del total de los contaminantes emitidos por las industrias y establecimientos comerciales y de servicios. Sus emisiones de dióxido de azufre han disminuido en un 80 % con la sustitución de combustóleo por gas natural. No obstante, las emisiones de NOx siguen siendo importantes porque éstas se generan en todo proceso de combustión.

Para calcular las emisiones de origen industrial se hicieron consideraciones y aproximaciones destacando las siguientes: a) sólo se incluyen las industrias mayores que se asientan en el Valle de México, b) se estimaron las producciones anuales de los diversos rubros industriales, c) la eficiencia de control para los diferentes giros industriales considerando los siguientes: 1) Producción de minerales no metálicos, 90 % para partículas. 2) Industria siderúrgica, 95 % para partículas. 3) Producción de materiales no ferrosos, 95 % para partículas y 90 % para dióxido de carbono. 4) Refinación del petróleo, 95 % para monóxido de carbono y 50 % para hidrocarburos. Los valores considerados se establecieron con base al conocimiento de los programas de control de los diversos sectores industriales. [1]

Los procesos de producción de minerales no metálicos contribuyen con el 47 % de las emisiones globales y el contaminante más significativo son las partículas emitidas puesto que representan el 68.6 % de la contaminación originada por estos procesos y el 32.3 % del total de partículas que emite la industria.

Es evidente que los procesos industriales emiten una gran cantidad de partículas y dióxido de azufre, ya que las 66 mil ton/anuales que se desprenden equivalen al 57.8 % de las emisiones globales de este sector.

Los hidrocarburos representan una parte importante, ya que generan el 18.6 % de los contaminantes producidos por la industria.

La refinación del petróleo sigue en importancia ya que emite en forma global 40,891 ton/anuales, es decir, el 35.7 % de las emisiones de las industrias y responsable del 90 % de los hidrocarburos que se emiten a la atmósfera.

### 2.1.3 ACTIVIDADES DIVERSAS

Las emisiones procedentes de otras fuentes estacionarias se estimaron con base en: manejo de combustible, uso de pinturas, movimiento ferroviario, tráfico aéreo y quema de basura.

**Manejo de combustibles.** Se consideran las emisiones por evaporación de hidrocarburos almacenados en las tres terminales de distribución de PEMEX existentes en el Valle de México (Azcapotzalco, Tarango y Añil) y del manejo en todas las estaciones de servicio establecidas en la zona. Los factores de emisión empleados (US-EPA) para esta fuente se adecuaron a la presión atmosférica de la Ciudad de México.

**Uso de pinturas.** Se consideran las ventas anuales de pinturas, lacas y barnices, así como el contenido promedio de disolventes, para cada caso, con esta información se estimó la evaporación total anual de disolventes procedentes de este rubro.

**Emisiones del tráfico aéreo.** Se consideró el número de vuelos promedio de acuerdo a las estadísticas de operación aérea, aplicando los factores de emisión (US-EPA).

**Quema de Basura.** Estas emisiones se evaluaron considerando que la población genera un promedio diario de 750 g/persona al día y el 5 % de la basura expuesta a cielo abierto se quema, intencional y/o accidentalmente.

**Movimiento Ferroviario.** En base a estadísticas de consumo anual promedio de 239,554 litros de diesel en la ZMCM, (información directa y aplicando los factores de emisión de la EPA se obtuvieron los resultados correspondientes. La tabla No. 6 resume los resultados calculados para las emisiones de las actividades anteriores.

**T A B L A No. 6**  
**EMISIONES POR OTRAS ACTIVIDADES**

ACTIVIDAD TON/ANUAL	CO	HC	NOX	PT	SO	TOTAL
MANEJO DE OMBUSTIBLES	0	44,003	0	0	0	44,003
USO PINTURAS	0	37,082	0	0	0	37,082
AEROPUERTO	4,901	1,657	2,506	116	233	9,413
QUEMA BASURA	8,622	4,434	616	1,642	103	15,417
FERROCARRILES	383	465	1,305	72	163	2,388
<b>TOTAL</b>	<b>13,906</b>	<b>87,641</b>	<b>4,427</b>	<b>1,830</b>	<b>499</b>	<b>108,303</b>

De las 108,303 toneladas anuales casi el 75 % son de hidrocarburos evaporados a la atmósfera, básicamente proceden del manejo de combustibles y del uso de pinturas.

## 2.2 FUENTES MOVILES

La extensión del área urbana y la intensa vida económica y social de la Ciudad, obliga a sus pobladores a transportarse grandes distancias para efectuar sus actividades cotidianas. Se estima que diariamente se realizan 29.5 millones de viajes, los cuales se hacen en 2 millones 372 mil autos privados, 57 mil taxis, 69 mil combis y microbuses, 10 mil 500 autobuses urbanos, 8 líneas del metro con 2,205 vagones, una línea de tren ligero y 450 trolebuses. [4]

Además, se estima que circulan en la ZMCM cerca de 196 mil camiones a gasolina distribuidores de mercancía y 60 mil camiones a diesel que mueven carga y pasajeros de rutas foráneas.

Entre estos medios de transporte el taxi y el auto privado emiten mayor carga contaminante por pasajero-kilómetro transportado.

Las emisiones vehiculares representan el 76 % del total de contaminantes emitidos a la atmósfera de la Ciudad de México. Los autos particulares emiten más de la mitad de los contaminantes de origen vehicular y al emplear gasolina generan además óxidos de plomo, de azufre y partículas. [1]

Por otra parte, los taxis, combis y minibuses emiten en conjunto el 24 % de las emisiones vehiculares, representando el grupo de transporte colectivo con mayor aportación contaminante por cada viaje realizado. A fines de 1990, Ruta 100 emitió menos del 1 % de los contaminantes originados por el transporte.

Los camiones de carga a gasolina emiten más del 26 % de los contaminantes de origen vehicular. Los camiones de carga a diesel registrados en la ciudad representan alrededor del 2 % de la contaminación emitida por vehículos automotores. Sin embargo su contribución en dióxido de azufre y partículas es muy elevada. Esta cifra no incluye los vehículos a diesel que entran con registro federal de autotransporte de carga y de pasajeros. [4]

### 2.3 FUENTES NATURALES

Las fuentes naturales de contaminación de la ZMCM, siempre han representado un problema en virtud de la cantidad de partículas provenientes de zonas deforestadas, lagos desecados y áreas de receso agrícola. Para este estudio se incluyeron las emisiones provenientes de incendios forestales, actividades agrícolas y de erosión eólica.

Para las emisiones provenientes de incendios forestales, se estimó que un 5% del área forestal de la ZMCM sufre incendios según información de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos (SARH). De la misma fuente se determinó que las quemas agrícolas que se efectúan dos ciclos al año y corresponden a una base de área cultivable de 86,000 Ha. Finalmente, para determinar las emisiones por erosión eólica se utilizó la información de SARH y SEDUE, habiendo determinado un área susceptible de erosión de 40,000 Ha.

## 2.4 INVENTARIO DE EMISIONES POR ACTIVIDAD Y SECTOR

Como se ha dicho, la contaminación del aire es algo inherente al desarrollo y funcionamiento de la Ciudad. Por tanto, para comprender la estructura del problema, en términos de contribución relativa de cada proceso urbano a las emisiones totales, es indispensable plantear un Inventario de Emisiones. Esto permite identificar responsabilidades y prioridades, como fundamento para un programa efectivo. (Tablas 7 y 8). [1,4]

TABLA No. 7

INVENTARIO DE EMISIONES 1992 (TONELADA/ANUAL)

FUENTES FIJAS	SECTOR	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HC	CO	PST	TOTAL
PEMEX TERMOELEC.	ENERG.	14781 58247	3233 6613	31730 113	52645 560	1154 3545	103543 69078
INDUSTRIA E. MERCANT.	INDUS. Y SER.	65732 22060	28883 3988	39981 121	15816 466	10242 2469	160654 29104
<b>FUENES MOVILES</b>							
AUTOS PRIV.	TRANSP.	3557	41976	141059	1328133	4398	1519123
TAXIS		806	9518	31986	301182	997	344469
COMBIS Y MINIB.		856	10059	42748	404471	1062	459196
R-100		5224	8058	2439	6260	240	22221
AUTOB.EDOMEX		13062	18262	5298	12612	601	49835
GASOLINA		955	16994	67864	779585	1186	866584
DIESEL		20063	26126	7293	16515	923	70920
AVIONES, ETC.		251	2698	1693	5040	142	9824
<b>FUENTES NATURALES</b>							
EROSION	DEG. ECOLOG.	0	0	0	0	419439	419439
INCENDIOS Y OTROS PROC.		131	931	199776	27362	4201	232401 4356391
<b>TOTALES</b>		205725	177339	572101	3E+06	450599	100

TABLA No. 8

INVENTARIO DE EMISIONES 1992 (TONELADA/ANUAL)

FUENTES FIJAS	SECTOR	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	HC	CO	PST	TOTAL
PEMEX	ENERG.	7.2	1.8	5.5	1.8	0.3	2.4
TERMOELEC.		28.3	3.7	0.0	0.0	0.8	1.6
INDUSTRIA	INDUS. Y SER.	32.0	16.3	7.0	0.5	2.3	3.7
E. MERCANT.		10.7	2.2	0.0	0.0	0.5	0.7
<b>FUENTES MOVILES</b>							
AUTOS PRIV.	TRANSP.	1.7	23.7	24.7	45.0	1.0	34.9
TAXIS		0.4	5.4	5.6	10.2	0.2	7.9
COMBIS Y MINIB.		0.4	5.7	7.5	13.7	0.2	10.5
R-100		2.5	4.5	0.4	0.2	0.1	0.5
AUTOB.EDOMEX		6.3	10.3	0.9	0.4	0.1	1.1
GASOLINA		0.5	9.6	11.9	26.4	0.3	19.9
DIESEL		9.8	14.7	1.3	0.6	0.2	1.6
AVIONES, ETC.		0.1	1.5	0.3	0.2	0.0	0.2
<b>FUENTES NATURALES</b>							
EROSION	DEG. ECOLOG.	0.0	0.0	0.0	0.0	93.1	9.6
INCENDIOS Y		0.1	0.5	34.9	0.9	0.9	5.3
OTROS PROC.		0.1	0.5	34.9	0.9	100.0	100.0
<b>TOTALES</b>		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

\*PORCENTAJES DE LA TABLA No.7

## CAPITULO 3

### CONTAMINANTES EN FUENTES FIJAS

## CAPITULO 3

### CONTAMINANTES EN FUENTES FIJAS

La revisión del inventario de emisiones del capítulo anterior, señala como contribuyente de mayor importancia en fuentes fijas a los compuestos de óxidos de nitrógeno (NOx), debido a que representan el 55 % del total en fuentes fijas, de las cuales el 93 % son producidas por la combustión del petróleo y el 7 % por procesos industriales de no-combustión, aunque estas últimas contribuyen con una fracción muy pequeña se debe tener un mayor control debido a su alta concentración en lugares densamente poblados [64]. Estas emisiones juegan un papel importante en reacciones fotoquímicas que producen "ozono" y "smog", contribuyendo además a la formación de la "lluvia ácida". [62,63]

En el capítulo 1 se mencionaron algunos aspectos de interés en la formación del NOx, así como sus efectos en la salud, por lo que en esta parte, sólo se darán algunas características que servirán de apoyo para el conocimiento de la fuente que lo genera.

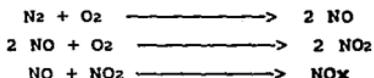
#### 3.1 TIPOS DE NOX

Los óxidos de nitrógeno formados en procesos de combustión se deben indiferentemente a la fijación térmica del nitrógeno atmosférico en el aire, que conducen al "NOx Térmico"; o a la conversión química del nitrógeno de los combustibles, conocido como "NOx del Combustible". La combustión del gas natural, produce principalmente emisiones de NOx, resultantes de la fijación térmica.

Por otra parte el quemado de aceite residual, aceite crudo y carbón generan NOx atribuido al combustible, el cual puede ser significativo y bajo ciertas condiciones de operación, predominante. [64]

### 3.2 NOX TERMICO

La fijación en el aire de una fracción pequeña del nitrógeno molecular durante la combustión, da como resultado la formación de "NOx Térmico". La relación de formación de "NOx Térmico" depende principalmente de altas temperaturas. Es generalmente aceptada la formación de "NOx Térmico" a temperaturas mayores de 1760 °C en presencia de exceso de aire. A estas temperaturas, el oxígeno molecular O<sub>2</sub>, se disocia en átomos de oxígeno, los cuales son muy reactivos y atacan a moléculas de N<sub>2</sub> para formar NOx



### 3.3 NOX DEL COMBUSTIBLE

El nitrógeno, unido o ligado al combustible como fuente de NOx de combustión, se reconoció recientemente [65]. Sin embargo la contribución relativa de cada uno de ellos del total no se ha establecido [66,67]. Estudios recientes [68], indican que el "NOx del Combustible" se estima sobre el 50 % del total de la producción de NOx para aceite residual quemado y aproximadamente el 80 % del total para carbón quemado. La generación de NOx por quemado de combustible, varía dependiendo de los tipos químicos de nitrógeno presentes.

Los estudios desarrollados en la búsqueda de soluciones para la reducción de NOx emitido a la atmósfera se podrían agrupar en dos sectores principales: por una parte, la gran cantidad de esfuerzos en ingeniería dirigidos en especial al ahorro de energía [63] mediante la optimización de equipo para la combustión en fuentes fijas (diseños de cámaras de combustión, quemadores, controladores de flujo, etc.) y por otra, la investigación para obtener dispositivos capaces de reducir el NOx, producido durante la combustión. Este último, ha tenido desarrollos significativos en el área de catalizadores reductores de emisiones NOx y SOx.

### 3.4 TECNICAS DE CONTROL DE NOX EN FUENTES FIJAS.

Las principales técnicas de control de NOx que operan en fuentes fijas son: supresión directa de NOx en los procesos y/o a través de separación física y/o química de los gases del cañón de la chimenea. En la década pasada se establecieron alternativas para el control de emisiones de NOx, agrupándose en: i) modificaciones a los métodos o especificaciones de combustión, ii) tratamiento de corrientes gaseosas. Bajo este esquema, las medidas que han seguido países como EUA y Japón, presentan alternativas a considerar para este problema en México: la dirección que ha tomado EUA en años recientes, ha sido mediante la implantación de controles de combustión para combatir las emisiones de NOx, por otra parte, Japón desarrolla y comercializa sistemas para el tratamiento de gas de chimeneas Flue Gas Treatment (FGT) debido, a que poseen especificaciones más estrictas sobre NOx; considerando estas tendencias, la Tabla No. 9 presenta los métodos y procesos para el control de las emisiones de NOx, reportados en la bibliografía [62,63,64,66,68]

Tabla No. 9  
METODOS DE CONTROL DE NOx EN FUENTES FIJAS

REDUCCION DEL NOx DURANTE SU FORMACION	REDUCCION DE NOx DEL GAS DE CHIMENEA
<p><b>Modificaciones en combustión:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Control de la relación: aire/hidrocarburo</li> <li>- Recirculación de la corriente gaseosa en chimeneas</li> <li>- Control de la combustión</li> <li>- Disminución de quemadores de NOx.</li> <li>- Combustión Catalítica</li> <li>- Uso de combustibles con bajo nitrógeno:</li> <li>- Cambio de combustible</li> <li>- Remoción del nitrógeno del combustible</li> </ul>	<p><b>Procesos secos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Reducción Catalítica Selectiva * (SCR)</li> <li>-Reducción No Catalítica Selectiva ** (SNR)</li> <li>-Reducción Catalítica No Selectiva *** (NCR)</li> </ul> <p><b>Procesos húmedos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>-Oxidación-Absorción</li> <li>-Oxidación-Reducción</li> <li>-Absorción-Reducción</li> </ul>

- \* Selective Catalytic Reduction (SCR)
- \*\* Selective Non-catalytic Reduction (SNR)
- \*\*\* Non-selective Catalytic Reduction (NCR)

En este trabajo no se detendrá en el análisis de la ingeniería de las técnicas de reducción de NOx durante su formación, ya que involucra detalles de control en cámaras de combustión, así como regulaciones en las normas de calidad de combustibles que salen del área de interés de este trabajo. En cambio, la parte de reducción de NOx del gas de chimenea, conduce al tema que se desea abordar como parte central del presente trabajo.

### 3.5 PROCESOS PARA EL TRATAMIENTO DEL GAS DE CHIMENEAS

La mayor parte de los procesos para el Flue Gas treatment (FGT) emplean la descomposición catalítica o descomposición homogénea, que requiere de temperaturas elevadas (315-982 °C), lo que implica colocar los catalizadores dentro de la caldera o en precalentadores de aire.

Los procesos para el tratamiento del gas de chimeneas se clasifican [65] en dos grupos: a) Procesos secos, y b) Procesos húmedos. Los dos procesos reducen NOx además de SOx.

Los procesos secos se llevan a cabo por descomposición catalítica o por adsorción, mientras que los procesos húmedos normalmente emplean la absorción.

a) Procesos secos.- para reducción de NOx y NOx/SOx [69-71] son: Reducción Catalítica Selectiva (SCR), Reducción No Catalítica Selectiva (SNR), y Reducción Catalítica No Selectiva (NCR), estos tres procesos se llevan a cabo en presencia de NH<sub>3</sub>. Siendo el mayor desarrollo en procesos secos, el de Reducción Catalítica Selectiva (SCR); debido a los bajos costos y simplicidad, comparativamente con los procesos húmedos. [72]

b) Procesos húmedos.- estos procesos reducen NOx además

de SOx [69-71] y son: Oxidación - Absorción, Oxidación - Reducción, Absorción - Reducción.

### 3.5.1 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS SECOS

Los procesos secos presentan sobre los húmedos, las ventajas siguientes: 1). Bajas inversiones de capital, 2). Bajo requerimiento de equipo, 3). Alta eficiencia en la remoción de NOx y 4). No se generan desechos. Como contra parte, tienen también ciertas desventajas: i). Alta sensibilidad en la entrada de niveles altos de material particulado, ii). Requerimiento de NH<sub>3</sub> de alguna fuente de energía (gas natural o métodos de gasificación de carbón). iii). Posibles emisiones de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub>, iv). Temperatura de reacción del orden de (350-400°C), por lo que se requiere de precalentadores de la corriente gaseosa.

### 3.5.2 VENTAJAS Y DESVENTAJAS DE LOS PROCESOS HUMEDOS

Los procesos húmedos presentan sobre los secos las ventajas siguientes: 1). Reducción simultánea de SOx/NOx, 2). Relativa insensibilidad a material particulado y 3). Alta eficiencia en la reducción de SOx hasta en un 95 %. Como desventajas tenemos: 1). Altos costos debido a la insolubilidad del NO<sub>2</sub> en soluciones acuosas, 2). Formación de nitratos y otros contaminantes del agua, 3). Requerimientos de equipo suplementario, con lo cual también se elevan los costos y 4). Reducción de NOx menor a 90 %.

Debido a las desventajas que presentan los procesos húmedos sobre los secos este trabajo se enfocará en la descripción de los últimos, ya que aunque estos tienen desventajas, estas pueden evitarse durante el proceso.

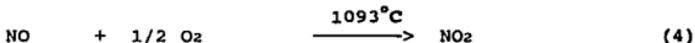
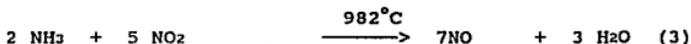
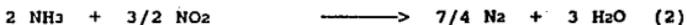
### 3.6 PROCESOS SECOS

En estos procesos se hace referencia a selectividad como favorecimiento hacia la reacción preferencial que lleva a cabo el agente reductor con NOx en lugar del O<sub>2</sub> u otros oxidantes presentes en la corriente gaseosa.

#### 3.6.1 REDUCCION NO CATALITICA SELECTIVA (SNR)

Este proceso reductor de NOx, requiere temperaturas del orden de 900-1000°C, para llevar a cabo la reacción, siendo necesaria la inyección directa de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en la parte superior de la caldera o calentador. [64,69,72]

Las reacciones efectuadas en este proceso son las siguientes:



La alimentación de amoníaco debe realizarse en un rango de temperatura de 900-975°C, a una relación de NH<sub>3</sub>/NOx de 1.5/1.0 - 2.0/1.0, siendo la eficiencia de este proceso en la reducción de NOx de 50-70%.

Teniendo como ventaja bajo costo de instalación, no se generan productos secundarios que provocan taponamiento en el equipo y no hay emisiones de SO<sub>3</sub>.

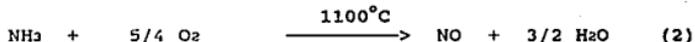
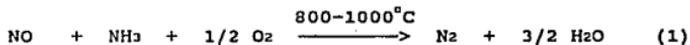
### 3.6.2 REDUCCION CATALITICA NO SELECTIVA (NCR)

En los procesos NCR, el agente reductor puede ser; amoniaco (NH<sub>3</sub>), hidrógeno (H<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO) e hidrocarburos (CH<sub>4</sub>).

El agente reductor reacciona con O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> y NOx para reducirlos a especies no contaminates.

La inyección de amoniaco como agente reductor reduce el NO a N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O en presencia de O<sub>2</sub>.

Las reacciones importantes son las siguientes:  
[62,73,74]



En el proceso NCR un gran número de catalizadores utilizados promueven la formación de ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) y sulfuro de carbonilo (COS), los cuales son altamente tóxicos.

Por lo que es necesario hacer un análisis cuidadoso al elegir un proceso de estos.

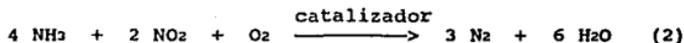
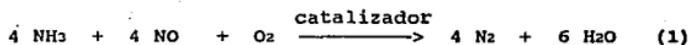
### 3.7 REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (SCR)

En 1977 se encontraban registrados 46 procesos diferentes para la reducción de NOx, en varios estados de desarrollo. Entre ellos 26 procesos secos, de los cuales 24 estan basados en métodos SCR y usan amoniaco como reductor. Estos procesos requieren de varias etapas para su desarrollo además de considerar variables como: temperatura de reacción, espacio velocidad y una relación de NH<sub>3</sub>/NOx eficiente. [64-68]

De los métodos mencionados el más empleado es el denominado Reducción Catalítica Selectiva. [75,76] Cuando se utilizan agentes reductores no selectivos, tales como hidrógeno [77,78,79], monóxido de carbono o hidrocarburos [80,81,82], estos reaccionan preferentemente con el oxígeno presente en el gas de chimenea, ocasionando un alto consumo de reductor y un aumento considerable en la temperatura del reactor. El amoníaco sin embargo, actúa selectivamente sobre los óxidos de nitrógeno sin consumir oxígeno en gran exceso, lo cual supone un considerable ahorro económico.

Teniendo la ventaja de ofrecer la máxima remoción de NOx, ya que reduce emisiones de 80-90 % con una concentración de amoníaco residual, menor a 20 ppm. [71-83,84,85]

Los procesos SCR de NOx en presencia de NH<sub>3</sub> es la principal tecnología utilizada en Japón, para el tratamiento del gas de chimenea. Las reacciones que se llevan a cabo se expresan:

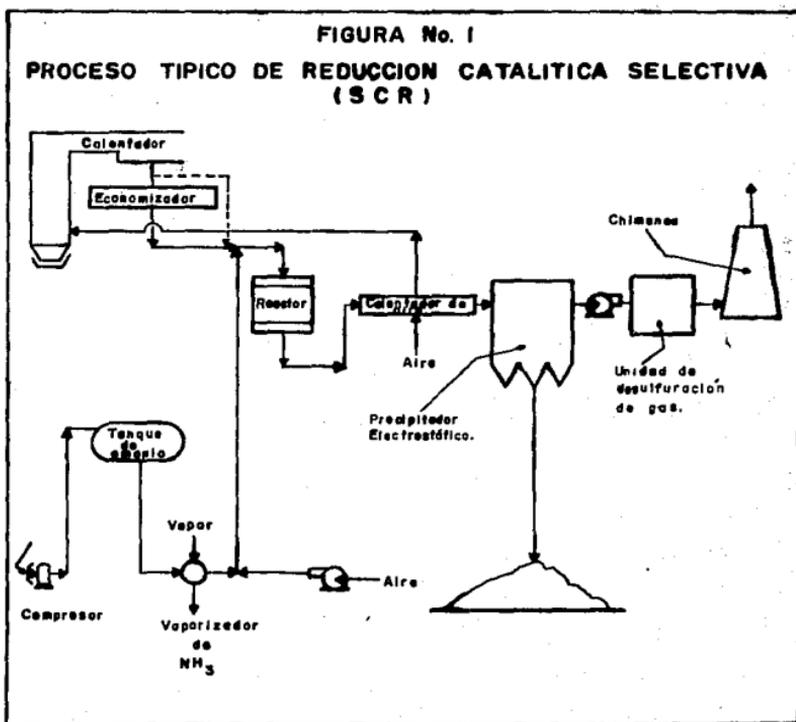


La reacción (1) es predominante, la mayor parte de los gases de la chimenea contienen del 90-95 % de óxidos de nitrógeno (NO).

Por lo tanto en teoría, la cantidad estequiométrica de NH<sub>3</sub> es suficiente para reducir el NOx a nitrógeno molecular (N<sub>2</sub>) y vapor de agua. En la práctica la relación molar de NH<sub>3</sub>:NO<sub>2</sub> es de 1:1 típicamente.

Los procesos SCR constan básicamente de un reactor, catalizador y un sistema de almacenamiento para la inyección de  $NH_3$  [86].

Los factores que afectan el funcionamiento de la Reducción Catalítica Selectiva son: sistemas de combustión, características del combustible, tipo de catalizador, composición del catalizador, actividad catalítica, selectividad, configuración del reactor, temperatura  $180-250^{\circ}C$  dependiendo del tipo de catalizador, espacio velocidad, etc. [69,71,72] La figura No.1 muestra un proceso típico SCR.



Las ventajas del sistema se resumen en: mayor rendimiento en la eliminación de los óxidos de nitrógeno: 95% molar, bajas temperaturas de operación, mínima eliminación de amoniaco en salida. No requiere suministro energía y bajo costo de instalación [87].

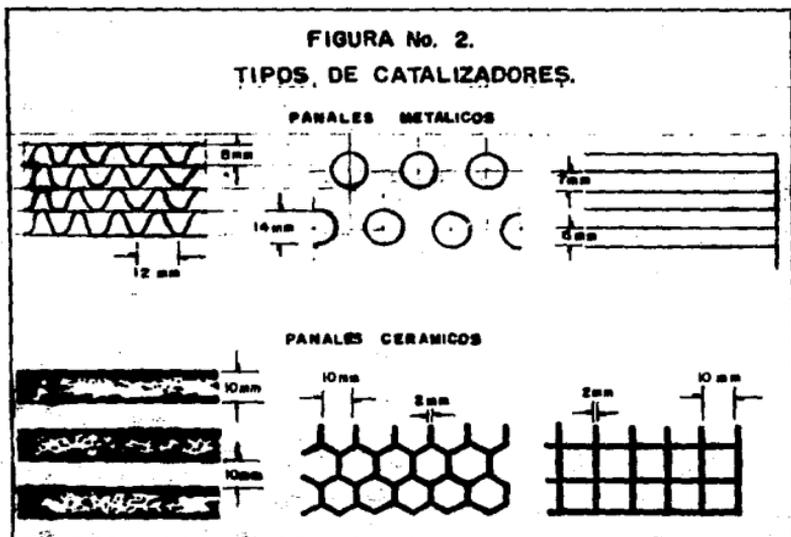
Siendo este proceso el que mayores ventajas ofrece, se propone en este trabajo un catalizador para este proceso por lo que a continuación se analizarán las características de estos catalizadores.

### 3.8 CATALIZADORES EN PROCESOS CATALITICOS PARA REDUCCION DE NOx

Los catalizadores de procesos secos catalíticos están basados en metales de los grupos IB, IIB, VB, VIB, VIIB, VIII, principalmente: Fe, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, o Ba soportados en alúmina, dióxido de titanio o dióxido de silicio. No obstante, muchos de estos catalizadores son envenenados por el SOx presente en el gas de chimenea. Los más estables y extensamente usados contienen compuestos de vanadio (V) o dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). [69].

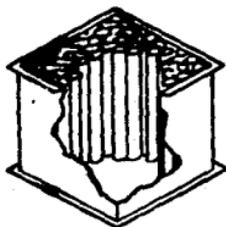
Es de interés mencionar que en los procesos SCR se pueden utilizar como componentes activos, zeolitas sintéticas y naturales ya que poseen alta actividad. El estudio de mordenita ácida [88-89] demuestra una excelente actividad en procesos SCR para reducción de NOx presente en grandes concentraciones como residuo del gas en plantas de NH<sub>3</sub> así como de otros procesos químicos.

Los catalizadores utilizados en reactores para fuentes fijas se muestran en la figura No. 2.

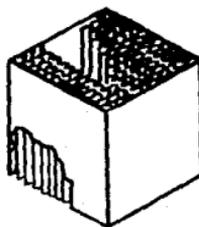


Los catalizadores pueden ser: masicos o soportados; para este último caso se emplea un material que puede ser activo o inerte como soporte, el cual es impregnado en la superficie con un metal que le confiere las propiedades activas al catalizador. Los catalizadores soportados son manufacturados normalmente en celdas unitarias de aproximadamente  $1\text{m}^3$ , cuya configuración es de tipo como se aprecia en la fig. No. 3.

**FIGURA No 3**  
**TIPOS DE CATALIZADOR MONOLITICO.**

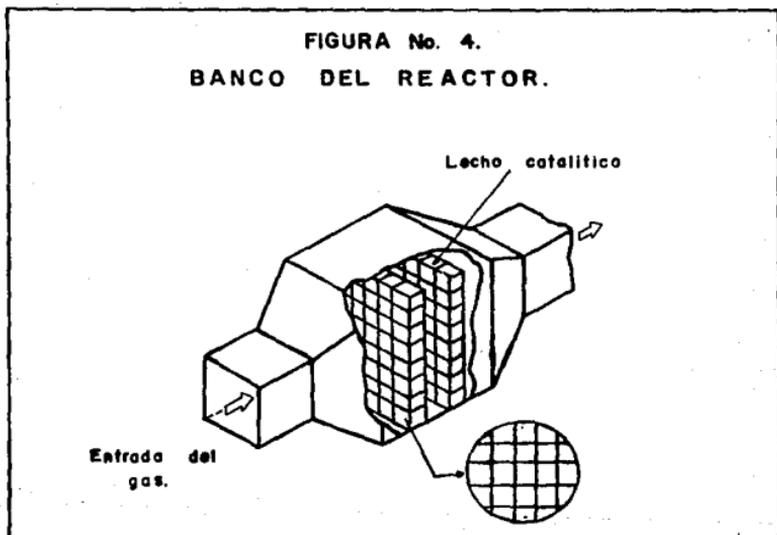


**Configuración tubular.**



**Configuración panel  
metálico.**

Las catalizadores son apilados en el banco del reactor como se observa en la fig.No. 4



Un catalizador ideal debe tener como características: alta actividad, operar en rangos de temperatura altos, resistencia al envenenamiento, larga vida útil, requerir de mínima cantidad de agente reductor y ser económicamente competitivo.

### 3.9 CATALIZADORES PARA PROCESOS DE REDUCCION CATALITICA SELECTIVA (SCR)

Los catalizadores desarrollados para disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno en procesos de REDUCCION CATALITICA SELECTIVA son numerosos y variados. La clasificación de este tipo de catalizadores comprende básicamente ocho grupos, clasificados con base en el tipo de metal o agente activo empleado: (1) metales nobles como son Pt-Rh, Pt-Pd soportados en  $Al_2O_3$  ó  $SiO_2-Al_2O_3$ ; (2)  $CuO$  y sales de  $Cu$  en  $Al_2O_3$ ; (3)  $Fe_2O_3$  y mezclas de  $Fe_2O_3$  con otros óxidos soportados y no soportados en  $Al_2O_3$  ó  $Al_2O_3-SiO_2$ ; (4) catalizadores conteniendo  $V_2O_5$ ; (5) catalizadores conteniendo  $CeO_2$ ; (6) óxidos de metal base soportados en óxido de titanio; (7) base metal en carbón activado; (8) zeolitas. La tabla No. 10 muestra los diferentes grupos de catalizadores.

A continuación se expone el comportamiento de los catalizadores SCR, así como las ventajas y desventajas que ofrecen.

#### GRUPO 1

#### CATALIZADORES (SCR) CON METAL NOBLE COMO FASE ACTIVA

Los catalizadores de Pt en  $Al_2O_3$  presentan un máximo de actividad en la reducción de  $NO$  a temperaturas de reacción de  $220-230^\circ C$ . A temperaturas superiores la conversión de  $NO$  disminuye considerablemente debido al acusado aumento de la velocidad de oxidación del amoníaco, que lleva consigo un elevado consumo de dicho reductor .

TABLA No. 10

CATALIZADORES UTILIZADOS EN PROCESOS (SCR)

COMPOSICION	OXIDOS DE COBRE CONCENTRACION ppm V/V						
	TEMP. (°C)	ESP. VELOC. (l/h)	NOx	SO2	NH3/NOx	REDUC. (%)	REF.
	<b>GRUPO 1</b>						
Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----	----
Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	----	----	----	----	----	----
<b>GRUPO 2</b>							
CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250-400	----	----	----	----	----	96
Cu-Pirofosfato/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	14500	126	520	1.1	91.4	97
CuCl <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 120	----	300	200	----	90.0	98
Cu,Ni,Oxidos de Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180-250	12000	1000	----	4.7	90.0	99
CuO-TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	325	10000	200	800	1.0	99.0	100
Cu,Mn,oxidos de Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	5000	----	----	----	80-90	101
Cu,Cr,Co,Ni,Zn,Mn/ SiO <sub>2</sub> ,FeSO <sub>4</sub>	250-400	5000	300	350	1.0	90-95	102
Cu,Cr,Co,Ni,Zn,Mn/ ferrita tipo espinela	400	5000	300	----	0.8	97.0	103
Fe <sub>2</sub> Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub>	200-380	10000	100-150	0-500	1.0-1.5	80-98	104
<b>GRUPO 3</b>							
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	270-400	---	400	300	1.2	56-99	105
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	200	---	1000	---	1.1	90.5	106
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /licor	340	4000	200	50	1.3	90.0	107
Esféras de Fe/ lecho fluidizado	----	----	200-300	00-200	1.0-1.5	75-78	108
Arena de Fe	400	5000	500	2000	1.5	50	109
Mineral en polvo tratado en altos hornos (Fe y FeO)	300-350	2000	250	---	2.0	80.0	110
Escoria con contenido de Fe y oxidos de Mn	300-350	1000	250	---	2.0	90.0	111
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----	----	200	1000	1.1	90.0	112
Escoria del mineral	310	500	200	500	2.5	90.0	113
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250-350	----	200	1000	1.35	90-97.5	90
Fe+oxidos de W/SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350-450	----	----	----	----	90-95	114
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	380	----	----	----	----	90.0	115
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -sulfato de vanadio/ SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	330	3000	760	1050	1.3	88.0	116

TABLA No. 10-A

CATALIZADORES UTILIZADOS EN PROCESOS (SCR)

COMPOSICION	OXIDOS DE COBRE CONCENTRACION ppm V/V						
	TEMP. (°C)	ESP. VELOC. (l/h)	NOx	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> /NOx	REDUC. (%)	REF.
	<b>GRUPO 4</b>						
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	5000	150	150	1.0	90.0	117
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	10000	120	----	1.0	80.0	118
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> c base metal	330-370	----	115	----	----	99.8	119
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /WO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180-300	10000	500	250	1.0	60-100	120
VOSO <sub>4</sub> /SnCl <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	350	4000	750	850	1.3	91.0	121
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SnO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	300-450	10000	750	800	1.3	79-89	122
V, Nb, Ti y oxidos de Cu/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	----	----	----	----	97.2	123
<b>GRUPO 5,6</b>							
CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	480-500	40000	2000	----	1.0	94.0	124
CeO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	----	3000	----	----	----	125
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> (malla 10-20)	400	50000	300	----	1.1	90.0	126
TiO <sub>2</sub> -CeO <sub>2</sub> -MoO <sub>3</sub>	200-400	50000	300	----	1.2	98.0	127
TiO <sub>2</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /soporte inerte	300	10000	200	----	1.35	99.5	90
TiO <sub>2</sub> -MnO <sub>2</sub>	450	5000	300	800	1.33	86-90	128
TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -BiO <sub>3</sub>	250	10000	200-230	3000	1.0-1.1	82.0	129
TiO <sub>2</sub> -CuO	330	10000	300	800	1.0	90.0	130
TiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	323	10000	200	800	1.0	99.0	131
TiO <sub>2</sub> /V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	380	----	----	----	----	89.0	132
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub> ceramico	300	10000	----	----	----	99.0	133
TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	300-400	20000	200	800	1.0	93-96	134
V, Mo, W, Cu, Cr/TiO <sub>2</sub>	200-500	000-5000	100-210	----	0.5-1.0	50-99	135
<b>GRUPO 7</b>							
Base Metal/carbon activado	----	----	----	----	----	----	----
<b>GRUPO 8</b>							
Zeolita natural + Fe mineral	250	5000	190	----	1.0	70.0	136
Zeolita natural + Cu	200-300	----	190	----	1.05	95.0	137
Zeolita + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	5000	190	----	1.1	98.0	138
Zeolita + Cu	200	5000	250	----	1.0	----	139
Zeolita natural				----			140
+ V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	360-390	3600	110-150	4000	1.5-2.0	----	
Zeolita acida + CuO	350	20000	250	3000	1.0	98.0	141
Mordenita sintmetica	200-300	15000	6520	----	0.8	----	142
Zeolita natural o sintetica y metal de tierras alcalinas	300-450	000-3000	100-500	100-500	----	80-85	143

El catalizador de Pt no solo es muy activo en la reducción de NO con NH<sub>3</sub>, sino que también lo es en la reacción de oxidación de NH<sub>3</sub>. Por tanto, en el proceso global se produce una competencia entre las reacciones:



donde el predominio de una u otra es función de la temperatura de reacción (220-230°C). El empleo de este tipo de catalizadores para la descontaminación de los gases de salida de las fábricas de ácido nítrico plantea, sin embargo, serias dificultades, pues cuando se alimentan gases de composición semejante a la de los efluentes industriales reales (relación NO/NO<sub>2</sub> = 1, H<sub>2</sub>O(v) = 1.0% etc...) se produce un envenenamiento progresivo del catalizador.[62]

Se ha encontrado por diferentes técnicas espectroscópicas, que en presencia de concentraciones apreciables de NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>, el platino cataliza la formación de especies complejas en la superficie formando nitratos, que bloquean los centros activos del catalizador.

El aumento de la concentración de NO<sub>2</sub> en los gases a tratar produce una disminución en la actividad de este catalizador, siendo el NO<sub>2</sub> un precursor de las sales superficiales que inhiben la actividad del platino.

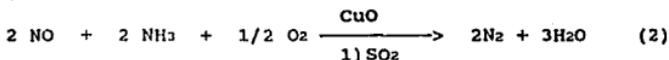
Algunos procesos se basan en catalizadores monolíticos [90], en general estos catalizadores operan con baja eficiencia, siendo susceptibles al envenenamiento con SO<sub>2</sub> a temperaturas bajas. La pérdida de actividad se produce con el incremento de oxígeno quimisorbido. Este tipo de catalizador contribuye a la formación de óxido nítrico (N<sub>2</sub>O) y requiere de relaciones NH<sub>3</sub>/NOx de 1.6-2.5 .

## GRUPO 2

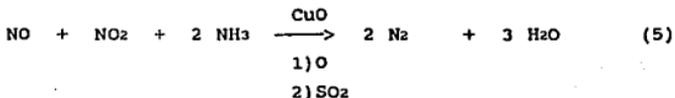
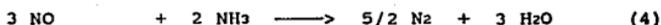
### CATALIZADORES (SCR) CON METAL ACTIVO COBRE

Este tipo de catalizadores son un desarrollo de la Cía. UOP (Universal Oil Petroleum) para los procesos SCR [90], los cuales emplean CuO soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presentando dos modalidades: una para reducción de NOx únicamente y la otra para NOx y SOx. Cuando este catalizador es usado para remover el NOx únicamente, el CuO se convierte primeramente en CuSO<sub>4</sub> al reaccionar con SO<sub>2</sub> del gas de la chimenea. Posteriormente el CuSO<sub>4</sub> cataliza selectivamente la reducción de NOx [65]. El esquema de reacciones siguientes permite apreciar lo anterior:

#### Aceptación



En presencia de NO<sub>2</sub>, la estequiometría de la reacción se modifica a:



El sistema emplea dos o más reactores colocados en paralelo que operan en forma semicontinua, el gas de chimenea es alimentado a 385°C en los reactores reaccionando el SO<sub>2</sub> con el CuO para formar sulfato de cobre (CuSO<sub>4</sub>).

El CuO cataliza la reacción de reducción de NO<sub>2</sub> con NH<sub>3</sub>. Cuando el reactor se satura con CuSO<sub>4</sub>, el efluente es desviado a un reactor libre.

En el ciclo de regeneración el hidrógeno (H<sub>2</sub>) reduce el CuSO<sub>4</sub> a Cu, (cobre metálico) produciendo vapores de SO<sub>2</sub> en suficiente concentración para convertir este gas a ácido sulfúrico. Esquema de regeneración:



La segunda etapa de la regeneración consiste en oxidar el cobre para restaurar su actividad catalítica orginal y aceptar nuevamente el gas de la chimenea.

Entre el proceso de aceptación y regeneración, se inyecta vapor en el reactor para purgar el gas de la chimenea remanente o eliminar el H<sub>2</sub> para evitar una posible combustión. [68]

Los procesos se efectuan con una eficiencia aproximada del 90% reduciendo simultáneamente emisiones de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>, pueden operar únicamente: en la reducción de NO<sub>x</sub> eliminando el ciclo de regeneración, ó para reducir el SO<sub>x</sub> sin inyectar NH<sub>3</sub>. [68]

Este catalizador en contraste con Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene gran eficiencia, no se envenena con SO<sub>2</sub> y opera a baja relación NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub>.

Por otra parte, las temperaturas de operación son del orden de  $400^{\circ}\text{C}$  y el espacio velocidad es bajo, comparativamente con otros procesos. La desactivación del catalizador puede ocurrir debido a la formación de aluminato de cobre.

Los catalizadores de  $\text{CuCl}_2$  presentan alta actividad a temperaturas menores de  $120^{\circ}\text{C}$ . Aunque la literatura reporta este tipo de catalizadores con la ventaja de bajas temperaturas de operación, su uso no es ampliamente difundido, debido a la posibilidad de formación de nitrato de amonio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ).

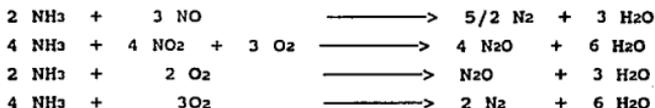
Otros catalizadores utilizados a bajas temperaturas contienen mezclas de Cu y Ni, así como óxidos de Mn soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , los cuales requieren una alta relación  $\text{NH}_3/\text{NO}_x$  próxima a 4.7, un uso excesivo de amoníaco, puede provocar un derrame del mismo amoníaco o formación de sulfato de amonio  $\text{NH}_4_2(\text{SO}_4)$ .

### GRUPO 3

#### CATALIZADORES (SCR) CON FIERRO EN LA FASE ACTIVA

Los catalizadores de óxido de hierro se elaboran partir de una gran cantidad de fuentes de hierro incluyendo arenas ferrosas, soportado en especies tales como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Las especies presentes de hierro son  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  intercambiados con el soporte y probablemente  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeAlO}_3$  y  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ .

Los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  producen una pequeña cantidad de  $\text{N}_2\text{O}$  a temperaturas de  $400^{\circ}\text{C}$ . Substancialmente aumenta la producción de  $\text{N}_2\text{O}$  en los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$  abajo de la máxima conversión de NO. Las reacciones son las siguientes:



La actividad catalítica de los catalizadores de hierro es menor que los de vanadio y mayor que los de cobre. El orden de incremento en la actividad en presencia de O<sub>2</sub> es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub><V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. [153,156,157,163]

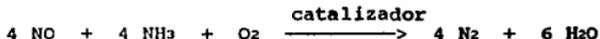
#### GRUPO 4

#### CATALIZADORES (SCR) A BASE DE VANADIO EN FASE ACTIVA

Los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados en TiO<sub>2</sub> son usados comúnmente porque poseen alta actividad en procesos SCR para óxidos de nitrógeno en presencia de O<sub>2</sub>, también poseen resistencia al envenenamiento por SO<sub>2</sub>. No obstante que el uso de TiO<sub>2</sub> es práctico, carece de resistencia al desgaste y presenta altos costos.

En contraste con el TiO<sub>2</sub>, la SiO<sub>2</sub> y la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, estos soportes son envenenados por SO<sub>2</sub> formándose disulfato de amonio acumulándose en la superficie del catalizador, esto provoca disminución en la actividad del catalizador.

Los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportados en TiO<sub>2</sub> alcanzan su máxima conversión de NO a una temperatura de 300°C, la relación de NO/NH<sub>3</sub> es alrededor de 1, de acuerdo con la estequiometría de la reacción:



El NO es reducido selectivamente por el NH<sub>3</sub> a N<sub>2</sub>, a temperaturas de 300-350°C, a temperaturas mayores de 350°C la selectividad de la reacción favorece la formación de N<sub>2</sub>O.

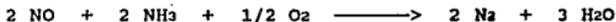
Este catalizador es utilizado de acuerdo a dos sistemas:

- A) NO + NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>
- B) NO + NO<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> + O<sub>2</sub>

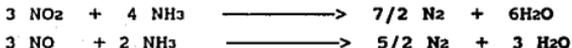
El sistema (A) cuando el contenido de vanadio es inferior al 2%, la actividad catalítica aumenta apreciablemente y la adición de cantidades superiores al 2 % produce una disminución en la actividad.

La variación de la conversión global de NO<sub>x</sub> con el contenido en vanadio es semejante a la observada en el caso del sistema de reacción sin NO<sub>2</sub>, y más acusado el cambio del comportamiento al llegar a una concentración de vanadio próxima al 2 %. Cuando se alimenta NO<sub>2</sub> se produce un considerable aumento en la velocidad de reacción, de forma análoga al que tiene lugar cuando se introduce oxígeno en la reacción de reducción de NO con amoníaco. [91,92,93]

La actividad catalítica es máxima cuando la relación NO<sub>2</sub>/NO es próxima a la unidad. En ausencia de NO<sub>2</sub>, el oxígeno interviene en la reacción cuya estequiometría global es:



En presencia de NO<sub>2</sub>, la estequiometría es:



Globalmente:



Estos resultados podrían explicarse si se considera para el sistema (B), un mecanismo semejante al propuesto para el sistema (A)[92].

La diferencia observada en ambos sistemas, radica en que, cuando existe en el medio  $\text{NO}_2$ , éste actúa reoxidando el  $\text{V}^{4+}$  a  $\text{V}^{5+}$  con mayor rapidez que el  $\text{O}_2$ . [94]

Por último es importante destacar que en los experimentos realizados incluyendo  $\text{SO}_2$  en la alimentación se obtuvieron los mismos resultados de conversión de  $\text{NO}_x$  que en ausencia, lo cual indica que este tipo de catalizadores puede ser utilizado para la eliminación de  $\text{NO}_x$ .

#### GRUPO 5 Y 6

#### CATALIZADORES (SCR) TITANIO O CERIO

En este grupo se encuentran los óxidos de titanio y cerio, los cuales son utilizados en la fase activa del catalizador, cuyo soporte es generalmente algún tipo de alúmina. Estos metales además de la función activa proporcionan estabilidad térmica, resistencia mecánica de la partícula (atrición) y disminuyen el envenenamiento por  $\text{SO}_x$ . Estos catalizadores presentan alta eficiencia en la reducción de  $\text{NO}_x$ . Sin embargo, los catalizadores de  $\text{CeO}_2$  requieren de altas temperaturas de operación por lo que el proceso no es rentable.

## GRUPO 8

### CATALIZADORES (SCR) CON ZEOLITAS EN LA FASE ACTIVA

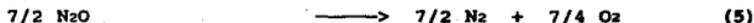
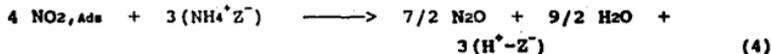
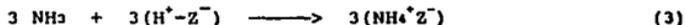
Las propiedades de adsorción de las zeolitas están determinadas por la geometría de la apertura de los canales en los poros del cristal y por la composición química de sus estructuras, debido a estas particularidades las zeolitas pertenecen a la categoría de adsorbentes.

Estos catalizadores remueven eficientemente contaminantes tales como,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{NO}_x$  de efluentes industriales a temperaturas ambiente.

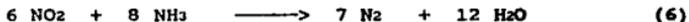
Las zeolitas intercambiadas con  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  poseen alta eficiencia en la reducción de  $\text{NO}_x$  a temperaturas del rango de  $200\text{--}300^\circ\text{C}$ .

Si no se inyecta suficiente agente reductor ( $\text{NH}_3$ ) se forma como producto principal  $\text{N}_2\text{O}$ . Por lo cual en estos procesos es muy importante la estequiometría.

El mecanismo general de reacción para reducción de  $\text{NO}_x$  en presencia de catalizadores zeolíticos es el siguiente:



H<sup>+</sup>Z<sup>-</sup> zeolita ácida



Se puede formar el producto de las reacciones 5 y 6 dependiendo de la cantidad de reductor a utilizar.

La relación de NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> de acuerdo a la reacción 6 es de 1.33. Sin embargo, estudios recientes demuestran que más del 99 % de la reducción se lleva a cabo a una relación de NH<sub>3</sub>/NO<sub>x</sub> de 1 o menor. Por lo tanto la reacción predominante es la 4, formandose N<sub>2</sub>O, este compuesto disminuye al aumentar la temperatura obteniendose N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O como lo muestra la ecuación 6.

## CAPITULO 4

# PROPUESTA DE SINTESIS DE UN CATALIZADOR PARA LA REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO EN CORRIENTES GASEOSAS

## CAPITULO 4

### PROPUESTA DE SINTESIS DE UN CATALIZADOR PARA LA REDUCCION DE OXIDOS DE NITROGENO EN CORRIENTES GASEOSAS DE CHIMENEAS

Los capítulos anteriores han permitido ubicarse en la problemática de contaminación ambiental, en las fuentes que generan dicha contaminación así como en el conocimiento de los principales procesos que a la fecha se emplean en el tratamiento de gases de chimenea. Se visualiza también que la línea a seguir será la Reducción Catalítica Selectiva (SCR). Este capítulo es la parte central de este trabajo, ya que representa el método de síntesis para la obtención a nivel laboratorio, de catalizadores reductores de contaminantes NOx en corrientes de gases de chimenea industriales.

El análisis efectuado en el capítulo 3 de los catalizadores aplicados en los procesos de Reducción Catalítica Selectiva (SCR) ofrece un panorama el cual será mejorado con la síntesis que se propone, ya que ésta, permite reducir las emisiones de NOx al ambiente con una mayor eficiencia, respecto a los catalizadores existentes soportados en sílice o alúmina amorfa, que emplean en la fase activa metales del grupo del platino y otros. [90-232]

Se sabe que los estudios involucrados desde el desarrollo de una tecnología hasta la obtención de un producto a nivel industrial, requiere de etapas tales como: estudio de mercado, desarrollo de tecnología a nivel laboratorio, evaluación económica preliminar, escalamiento de preparación y evaluación del producto a nivel piloto, elaboración de la ingeniería básica de la planta de producción, así como de

otros aspectos importantes, como el tiempo de recuperación de la inversión, etc. Sin embargo, en este trabajo se considera unicamente el desarrollo de la tecnología a nivel laboratorio.

Las etapas consideradas para el desarrollo de la tecnología a nivel laboratorio en la obtención de un catalizador reductor de emisiones NOx en gases de chimenea se basan en el método científico y son las siguientes:

- 1.- Estudio bibliográfico,
- 2.- Selección de materias primas,
- 3.- Metodología de síntesis propuesta,
- 4.- Método de evaluación de catalizadores,
- 5.- Condiciones de operación de la unidad de evaluación,
- 6.- Interpretación de resultados y retroalimentación a etapa 3
- 7.- Selección del catalizador de mejor comportamiento,
- 8.- Estimación económica,
- 9.- Propuesta de prueba industrial.

A continuación se tratarán los aspectos más sobresalientes de cada una de las etapas mencionadas, enfocándose directamente sobre el desarrollo que se propone.

#### 4.1 - ESTUDIO BIBLIOGRAFICO

La literatura revisada durante el desarrollo de este trabajo incluye principalmente artículos y patentes. Por las características de la corriente a tratar, se entiende que será un proceso catalítico en fase heterogénea, habiendo encontrado en la búsqueda bibliográfica la patente "Preparación de catalizadores para la reducción de óxidos de nitrógeno" U.S. 4,104,361 que reporta los mejores resultados y se basa en la aplicación de un soporte de silicoaluminato cristalino (zeolita) extruido en forma cilíndrica, (diámetro 1.5 X 6 mm

de longitud) en el que mediante técnicas de intercambio iónico, se acondicionará a ciertas propiedades químicas deseadas como lo es la reducción de sodio a bajos niveles y posteriormente será activado mediante la técnica de impregnación empleando como fase activa metales (cobre y calcio) en pequeñas cantidades.

#### 4.2 - SELECCION DE MATERIAS PRIMAS

El catalizador se compone de un silicoaluminato cristalino y cobre en la fase activa. Para la selección del silicoaluminato cristalino, es necesario conocer aspectos básicos referentes a las zeolitas que serán tratados en las próximas secciones, así como la química del cobre y calcio para su aplicación en la fase activa del catalizador.

Los componentes cristalinos y metales de la fase activa constituyen aproximadamente un 30 % de la formulación total, en tanto que el 70 % lo constituye el soporte. El soporte para este tipo de catalizadores puede ser: tierra diatomácea, alúmina en forma cristalográfica (gamma, alfa, etc) y sílice. Sin embargo por aspectos económicos se considera apropiado emplear como soporte en un primer estudio a las tierras diatomáceas, ya que sus propiedades fisicoquímicas son estables a las condiciones de aplicación del catalizador. Las propiedades se muestran en la tabla No. 11. El soporte idoneo para el catalizador se considera que es alúmina en primer término o bien como alternativa la sílice, con la desventaja de un mayor costo.

Otros soportes naturales serán algunos metales refractarios como arcillas ricas en magnesio, titanio, zirconio, hafnio, etc. Estos soportes naturales tienen la desventaja de ser arcillas de composición no constante

TABLA No. 11

CARACTERIZACION ANALITICA  
DE MATERIAS PRIMAS

		ZEOLITA	TIERRAS DIATOMACEAS	ALUMINA
FLUORESCENCIA DE RAYOS X		Si, Al	Si, Fe, Al, Cl	
HUELLAS		K, Fe, Ni, Cu	Ca, K, Ti	
DIFRACCION DE RAYOS X		FAUJASITA Y	DIATOMITA	BOEHMITA
CELDA UNITARIA, A		24.66	----	----
CRISTALINIDAD, %		92.20	----	----
SiO <sub>2</sub>	% Peso	66.50	90.30	0.44
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Peso	20.15	5.82	96.74
Na <sub>2</sub> O	% Peso	12.93	1.00	----
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Peso	0.42	1.26	1.20
TiO <sub>2</sub>	% Peso	----	0.12	1.61
CaO	% Peso	----	0.70	----
MgO	% Peso	----	0.58	----
REL. MOLAR SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.61	----	----
MATERIAL VOLATIL, % Peso		25.29	3.40	27.58
AREA SUP. TOTAL	m <sup>2</sup> /g	673	----	302
AREA SUP. ZEOLITA	m <sup>2</sup> /g	629	----	----

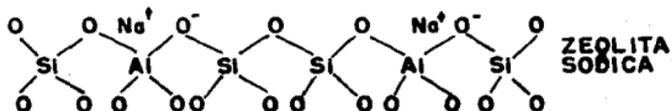
conforme a las betas de las minas de las que se extrae, por lo que su calidad no será uniforme (en México no existe el "beneficiado" de las arcillas en forma sistemática). A pesar de ello, las tierras diatomáceas son las que presentan mayor uniformidad.

#### 4.2.1- FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR: ZEOLITA

Las zeolitas llamadas también tamices moleculares, son silicoaluminatos cristalinos cuya estructura es comparable a la de una esponja. Por sus propiedades químicas y adsorptivas han encontrado una amplia aplicación industrial en procesos de separación de gases (zeolita A). En años recientes se han sintetizado una gran variedad de zeolitas, que por sus propiedades químicas y catalíticas (estereoselectividad) se emplean como fase activa en catalizadores para diversos procesos y particularmente se han aplicado en la refinación del petróleo.

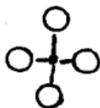
Las zeolitas son minerales cristalinos que consisten de una red tridimensional de aluminatos ( $AlO_4$ ) y silicatos ( $SiO_4$ ) ordenados alternadamente. Las estructuras tetrahédricas de los silicios y aluminios se encuentran unidas en sus vértices a través de oxígenos. Como a continuación se muestra en la figura No. 5

**FIGURA No. 5**  
**RED CRISTALINA DE LAS ZEOLITAS.**



Estos compuestos cristalinos son obtenidos a partir de geles de silicoaluminatos amorfos solubles, que constituyen los centros de nucleación del cristal; los cuales por efecto de condiciones de síntesis (tiempo, temperatura, agitación, pH y otros), continúan su crecimiento formando en primera instancia la unidad de sodalita o bloque de construcción del cristal de la zeolita que posteriormente se desarrolla tridimensionalmente hasta completar la estructura. Ver figura No.6

**FIGURA No. 6.**  
**CONSTRUCCION DE LA ZEOLITA.**



**TETRAHEDRO.**

• ALUMINIO / SILICIO.

○ OXIGENO.



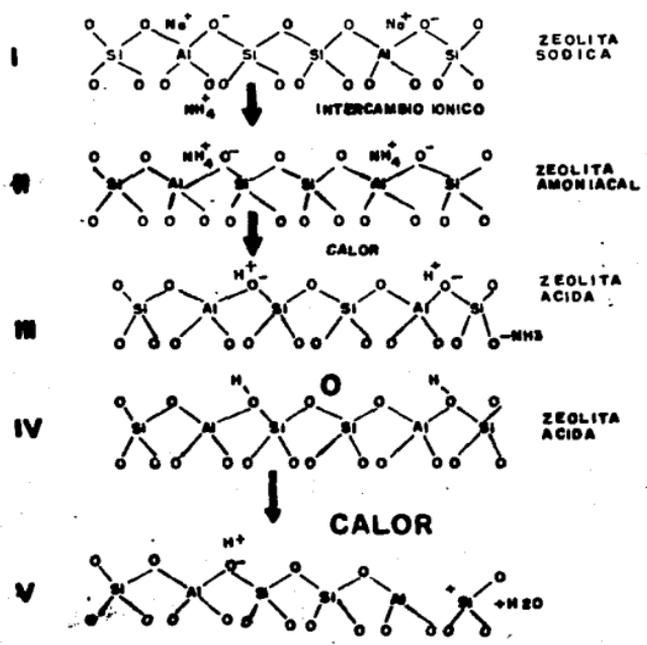
**UNIDAD DE SODALITA.**



**FAUJASITA - Y**

Durante el ordenamiento de aluminatos y silicatos en la red cristalina se generan sitios ácidos, los cuales durante la síntesis son neutralizados con iones generalmente de sodio que hacen inactiva la estructura, estos sitios requieren para su activación el desplazamiento de los iones sodio mediante intercambio iónico con la incorporación posterior del catión deseado (mono, di o trivalente) como son:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ , etc que le conferirán las propiedades catalíticas requeridas para favorecer un tipo de reacción específica. Ver figura No. 7

**FIGURA No. 7.**  
**FORMACION DE SITIOS ACIDOS.**



Esta breve introducción en el campo de las zeolitas permite cierta familiaridad para hacer una selección de la zeolita requerida para la fase activa (silicoaluminato cristalino) que será empleada en el catalizador.

Las zeolitas se clasifican de acuerdo a sus propiedades, entre las de mayor importancia se encuentran: diámetro de poro, relación molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y tamaño de celda. En la tabla No. 12 se presenta una clasificación general de las zeolitas, en la que se encuentra a la faujasita Y en el Grupo IV, así como a la mordenita en el Grupo VI, las cuales son factibles de ser empleadas. A continuación se presenta la morfología de algunas de ellas.

FIGURA No. 8  
ZEOLITA SINTETICA "A" AMPLIFICACION: 5400 X

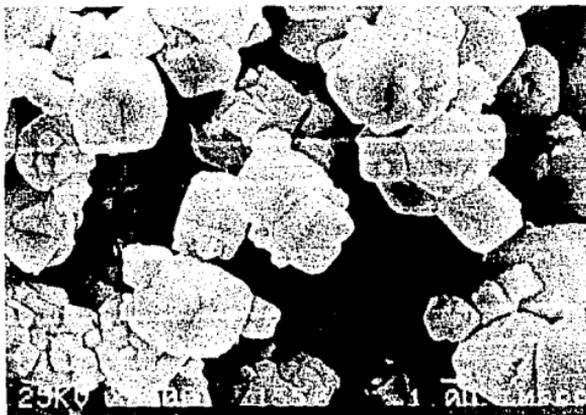


FIGURA No. 9  
ZEOLITA SINTETICA "P" AMPLIFICACION: 5400X

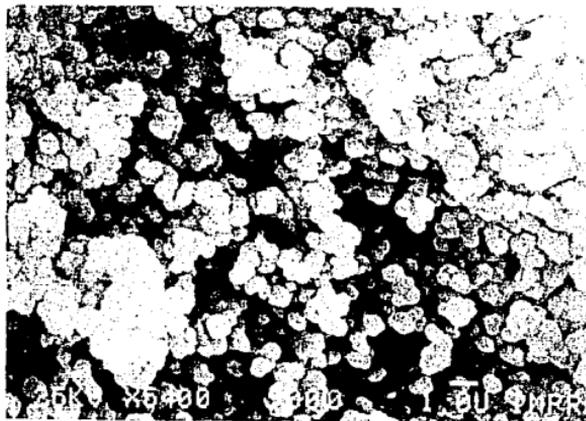


FIGURA No. 10  
ZEOLITA NATURAL "CLINOPTILOLITA" AMPLIFICACION: 5400X



TABLA No. 12

CLASIFICACION DE ZEOLITAS

GRUPO II	GRUPO II	GRUPO III	GRUPO IV
ANALCITA WAIRAKITA KEOEITA HARMOTEMITA FILIPSITA VISEITA GISMUNDITA ZEOLITA P GARRONITA PAULINGNITA LAUMONITITA YUGAWARALITA	ERIONITA OFRETITA ZEOLITA T LEVINITA OMEGA ZEOLITA HS/Zh	ZEOLITA A ZEOLITA N/A ZEOLITA ZK-4	FAUJASITA Y CHABASITA HERSCHELITA GMELINITA ZEOLITA ZK-5 ZEOLITA L ZEOLITA P-L
GRUPO V	GRUPO VI	GRUPO VII	GRUPO VIII
NATROLITA ESCOLECITA MESOLITA TOMSONITA GONARDITA EDICTONITA	MORDENITA DACHARDITA FERRIERITA EPISTILBITA BIKITAITA	HEULANDITA CLINOPTILOLITA ESTILBITA BREWSTERITA	OTRAS ZEOLITAS

REF: BRECK, D.W., ZEOLITE MOLECULAR SIEVES  
JOHN WILEY & SONS, INC.  
NEW YORK, 1984.

La zeolita que será empleada en el catalizador para reducción de NOx en gases de chimenea debe de cumplir con las siguientes características: estabilidad térmica e hidrotérmica, para las condiciones de operación de sistemas de combustión de gases que operen de 200 a 500°C; relación molar SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2 a 3, que sea suficiente para permitir el intercambio iónico de metal alcalino y permita la inclusión del metal activo a emplear; inerte a la formación de especies no deseables por reacción de los gases de combustión con el catalizador, bajo costo, y buena disponibilidad.

Por lo anterior se encuentra que las zeolitas que llenan los requisitos deseados son: A, X, Y, L y mordenita. Sin embargo la bibliografía señala como zeolita más adecuada a la faujasita Y, por sus características fisicoquímicas particularmente, diámetro de poro de 8 Å°, relación molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1.5-3.0, etc.

#### 4.2.2.- FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR METALES: CALCIO, COBRE

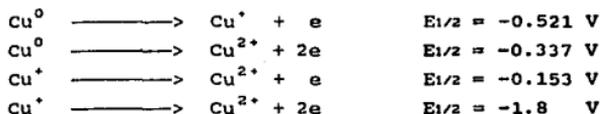
**CALCIO.**-El calcio es miembro del grupo IIA de la tabla periódica, su configuración electrónica es 1s<sup>2</sup>,2s<sup>2</sup>,2p<sup>6</sup>,3s<sup>2</sup>,3p<sup>6</sup>,4s<sup>2</sup> forma compuestos divalentes, reacciona vigorosamente con agua liberando hidrógeno y formando hidróxido de calcio Ca(OH)<sub>2</sub>.



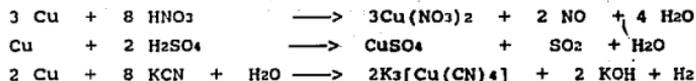
El calcio metálico es un excelente agente reductor, el óxido es usado en concretos, además es utilizado en la manufactura de catalizadores debido a que le proporciona alta estabilidad, además de que aumenta la actividad del mismo.

**COBRE.**- El cobre es un elemento del grupo IB de la tabla periódica con peso atómico de 63.54 g/mol, cuya configuración electrónica es  $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^{10}, 4s^1$ , ha sido empleado en catalizadores para promover reacciones del tipo óxido-reducción el cual puede perder fácilmente el electrón 4s para formar el ion cobre (I) ó liberar un electrón de la capa 3d para formar el ion cobre (II).

El cobre muestra cuatro estados de oxidación cobre (I), cobre (II), cobre (III) y cobre (0) los dos primeros son los más comunes e importantes industrialmente. La estabilidad de este metal se debe a sus potenciales de oxidación:



La disolución de cobre metálico requiere agentes oxidantes fuertes, por ejemplo el ácido nítrico, sulfúrico y compuestos ciano (CN).



El cloruro de cobre II es usado en catalizadores para síntesis orgánicas particularmente en reacciones de cloración, es utilizado en fábricas textiles como pigmento. Soluciones concentradas de  $\text{CuCl}_2$  absorben grandes cantidades de NO por lo cual es requerido en el control de la contaminación además de que remueve compuestos de azufre y plomo presentes en la gasolina.

#### 4.2.3 TECNICAS DE INCORPORAR METALES EN CATALIZADORES

Existen múltiples formas de incorporar metales en catalizadores sólidos, que son continuamente mejoradas encontrando variantes con la evolución de equipo tecnológicamente mejor, sin embargo por su principio se clasifican en cuatro técnicas básicas de incorporación de metales: aspersión, mojado incipiente, ahogado e intercambio iónico.

Para depositar un metal activo contenido en una solución, se requiere determinar la capacidad de adsorción del material o soporte en el que el metal será depositado. Para lograr una impregnación homogénea particularmente en las dos primeras técnicas, la sal del metal ha impregnar se afora con un disolvente apropiado hasta alcanzar el volúmen necesario para la capacidad de saturación del soporte a impregnar.

La selección de la técnica a emplear considera en forma importante la cantidad de material que se ha de manejar.

**Impregnación por rociado o aspersión.**- Esta técnica se emplea para depositar metales preciosos: Pt, Rh, Pd, etc. ya que en esta técnica propiamente el total de la solución impregnante es depositada en el soporte. la capacidad del metal a incorporar por esta técnica usualmente es del orden de partes por millón (ppm). Esta técnica consiste en aplicar por rociado la solución impregnante, encontrándose el material a ser impregnado en un recipiente cilíndrico rotatorio, con cierta inclinación, en cuyo interior se encuentran fijas, placas deflectoras que permiten cambios en la movilidad del material para absorber en forma homogénea la solución impregnante, la velocidad de rotación es una variable a cuidar, así como el flujo de la solución a rociar.

**Impregnación por mojado incipiente.**- Esta técnica de depositar metales es empleada para incorporar metales en concentraciones bajas, menores al 5 %. En esta técnica se vierte la solución del metal a impregnar en el recipiente que contiene el soporte o material a impregnar, siendo éste agitado vigorosamente hasta adsorber la totalidad de la solución del metal. En esta técnica como en la anterior, el volúmen de la solución metálica no rebasa la capacidad de saturación de adsorción del soporte.

**Impregnación por ahogado.**- Esta técnica es de utilidad para depositar metales en concentraciones altas de hasta 13 % peso. Consiste en sumergir el material soporte en recipientes conteniendo la solución a impregnar durante algunos minutos hasta intervalos mayores de 1 hora, encontrándose el sólido en menos del 20 % del volúmen total (soporte más solución). Para alcanzar impregnar altas concentraciones del metal se requiere en ocasiones tres o más impregnaciones por ahogado, con filtración y secados intermedios

**Intercambio iónico.**- Los tamices moleculares, usados en catalizadores o bases de catalizadores, se sintetizan generalmente en forma alcalina. Los cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  generalmente) pueden ser remplazados por un procedimiento de intercambio iónico el cual activa el tamiz. El intercambio se efectúa suspendiendo el tamiz molecular en una solución acuosa de la sal apropiada, conteniendo el catión a incorporar a condiciones de agitación y temperatura adecuadas. No se recomienda utilizar soluciones fuertemente ácidas puesto que causan degradación en la estructura zeolítica. El tamiz intercambiado es filtrado y lavado para quedar libre de iones indeseables en el producto final.

Este proceso puede repetirse el número de veces necesarias hasta lograr el porcentaje de intercambio deseado.

Los procesos de intercambio son favorecidos por temperaturas elevadas. A mayor número de intercambios será más difícil remover todo el catión empleado en la síntesis del tamiz original, en el primer intercambio e remuevecerca del 50 %, en el segundo el 25 %, etc. Los intercambios se pueden efectuar con cationes monovalentes ó polivalentes.

Cualquiera que sea la técnica de impregnación empleada generalmente se continua con etapas de secado y calcinación para llevar al metal a la fase activa de la reacción en el caso de calcinación al estado de óxido o bien con posterior reducción para su activación de así requerirse.

#### 4.3 METODOLOGIA DE LA SINTESIS PROPUESTA

El catalizador que se propone requiere de la preparación del soporte el cual será impregnado con la sal de metal cobre en la fase activa, esta primera parte en la que se preparará el catalizador dando la forma física deseada consta de una mezcla de zeolita Y y tierra diatomacea empleando para unir estos dos materiales alúmina peptizada, para lograr un extruido de propiedades físicas satisfactorias esto es, área superficial, volumen de poro, densidad y resistencia mecánica, es necesario que las tierras diatomáceas y la alúmina peptizada tengan un tamaño de partícula de al menos 260 mallas o del orden de la malla de 270 de Tyler por lo que primeramente se molerá con mortero la alúmina y las tierras hasta lograr el tamaño mencionado.

La zeolita generalmente tiene un tamaño de partícula menor a la malla 325 por lo que no requiere molienda previa en la preparación de extruido.

#### 4.3.1 PEPTIZACION DE LA ALUMINA

La alúmina peptizada que servirá como ligante (binder) se prepara suspendiendo 15.46 g en 163 ml de agua para obtener una relación de sólidos del 8 % en agua, adicionando 3.1 ml de ácido fórmico de tal manera que se alcance un tiempo de gelación en 30 minutos. [235]

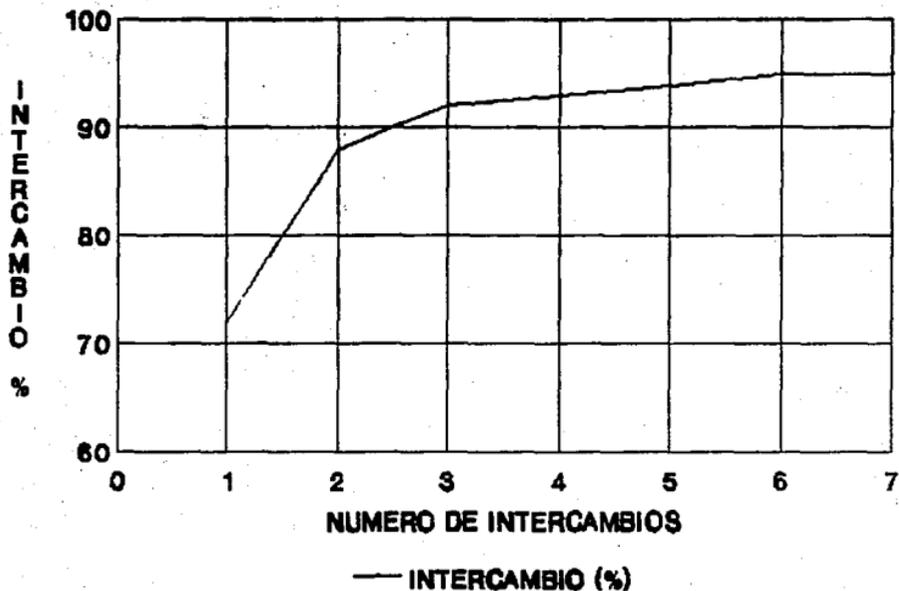
#### 4.3.2 FORMACION DEL EXTRUIDO

Para preparar 100 g de extruido se pesan 25.773 g de zeolita, tierras diatomáceas 58.763 g, alúmina a emplear será de 15.464 g. Habiendo preparado la alúmina peptizada se agregan las tierras diatomáceas previamente molidas sometiendo esta mezcla para su homogenización a una agitación violenta (emplear agitador mecánico), en el momento de lograr la mezcla homogénea se agrega la zeolita y nuevamente se agita hasta homogenizar la mezcla obtenida, se extruye en una jeringa convencional con diámetro de salida de 1.5 mm estos extruidos son colocados sobre una placa de vidrio y posteriormente con pistola de aire caliente son secados hasta que las partículas se desprendan del vidrio por sí solas. El producto es recuperado en una cápsula de porcelana y secado por dos horas a 120°C. El material seco es calcinado a 550°C durante 3 horas con lo cual la alúmina de binder pasa a la forma cristalográfica gamma alúmina logrando un extruido uniforme y con la dureza suficiente para los tratamientos posteriores. Finalmente el extruido es cortado a una longitud de 6 mm. [188,235]

#### 4.3.3 PROCEDIMIENTO DE INTERCAMBIO

En esta etapa se va a reducir el nivel de sodio de la

## GRAFICA No. 2 INTERCAMBIOS AMONIACALES



zeolita Y de 8.98 % inicial hasta 0.71 %, ya que se desean 0.4 equivalentes de sodio por átomo/gramo de aluminio presente en la zeolita.

Para la reducción de sodio en zeolita Y, la bibliografía reporta métodos convencionales mediante intercambio ionico en los que se emplean sales como cloruros, sulfatos y nitratos principalmente. Aquí se ha seleccionado el cloruro de amonio para la eliminación al nivel señalado anteriormente la gráfica No. 2. muestra la reducción de sodio de zeolita Y típica, se estima que para alcanzar el nivel de sodio requerido será necesario efectuar 6 intercambios bajo las siguientes condiciones:

- a) Se prepara solución de intercambio que contiene 120 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  por litro de agua desionizada.
- b) Por cada 100 g de extruido se emplearán 500 g de la solución amoniaca antes mencionada.
- c) Se empleará agitación y temperatura a reflujo durante 1 hora ajustando de ser necesario a  $\text{pH} = 5$ .
- d) Terminado el tratamiento anterior se filtrará el producto y posteriormente se aplicarán 2 lavados con agua caliente desionizada aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , empleando 200 ml de agua en cada uno de los dos lavados.

Como se mencionó se estima reducir el sodio al nivel deseado repitiendo el tratamiento de intercambio durante 6 veces. Sin embargo es posible reducir el número de intercambios aplicando tratamientos de secado severo a  $300^\circ\text{C}$  durante 2 horas entre uno y otro tratamiento. [235]

#### 4.3.4 ADICION DE-CALCIO

Al extruido anteriormente tratado se le medirá la capacidad de absorción y se prepara una solución de cloruro de

calcio que contendrá 0.368 g de ion calcio suspendido en agua hasta alcanzar el volumen de capacidad de absorción determinado anteriormente por cada 100 g de producto siendo aplicados por la técnica de mojado incipiente. Posteriormente los extruidos serán secados a 120°C durante 3 horas. El calcio le proporciona estabilidad al catalizador.

#### 4.3.5 ADICION DE COBRE

Se prepara una solución de cloruro de cobre II que contenga 4 % de cobre y se toman 200 ml de solución en los cuales se agrega 100 g del extruido permitiendo el contacto a temperatura ambiente durante 30 minutos y posteriormente los extruidos son recuperados para secado y calcinación a 500°C durante 16 horas en esta etapa el cobre pasa al estado de óxido para activar los extruidos obteniendo así el catalizador final. Los diagramas I y II muestran esquemáticamente la técnica de obtención del catalizador.

#### 4.4 PROPIEDADES DEL CATALIZADOR

El catalizador obtenido por esta técnica se prevee que tendrá las siguientes propiedades fisicoquímicas:

Zeolita Y, % Peso	25.0
Tierra diatomácea, % Peso	57.0
Alúmina (binder), % Peso	14.5
CuO, % Peso	3.0
CaO, % Peso	0.5
densidad, g/cm <sup>3</sup>	0.7
área superficial, m <sup>2</sup> /g	287
volumen de poro, cm <sup>3</sup> /g	0.73
resistencia a la fractura, Kg/partícula	1.00

# DIAGRAMA No. 1

## METODO DE PREPARACION DEL CATALIZADOR

### OBTENCION DEL ETRUIDO (PARTE A)

SUSPENSION ACUOSA  
ALUMINA + AC. FORMICO

SUSPENSION ACUOSA  
TIERRAS  
DIATOMACEAS + ZEOLITA

MEZCLAR

EXTRUIR

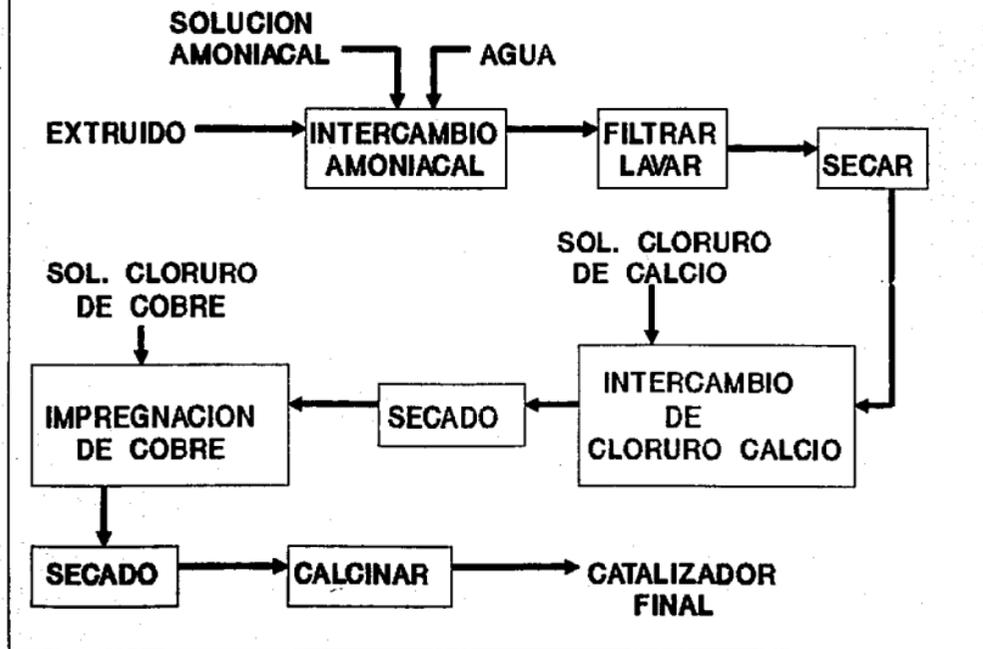
SECADO

CALCINACION

EXTRUIDO\*

\*Extruido de zeolita soportado en tierras diatomaceas

## DIAGRAMA No. 2 ACTIVACION DEL EXTRUIDO (PARTE B)



#### 4.5 METODO DE EVALUACION DEL CATALIZADOR

Para la evaluación del catalizador a nivel laboratorio se requiere de un horno que levante al menos 500°C, que tendrá una altura de 40 cm. Un reactor de vidrio de 18 mm de diámetro y 45 cm de altura que tenga situado en la parte central una placa porosa que soporte el lecho catalítico. Se requiere una mezcla gaseosa con las siguientes características: 250 ppm de NO, 300 ppm de SO<sub>2</sub>, 10 % de CO<sub>2</sub>, 3 % de O<sub>2</sub>, 10 % de H<sub>2</sub>O, 77 % N<sub>2</sub> más 250 ppm de NH<sub>3</sub>. Esta mezcla es típica de las chimeneas industriales.

El diagrama No. 3 muestra esquemáticamente la planta de evaluación del catalizador a nivel laboratorio.

#### 4.6 CONDICIONES DE EVALUACION

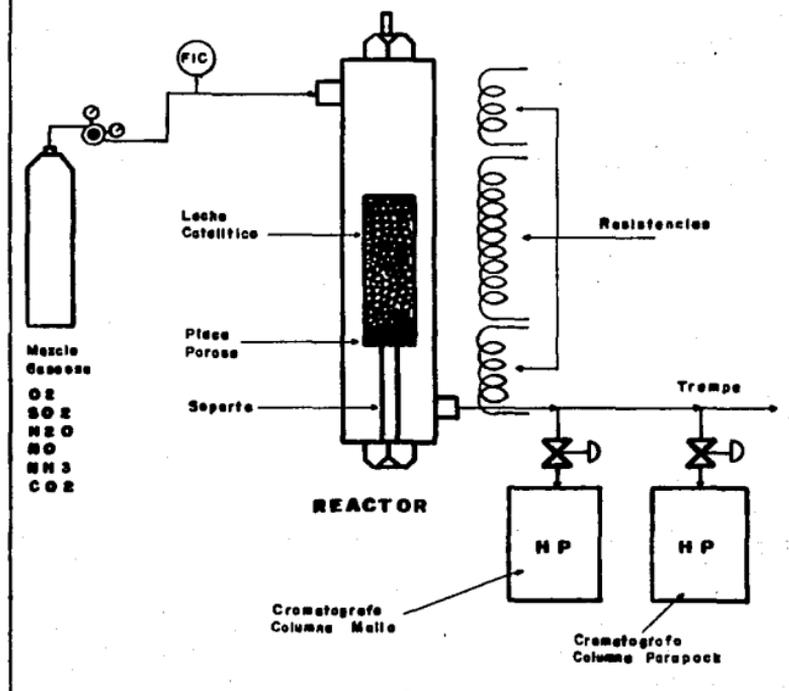
Cargar en el reactor 20 ml de catalizador con objeto de obtener un lecho cuadrado (L/D = 1), espacio velocidad (VHV = 20,000 h<sup>-1</sup>), temperatura 400°C.

#### 4.7 RESULTADO DE EVALUACION DEL CATALIZADOR

La mezcla de gases obtenida en la evaluación del catalizador se analizó en un cromatógrafo Hewlett Packar de alta resolución. Modelo 5710 A. A presión constante (60 cc/min). Utilizándose como gas acarreador helio, un detector de conductividad térmica. Para analizar el NO<sub>x</sub> se utilizó columna de malla a temperatura ambiente (35°C), El SO<sub>x</sub> se analizó en columna Porapakq a temperaturas de 40-200°C.

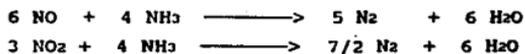
El catalizador alcanza niveles de eliminación de óxidos de nitrógeno del 95 % a 400°C, y se estima que a temperaturas

**DIAGRAMA No. 3.**  
**EVALUACION DEL CATALIZADOR A NIVEL LABORATORIO.**



mayores hasta 500°C la eficiencia disminuye hasta un 75 %.

El catalizador propuesto en este trabajo exhibe un apreciable nivel de reducción NOx en mezclas de gases de calderas constituidos por O<sub>2</sub>, NOx y SOx utilizando como agente reductor amoniaco. Las reacciones que tienen lugar en este sistema son las siguientes:



## CAPITULO 5

## CONCLUSIONES

## CAPITULO 5

### CONCLUSIONES

- 1.- Se establece una metodología de síntesis para la obtención de un catalizador del tipo SCR de alta eficiencia en la reducción de emisiones NO<sub>x</sub> en fuentes fijas.
- 2.- El catalizador obtenido por esta metodología será capaz de reducir hasta en un 95 % las emisiones de NO<sub>x</sub> en efluentes de gases típicos de chimeneas industriales.
- 3.- El catalizador que se propone, posee una alta resistencia al envenenamiento por SO<sub>x</sub>, a diferencia de los catalizadores convencionales del tipo SCR, ya que aun a concentraciones altas SO<sub>x</sub> (1000 ppm) mantendrá su actividad y selectividad con remociones de hasta un 94 % de NO<sub>x</sub>.
- 4.- El catalizador de la presente síntesis, fundamenta su actividad en la aplicación de zeolitas en la fase activa a diferencia de los catalizadores convencionales SCR cuya actividad es debida a presencia de metales nobles como platino, paladio, renio etc.

## CAPITULO 6

# COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

## CAPITULO 6

### COMENTARIOS Y SUGERENCIAS

- 1.- Catalizadores del tipo SCR zeolíticos tienen aplicación industrial exitosa en países como Japón, E.U.A, desde 1970 en tanto que en México aun no se han iniciado estudios en el área de control de emisiones tipo NO<sub>x</sub> en fuentes fijas, por lo que considero importante continuar este trabajo en una segunda etapa en la que se lleven a cabo las preparaciones y evaluaciones correspondientes del catalizador aquí propuesto.
- 2.- Sugiero considerar el estudio de efecto del soporte en el catalizador durante la síntesis de preparación, particularmente alúmina en fase gamma y delta.
- 3.- Otro parámetro sugerido es hacer un estudio económico sobre la factibilidad de llevar este proceso a nivel industrial.

## CAPITULO 7

### BIBLIOGRAFIA

## CAPITULO 7

### BIBLIOGRAFIA

- 1.- Instituto Mexicano del Petróleo. ANEXO 1 MEMORIA DE CALCULO PROGRAMA INTEGRAL DE LUCHA CONTRA LA CONTAMINACION EN LA ZMCM. (1989).
- 2.- Grana García, R.A., EVALUACION DEL GRADO DE CONTAMINACION ATMOSFERICA EN LA ZONA DE LA E.N.C.B. RESPECTO A LA CANTIDAD TOTAL DE PARTICULAS SUSPENDIDAS Y DETERMINACION DE ALGUNOS METALES. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN, (1983).
- 3.- Cicero, F.P, SISTEMAS DE EVALUACION DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN LA CIUDAD DE MEXICO. SEDUE. (1986).
- 4.- SEDUE, SHCP, SARH, SS, D.F, PEMEX, IMP. PROGRAMA INTEGRAL CONTRA LA CONTAMINACION ATMOSFERICA UN COMPROMISO COMUN. Ciudad de México, (1991).
- 5.- Bravo, A.H, LA CONTAMINACION DEL AIRE EN MEXICO Edt. Universo Veintiuno. México, (1987).
- 6.- García, L.A, CONTAMINACION AMBIENTAL, ESIA. IPN, (1985).
- 7.- Bravo, A.H., Torres, J.R., Aguilar, A.S., DETERMINACION DE LA FRACCION RESPIRABLE DE PARTICULAS SUSPENDIDAS TOTALES EN EL AREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO. Segundo Congreso Nacional, Asociación Nacional de Egresados de la Facultad de Medicina, UNAM, A.C. México, Junio, (1981).

8.- Bravo, A.H., Monkman L., et al. A COMPARISON OF SULFUR COMPOUNDS ( $H_2SO_4$ , FSS, AND T.S.S) FOUND IN THE ATMOSPHERE OF CITY. MONTREAL AND OTTAWA, CANADA. Presented before the division of Water, Air and Waste Chemistry, American Chemical Society, New York City, (1972).

9.- Bravo, A.H., Torres, J.R., DATO DE LA SECCION DE CONTAMINACION AMBIENTAL. Centro de Ciencias de la Atmósfera, UNAM.

10.- "AIR QUALITY STATIONARY SOURCE EMISSION CONTROL". National Academy of Sciences, prepared for the Committee on Public Works U.S. Senate Washington, D.C. Printing Office, 1975.

11.- Keith, C., SULPHATE AND NITRATE IN TOTAL SUSPENDED PARTICULATE IN ONTARIO. Journal of the Air Pollution Control Association, 28/august/(1978).

12.- SEDUE, Problemática Ambiental, (1989).

13.- Dickson, T.R., QUIMICA ENFOQUE ECOLOGICO LIMUSA, México, (1980).

14.- Bravo, A.H., et al., INFORME PRELIMINAR A CARGO DE LA POLUCION ATMOSFERICA EN LA CIUDAD DE MEXICO. XII Reunión Anual de la Sociedad Mexicana de Higiene, Puebla, Pue., (1958).

15.- Bravo, A.H., VARIATION OF DIFFERENT POLLUTANTS IN THE ATMOSPHERE OF MEXICO CITY. Journal of the Air Pollution Control Association, 10/6/(1960).

16.- Bravo, A.H., Hernández, CH.M., Mencarini, P.J., CONTRIBUTION OF STATIONARY COMBUSTION SOURCES TO THE HORIZONTAL SULFUR DIOXIDE CONCENTRATION IN THE MEXICAN VALLEY. 68th Annual Meeting of A.P.C.A., Saint Paul, Minnesota, junio, (1968).

18.- Índice Mexicano de la Calidad del Aire (IMEXCA). Subsecretaría del Mejoramiento del Ambiente, Dirección General de Saneamiento Atmosférico, Memorandum Técnico SMA/DAS 2-70.

19.- Globlick, I.B., Wolff, G.T., Countess, R.J., "VISIBILITY-REDUCTING SPECIES IN DENVER", "BROWN CLOUD", Part I. Relationships between Extruction and Chemical Composition to be published.

20.- Bravo, A.H., Mencarini, P.J., SITUACION ACTUAL DE LA CONTAMINACION ATMOSFERICA EN EL AREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO. S.M.A., Memorandum Técnico SMA/D.G.S./At 04-78.

21.- Bravo, A.H., Urone, P., The Altitude. A Fundamental parameter in the use of Air Quality Standars. Journal of Air Pollution Control Association, 31/3/march (1981).

22.- SEDUE. INFORME SOBRE EL ESTADO DEL MEDIO AMBIENTE EN MEXICO, (1986).

23.- Bravo, A.H., Torres, J.R., ALTERNATIVAS DE SOLUCION PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL AIRE CON RESPECTO AL BIOXIDO DE AZUFRE Y PARTICULAS EN EL AREA METROPOLITANA DE LA CIUDAD DE MEXICO, UNAM, (1986).

24.- Bravo, A.H., SEDUE, (1983).

25.- Bravo, A.H., Coronatl., LA CONTAMINACION ATMOSFERICA Y SU RELACION CON EL FLUJO VEHICULAR EN LA CIUDAD DE MEXICO. Instituto de Ingeniería, UNAM, Publicación 227, mayo, (1969).

26.- Bravo, A.H., PRELIMINARY STUDY OF THE PHOTOCHEMICAL PROCESS IN THE AIR POLLUTIONS MEXICO CITY. International Clean Conference, Brisbane Australia, (1978).

- 27.- Bolivia, E., PROBLEMAS Y PERSPECTIVAS DE LA CALIDAD DEL AIRE EN LA FRONTERA. Natural Resources Journal, 22/4/1141-1146/(1982).
- 28.- Sharpe, A.G., INORGANIC CHEMISTRY  
Longman London and New York  
First Published, (1981).
- 29.- Bravo, A.H., Torres, J.R., OZONE MONITORING AND NIGHT CONCENTRATION EVENT AT CAMPUS OF THE UNIVERSITY OF MEXICO. Present at the 78th Annual Meeting of the Air Pollution Control Assoc. Detroit, Michigan, (1985).
- 30.- Bravo, A.H., Torres, J.R., LA SALUD, LOS DESASTRES Y LA CONTAMINACION ATMOSFERICA. I Reunión Internacional Médico Militar. Secretaría de la Defensa Nacional, Dirección General de Sanidad, México, D.F., (1984).
- 31.- Jáuregui, O.E., LAS INVESTIGACIONES SOBRE CLIMAS URBANOS Y CONTAMINACION DEL AIRE EN LA REPUBLICA FEDERAL ALEMANA. Boletín del Instituto de Geografía. México, 5/(1974).
- 32.- Kirk-Othmer.  
Encyclopedia of Chemical Technology  
New York Interscience Publishers, (1990).
- 33.- Linke, F., Handbuch Geophysik, 8/239/(1949).
- 34.- Slanck, E.A., Althuller, A.P., Barth, D.S., Morgan, G.B., RELATIONSHIP OF HIDROCARBON TO OXIDANTS IN AMBIENT ATMOSPHERE. Journal Of Air pollution Control Acc. 10/5/(1972).
- 35.- Walff, G.T., Kelly, N.a., Ferman, H.A., SOURCE REGION OF SUMMER TIME OZONE AND HAZE EPISODIES IN THE EATER UNITED STATED.
- 36.- Bravo, A.H., Perri, F., Torres, J.R., CONTAMINACION

ATMOSFERICA FOTOQUIMICA EN LA CIUDAD DE MEXICO.  
Determinación, Evaluación y Estrategia de Control, Congreso  
Mundial Universitario de Ecología Realidad y futuro, México,  
D.F., septiembre, (1986).

37.- Bravo, A.H., et al., COMUNICACION PERSONAL "PROYECTO  
DETERMINACION DE LA CALIDAD DEL AIRE EN TRES CIUDADES  
MEXICANAS". Centro de Ciencias de la Atmósfera UNAM-CONACYT,  
Ciudad Universitaria, México, (1985).

38.- Robinson, E., Robbins, R.C., GASEOSOS ATMOSPHERIC  
POLLUTANTS FROM URBAN AND NATURAL SOURCES. Journal Air  
Pollut. Contr. Ass. 20/303-306/May, (1970).

39.- E.P.A. AIR QUALITY CRITERIA FOR NITROGEN OXIDES,  
Publication AP-84 Air Pollution Control Office, Washington,  
D.C. January, (1971).

40.- E.P.A. AIR QUALITY CRITERIA FOR NITROGEN OXIDES, SUMMARY  
AND CONCLUSIONS, Air Pollution Control Office, Washington,  
D.C. January (1971).

41.- Mueller, P.R., Hitchcock, M., AIR QUALITY  
CRITERIA-TOXICOLOGICAL APRAISOL FOR OXIDANTS, NITROGEN  
OXIDES AND HYDROCARBUROS, JAPCA, 19/620-676/(1969).

42.- Shy., et al., THE CHATTONOOGA SCHOOL STUDY, EFFECTS OF  
COMMUNITY EXPOSURE TO NITROGEN DIOXIDE, Incidence of Acute  
Respiratory Illness JAPCA, (1970).

43.- Thompson, C.R., et al., EFFECTS OF CONTINUOUS EXPOSURE OF  
NAVEL ORANGES TO NO<sub>2</sub>. Atmos. Environ. In Press, (1970).

44.- U.S. Department of Health, Education and Welfare. CONTROL TECHNIQUES FOR NITROGEN OXIDE EMISSION FROM STATIONARY SOURCES. Public Health Service, National Air Pollution Control Administration: Washington, D.C., March, (1970).

45.- Toledo, A., PETROLEO Y ECODesarrollo EN EL SUROESTE DE MEXICO, Centro de Ecodesarrollo, México, (1962).

46.- Bravo, A.H., Monkman, L., Nulman, R., and Staley, T., CONCENTRATION OF LEAD, BR PAND BKF THE ATMOSPHERE OF TREE MEXICAN CITIES. Proceedings of the International Air Pollution Congress, Washington, D.C., (1970).

47.- Blanchar, R.L., RELATIONSHIP BETWEEN POLONIUM-210 IN MAN IS ENVIRONMENT. Proceedings of the International Symposium Radiological Concentration Process, New York, Pergamon Press, (1966).

48.- Chow, T.J., ENVIRONMENT POLLUTION FROM INDUSTRIAL LEAD IN MIYAKE, Ed. Proceeding of the International Symposium on Biogeochemistry and hydrogenochemistry, Held in Tokio, september, (1970).

49.- Chow, T.J., Earl, J.L., and Bennet, C.F., LEAD AEROSOLS IN MARINE ATMOSPHERE. Environ Sci. Tech. 3/737-740/(1969).

50.- Chow, T.J., Patterson, C.C. THE OCURRENCE AND SIGNIFICANCE OF LEAD ISOTOPES IN PELAGIE SEDIMENTS. Geochim, Cosmochim, Acta, 26/263-308/(1968).

51.- Environmental Quality. The Fifty annual Report of the Council on Environmental Quality, December, (1974).

52.- Environmental Quality, 13th Annual Report of the Council on Environmental Quality, (1982).

- 53.- Gilsinn, J.F., ESTIMATES OF NATURE AND EXTENT LEAD PAINT. Poisoning in the United States, National Bureau of Standards Technical Note 746, December, (1972).
- 54.- National Research Council. National Academy of Sciences. Committee on Biological Effects of Atmospheric Pollutants of the Division of Medical Sciences, Airborne Lead in Prepective Washington, D.C., (1971).
- 55.- Murosoy, M.T., Chow, T.J., and Patterson, C., CHEMICAL CONCENTRATION OF POLLUTANTS LEAD AEROSOL, TERRETRIAL DUST, AND SEA SALTS III GROELAND AND ANTARTIC SNOW STRALA. Geochim Cosmochim. Acta 33/1247-1294/(1969).
- 56.- Patterson, C.C., CONTAMINATED AND NATURAL LEAD ENVIRONMENTS OF MAN. Arch. Environ Health. 11/344-363/(1965).
- 57.- Diario Oficial, viernes 25 de noviembre de 1988. SEDUE.
- 58.- Ross, R.D., AIR POLLUTION AND INDUSTRY  
Van Nostrand Reinhold Company.  
New York, (1978).
- 59.- Robert, J., Bibbero, P.E., et. al.,  
SYSTEMS APROACH TO AIR POLLUTION CONTROL.  
A Wiley Interscience Publication  
John Wiley & Sons.
- 60.- Bufalim, M., OXITATION OF SULPUR DIOXIDE IN POLLUTED, Atmospheric a Review Ener. Sci. Tech. 5/8/(1986).
- 61.- Commins, B.T., and Maller, R.E., OBSERVATIONS FROM A TEN YEAR STUDY OF POLLUTION AT ASITE IN THE CITY OF LONDON. Atmos. Environ. 1/49/69/(1967):
- 62.- Kiovsy, J.R., and Koradia, P.B., EVALUATION OF NEW

ZEOLITIC CATALYST FOR NOX REDUCTION WITH NH<sub>3</sub>. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19/218-225/(1980).

53.- Darian, S.T., Eldridge, J.W., and Kittrell, J.R., EXPERIMENTAL EVALUATION OF NEW CATALYST COMPOSITION AND CONFIGURATION FOR REDUCTION OF NOX FROM STATIONARY COMBUSTION SOURCES. Chemical Engineering Department University Massachusetts Amherst MA01003.

64.- Haney, W.D., Siddici, A.A. and Tenini, J.W., CONTROLLING NITROGEN OXIDES (NO<sub>x</sub>). NPRA Annual Meeting, San Francisco, California, March, 20-22, (1983).

65.- Shaw, J.T. and Thomas, A.C., OXIDES OF NITROGEN IN RELATION TO THE COMBUSTION OF COAL. Seventh International Conference on Coal Science, Prague, June, (1968).

66.- England, G.C., Heap, M.P., and Pershing, D.W., CONTROL OF NO<sub>x</sub> EMISSIONS. Hydrocarbon Processing, 167-171, January, (1980).

67.- Pershing, D.W., et. al., INFLUENCE OF DESIGN VARIABLES ON THE PRODUCTION OF THERMAL AND FUEL NO FROM RESIDUAL OIL AND COAL COMBUSTION. AIChE Symposium Series, 71/148/19-29/(1975).

68.- Mobley, J.D., CONTROL GASEOUS POLLUTANTS FROM INDUSTRIAL COMBUSTION BY CHEMICAL REACTORS. U.S. Environmental Protection Agency. Research Triangle Park North Carolina. For Presentation at the 74th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Philadelphia, Pennsylvania, June 21-26, (1981).

69.- Rosenberg, H.S., Curran, L.M., Slack, A.V., Ando, J., and Oxley, J.H., POST COMBUSTION METHODS FOR CONTROL OF NO<sub>x</sub> EMISSIONS. Prog. Energy Combustion Science. 6/287-302.

70.- Mobley, J.D., FLUE GAS TREATMENT TECHNOLOGY FOR NO

CONTROL. 3rd Stationary Source Combustion Symposium, March, (1979). San Francisco.

71.- Maxwell, J.D., and Burnett, T.A., TECHNICAL AND ECONOMIC EVALUATIONS OF NOx CONTROL TECHNOLOGY. Tennessee Valley Authority. Presented at the 73rd Annual Meeting of the Air Pollution Control Association. Paper No. 80-60.1, June 22-27, (1980), Montreal, Canada.

72.- Lyon, R.K., and Tenner, A.R., REDUCTION NOx EMISIONS BY AMMONIA INYECTION 71st Annual Meeting of Air Pollution Control Ass. June (1978), Houston, Texas Paper No. 78-8.1.

73.- Siddiqi, A.A., Tenini, J.W., Killion, L.D., CONTROL NOx EMISSIONS FROM FIXED FIREBOXES. Hydrocarbon Procesing, 94-97/October/(1976).

74.- Faucett, A.L Maxwell, J.D., Burnette, T.A., TECHNICAL ASSEMENT OF NOx REMOVAL PROCESSES FOR UTILITY APLICATIONS, EPRI AF-568. 157, (1977).

75.- Blanco, J., y Avila, P., COMPORTAMIENTO DE UN CATALIZADOR DE Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN LA REDUCCION CATALITICA SELECTIVA DE OXIDOS DE NITROGENO. Anales de Química. 84/645-649/(1984).

76.- Yaverbaum, L.H.  
NITROGEN OXIDES CONTROL AND REMOVAL RECENT DEVELOPMENTS.  
Ed. Noyes Dta Corporation (USA), (1979).

77.- Blanco, J., Marzo, L., y Peláez, M., ACTAS DEL I CONGRESO NACIONAL DE QUIMICA, Vol. 1 (Vigo), (1977).

78.- Otto, K., and Yao, H.C., J. Catal, 66/729/(1980).

79.- Miyamoto, A., Inoque, B., and Murakami, Y., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Devel. 18/104/(1979).

80.- Echigoya, Niyama, H., Ebitani, A., Iida, H., and Ookawa, T., Bull. Jap. Petrol. Instit. 17/2/232/(1975).

81.- Taylor, K., and Schlater, J., Journal Catal. 63/53/(1980).

82.- Iizuka, T., and Lunsford, J.H., J. Mol. Catal., 8/391/(1980).

83.- Mobley, J.D., ASSEMENT OF NOx FLUE GAS TREATMENT TECHNOLOGY. Industrial Environmental Research Laboratory, U.S. EPA, Research Triangle Park, N.C. 27711.

84.- Bartok, W., NON CATALYTIC REDUCTION OF NOx WITH NH<sub>3</sub> IN PROCEEDING OF SECOND STATIONARY SOURCE COMBUSTION. Symposium: Vol. II, EPA-600/7-77-073B(NTIS-PB 271756) 141-161, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory, Research Triangle Parck, NC, July, (1977).

85.- Cichanowtcz, J.F., and Giovani, D.V., EMPIRICAL EVALUATION OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION AS NOx CONTROL TECHNIQUE. In Proceedings of the Joint Symposium of Stationary Combustion Nox. Vol. V, EPA EAR RTP-1087, 327-349, U.S. EPA, Industrial Environmental Research Laboratory Research Triangle Park October, (1980).

86.- Hurst, B.E., and Schleckser, C.E. Jr. APLICABILITY OF THERMAL DeNOx TO LARGE INDUSTRIAL BOILERS IN PROCEEDING OF THE JOINT SYMPOSIUM ON STATIONARY COMBUSTION NOx CONTROL. Volume V, EPA/IERL-RTP-1087, pp 441-470, U.S. EPA Triangle Park, NC, October, (1980).

87.- XI Simposio Iberoamericano de Catálisis Actas. Vol. I,II,III, Guanajuato, México. 12-17 junio, (1988).

88.- Bartok, A.R., Crawford and Skopp, A., CONTROL OF NOx EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCES. Chemical Engineering

Progress, 67/2/february, (1971).

89.- Donnelly, R.J., JOY/KAWASAKI SELECTIVE CATALITYC REDUCTION DE-NOX TECHNOLOGY. For Presentation at the 82nd Annual Meeting & Exhibition Anaheim, California, June 25-30, (1989).

90.- Abe, K., Rikimaru, H., Nakatsuji, T., Tamura, S., Hasegawa, H., Yamazati, I., Japan Kokai 77,39,589 to Sakai Chemical Industry Co., LTD. March 26, (1977).

91.- Avila, P.C., González, A., Blanco, J., Instituto de Catálisis y Petroquímica (CSIC), Serrano, 119. 28006 Madrid, España.

92.- Inomata, M., Miyamoto, A., Vi, T., Kobashi, K., Murakami, Y., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 21/424-428/(1982).

93.- Wong, W.C., Nobe, K., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23/564-568/(1984).

94.- Van der Black, C.H., Van der Berg, P.J., J.Chem. Technol. Biotechnol. 30/467/(1980).

95.- Chai, G.Y., and falconer, J.L., J. Cat. 93/152-160/(1985).

96.- Mrosss, W.D., Catal. Rev. Sci. Eng. 25/591-637/(1983).

97.- Nagai, K., Okada, H., Takeuchi, I., Okutani, Y., Japan Kokai 77,120,965 to Toho Royon Co., Ltd. (1976).

98.- Akimoto, H., Hishinuma, T., Kaji, R., Kikushi, H., Japan Kokai 77,78,754 to Hitachi, LTD, Barbcocock-Hitachi K.K. (1977).

99.- Herzog, W., Stenzil, J., German Offen. 26,203,78 to Hoechst A.G. Nov. 17, (1977).

100.-Inoue, A., Ono, T., Ohara, T., Japan Kokai 77,106,389 to Nippon Shokubi Kagaku Kogyo Co., LTD. Sept. 6, (1977).

101.- Adachi, S., Tayakama, S., Koyama, A., Miyakoshi, T., Japan kokai 77,02,289 to TDK Electronics Co., LTD. Jan. 10, (1977).

102.-Mitsuo, Y., Ohara, Y., Umezawa, H., Japan Kokai 77,122,291 to Denki Kagaku Kogyo K.K. oct. 14, (1977).

103.-Sugano, T., Shimizu, S., and Kamamori, M., Japan Kokai 76,140,873 to Nippon Electric Co., LTD. Dec. 4, (1976).

104.-Tamura, T., Fujita, N., matsura, C., Ito, W., Negishi, N., U.S. 4,097,576 to Industrial Research Institute, Jane 27, (1978).

105.-Ohbayashi, S., Veda, K., Iwatsubo, H., Dkabe, T., Japan Kokai 77,60,285 to Setetsu Kagaku Co., LTD. May 18, (1977).

106.-Takeuchi, J., Itou, S., Itou, K., Brit. 1,447,089 to Ube Industries June 22, (1977).

107.-Yoshida, M., Yamagushi, S., Hirano, Y., Ohtake, K., Japan Kokai 77,116,777 to Nippon Steel Corp. Sept. 30, (1977).

108.-Saida, T., Igushi, M., Kato, T., Japan Kokai 77,89,560 to Mitsui Toatsu Chemical, Inc. Jan. 23, (1976).

109.-Iguchi, S., Saida, T., Kato, T., Japan Kokai 77,93,688 to Mitsui Toatsu Chemical, Inc. Aug. 6, (1977).

110.-Gondo, H., Ayusawa, S., Tsuchiya, k., Fujassshima, M., Japan Kokai 76,141,770 to Nippon Steel Corp. Dec. 6, (1976).

- 111.-Gondo, H., Ayusawa, S., Tsuchiya, K., Fujassshima, M., Japan Kokai 76,141,769 to Nippon Steel Corp. Dec. 6, (1976).
- 112.-Shishida, F., Matsuoka, H., Yamada, T., Tsuda, K., Japan Kokai 77,80,271 to Nikki K.K. July 5, (1977).
- 113.-Yokoyama, H., Ogawa, H., Hiro, M., Sera, T., Japan Kokai 77,66,891 to Mitsubishi Heavy Industries, LTD. June 2, (1977).
- 114.-Matsuoka, H., Yamada, T., Ohsato, K., Japan Kokai 77,29,289 to Japan Gasoline Co., LTD. Mar. 5, (1977).
- 115.-Matsuoka, H., Adachi, K., Ohsato, K., Japan Kokai 77,29,481 to Japan gasoline Co., LTD. Mar. 5, (1977).
- 116.-Sato, K., Terasa, K., Kijiko, M., Japan Kokai 77,78,751 to Ashai Glass Co., LTD. July 2, (1977).
- 117.-Adachi, S., Takayama, S., Koyama, A., Miyakoshi, T., Japan Kokai 76,141,789 to Tokio Electric Chemical Co., LTD. Dec. 6, (1976).
- 118.-Japan Kokai 76,111,467 to Exxon Research Engineering Co., Oct. 1, (1976).
- 119.-Tamura, T., Fujita, M., Matsuiira, C., Ito, W., Negishi, N., Ger. Offen. 2,709,064 to Research Foundation for the Development of Industries Sept. 15, (1977).
- 120.-Inaba, M., Kamino, Y., Nagai, K., Maeda, K., Japan Kokai 77,103,373 to Hitachi Shipbuilding and Engineering Co., LTD. Aug. 30, (1977).
- 121.-Sato, S., Matoba, S., Matsushita, S., Yamashita, S., Japan Kokai 77,75,656 to Asahi Glass Co., LTD., June 24, (1977).

122.-Uchino, T., sato, K., Terase, K., Ikemura, M., Japan Kokai 77,70,978 to Asahi Glass Co., LTD. June 13, (1977).

123.-Usunomiya, K., Soga, K., Shimasaki, K., Mito, Y., Aoki, M., Haseba, S., Mike, H., Masaki, M., German Offen. 2,634,279 to Kobe Steel, LTD. Mar. 10, (1977).

124.-Shiraishi, T., Shimizu, S., Ichihashi, H., Shindo, T., U.S. 4,-1-,238 to Sumimoto Chemical Co., LTD. Mar. 1, (1977).

125.-Okano, T., Matsushita, s., Sakurada, M., takami, H., Konuma, K., Japan Kokai 77,123,371 to Mitsubishi Chemical Industries Co.,LTD. Oct. 17, (1977).

126.-Takami, K., Abe, S., Takigawa, Y., Tutumi, T., Kinsho, Y., Ger. Offen. 2,727,649 to Mitsubishi Chemical Industries Co., LTD. Dec. 29, (1977).

127.-Uno, S., Matsuda, S., Kato, S., Imahashi, J., Nakajima, F., Watanabe, Y., Imanari, M., Japan Kokai 77,42,463 to Hitachi LTD.; Mitsubishi Petrochemical Co., LTD. Apr. 2, (1977).

128.-Matsuda, S., Uno, S., Kato, A., Imahashi, J., Nakajima, F., Watanabe, Y., Imanori, M., Japan Kokai 77,42,464 to Hitachi LTD., Mitsubishi Petrochemical Co., LTD.; Babcock-Hitachi K.K. Apr. 2, (1977).

129.-Saito, K., Inoue, A., Aoki, T., Horie, K., Ono, T., Ohara, T., Japan Kokai 76,142,490 to Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., LTD. Dec. 8, (1976).

130.-Watanabe, Y., Imanari, M., Takeuchi, M., Matsuda, S., Uno, S., Nakajima, F., Japan Kokai 77,76,289 to Mitsui Petrochemical Industries, LTD.; Hitachi LTD.; Babcock-Hitachi,

K.K. June 27, (1977).

131.-Inoue, A., Saito, K., Aoki, Y., Horie, K., Ono, T., Ohara, T., Japan Kokai 76,144,396 to Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., LTD. DEC. 11, (1976).

132.-Yoshihiro, Naruse., Takeshi, Hata., and Hisashi, Kishitaka., PROPERTIES AND PERFORMANCES OF VARIOUS IRON OXIDE CATALYSTS FOR NO REDUCTION WITH  $NH_3$ . Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19/57-61/(1980).

133.-Vaughan., D.E.W., INDUSTRIAL USES OF ZEOLITE CATALYSTS.  
Davison Chemical Division, W.R. Grace & Co.  
Washington Research Center  
7379 Route 32  
Columbia, Md. 21044  
U. S. A.

134.-Abe, K., Rikimaru, H., Kakatuji, T., Tamura, S., Hasegawa, H., Yamazaki, I., Japan Koakai 77,48,582 to Sakai Chemical Industry Co., LTD. Apr. 18, (1977).

135.-Inoue, A., Suzuki, T., Saito, K., Aoki, Y., Ono, T., Ohara, T., Japan Kokai 77,122,293 to Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., LTD. Oct. 14, (1977).

136.-Nakajima, F., Takeuchi, M., Matsuda, S., Uno, S., Mori, T., Watanabe, M., Imanari, M., U.S 4,085,193 to Hitachi LTD. and Mitsubishi Petrochemical Co., Apr. 18, (1978).

137.-Abe, H., Moriguchi, S., Takenaka, J., Miyazawa, M., Nishida, T., Japan Kokai 76,144,371 to Nippon Kokan K.K. Dec. 11, (1976).

138.-Abe, H., Takena, J., Japan Kokai 77,46,385 to Nippon Kokan K.K. Apr. 13, (1977).

- 139.-Abe, H., Takenacka, J., Japan Kokai 77,46,567 to Nippon Kokan K.K. Apr. 15, (1977).
- 140.-Maeshima, T., Nishikawa, E., Nakamura, M., Japan Kokai 76,147,470 to Tao Nenryo Kogyo K.K. Dec. 17, (1976).
- 141.-Fujita, H., Matsuura, C., Tamura, T., Oshima, K., Ito, W., Nesgishi, N., Nippon Kagaku Kaishi, 5/722/(1977).
- 142.-Tagaya, H., Sakurada, S., Kaya, H., Suzuki, S., Japan Kokai 77,39,592 to Toa Henry Kogyo K.K. Mar. 26, (1977).
- 143.-Carter, J.L., Chapman, M.T., Yaokan, B.G., U.S. 3,985,094 to Gulf Oil Corporation (1975).
- 144.-Nishikawa, Y., Maeshima, T., Itoh, T., Kamiyama, S., U.S. 4,104,361 to Exxon Research and Engineering Co., Aug. 1, (1978).
- 145.-Van der Grift, C.J.G., mulder, A., and Geus, J.W CHARACTERIZATION OF SILICA-SUPPORTED COPPER CATALYST BY MEANS OF TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION. Applied Catalysis, 60/181-192/(1990).
- 146.-Maureen, E., Cooper., and Frost J., NEW IRON NICKEL ALLOY CATALYST FOR FISHER-TROPSCH SYNTHESIS. Applied Catalysis, 57/L5-L8/(1990).
- 147.-Cordile, C.M., Tapp, N.J., and Milestone, N.B. SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN IRON-SUBSTITUTED ALUMINOPHOSPHATE MOLECULAR SIEVE ZEOLITES, 10/February, (1990).
- 148.-Gao, Zi., Bin, Zhang and Jun, Cui., ACTIVITY OF HIGHLY DISPERSED $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ON MOLECULAR SIEVES FOR ETHYLBENZENE DEHYDROGENATION. Applied Catalysis, 72/(1991).

149.-Cagnoli, M.V., Marchetti, S.G., Gallegos, N.G., et. al., INFLUENCE OF THE SUPPORT ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF HIGH DISPERSION Fe CATALYSTS IN THE FISHER-TROSCH REACTION Journal of Catalysis 123/21-30/(1990).

150.-Pop, G., Musca, G., Pop, E., et. al., IRON COMPLEXES USED FOR THE PREPARATION OF ZEOLITE SUPPORTED IRON CATALYST.

151.-Holger, C., Andersen, W.J., et. al., CATALYTIC TREATMENT OF NITRIC ACID PLANT TAIL GAS INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. 53/3/March, (1961).

152.-Newman, D.J., NITRIC ACID PLANT POLLUTANTS CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS 67/2/February, (1977).

153.-Willey, R.J., Eldridge, J.W., and Kittrell, J.R., MECHANISTIC MODEL OF THE SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 24/2/(1985).

154.-Leist, N.R., Bockhold, J.J., and Keck, D.E., THE DESIGN AND OPERATION OF PILOT UNIT FOR NOX DESTRUCTION WITH AMMONIA AND SYNTHETIC MORDENITE CATALYST. National Lead Company of Ohio 45239. Prepared for the U.S. Energy Research and Development Administration Under Contract No. EY-76-C-05-1156. December, (1976).

155.-Adlhard, O.J., Hindin, S.G., and Kenson, R.E., NITROGEN OXIDE POLLUTION PROCESSING NITRIC ACID TAIL GAS. Chemical Engineering Progress. 67/2/February, (1975).

156.-Baurle, G.L., Wu, S.C., and Ken Nobe., REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA ON NOBLE METAL CATALYST. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14/2/(1975).

157.-Blanco, J., García de la Bamda, J.F., Avila, P., and Melo, F., SELECTIVE REDUCTION OF NITRIC OXIDE ON NICKEL OXIDE-COOPER OXIDE SUPPORTED CATALYSTS. J. Phys. Chem. 90/4784-4793/(1986).

158.-Joithe, W., Bell, T.A., and Lynn, S., REMOVAL AND RECOVERY OF NOx FROM NITRIC ACID PLANT TAIL GAS BY ADSORPTION ON MOLECULAR SIEVES. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 2/3/(1972).

159.-Bartok, W., ENERGY AND ENVIRONMENTAL RESEARCH CORPORATION EDISON NEW JERSEY. PREPRINT EXTENDED ABSTRACT. Presented Before the Division of Environmental Chemistry American Chemical Society. Denver, Colorado, April 5-10, (1987).

160.-Kiovsky, R.J., Goyette, J.W., and Notermann, M.T., ACID SITE PROMOTION OF MORDENITE. Journal of Catalysis. 52/25-31/(1978).

161.-Andersen, C.H., Green J.W., and Steele, R.D., CATALYTIC TREATMENT OF NITRIC ACID PLANT TAIL GAS. Industrial and Engineering Chemistry. 5/3/192-204/March, (1961).

162.-Happel, J., Hnatow, A.M., Bajar, L., and Kundrath, M., LANTHANUM TITANATE CATALYST-SULPUR DIOXIDE REDUCTION. Ing. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 14/3/154-158/(1975).

163.-Wing, C.W., and Ken, Nobe., REDUCTION OF NO WITH NH<sub>3</sub> ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AND TiO<sub>2</sub>-SUPPORTED METAL OXIDE CATALYST. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25/179-186/(1986).

164.-Wauthoz, P., Ruwet, M., Machej, T., and Grange, P., INFLUENCE OF THE PREPARATION METHOD ON THE V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> CATALYST IN SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA. Applied Catalysis, 69/149-167/(1991).

165.-Yoshihiro, Naruse., Takeshi, Ogasawara., Toshihiko, Hata., and Hisashi, Kishitaka DEACTIVATION OF IRON OXIDE CATALYSTS DURING NO<sub>x</sub> REDUCTION WITH NH<sub>3</sub> IN FLUE GASES Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19/62-65/(1980).

166.-Courty., Raynal, B., Rebours, B., Prigent, M., and Sugler, A., EXHAUST GAS CATALYTIC REDUCTION OF NITROGEN OXIDES OVER NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SOLID SOLUTIONS. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19/226-231/(1980).

167.-Maki, Tokagi., Tomoji, Kawai., Mitsuguki, Suma., Takaharu, Onishi., and Kenzi, Tamaru. THE MECHANISM OF THE REACTION BETWEEN NO<sub>x</sub> AND NH<sub>3</sub> ON V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> IN THE PRESENCE OF OXIGEN. Journal of Catalysis. 50/441-446/(1977).

168.-Susumo, Okasaki., Masanori, Kumasaka., Jiro, Yoshido., and Koji, Kosaka. EFFECT OF SULPHATE ION ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF MoO<sub>x</sub>-TiO<sub>2</sub> FOR THE REDUCTION OF NO WITH NH<sub>3</sub>. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Des. Dev. 20/301-304, (1981).

169.-Kummer, J.T., USE OF NOBLE METALS IN AUTOMOBILE EXHAUST CATALYST. J. Phys. Chem. 90/4747-4752/(1986).

170.-Otto, K., Shelef, M., and Kummer, J.T., STUDIES OF SURFACE REACTIONS OF NITRIC OXIDE BY NITROGEN-15 ISOTOPE LABELING I. THE REACTIONS BETWEEN NITRIC OXIDE AMMONIA OVER SUPPORTED PLATINUM AT 200-250°C. The journal of Physical Chemistry. 74/3/2690-2698/(1970).

171.-Eskinazi, D., and Cichanowicz, J.E., Linak, W.P., and Hall, R.E., STATIONARY COMBUSTION NO<sub>x</sub> CONTROL. Symposium presented at the 1989 on Stationary Combustion NO<sub>x</sub> Control. Held 6-9, 1989 in San Fco. Cosponsored by the Electric Power

Research Institute (EPRI) and the Environmental Protection Agency (EPA) the Symposium was fifth in abiennial series.

172.-Pence, D.T., Thomas, T.R., NOX ABATEMENT AT NUCLEAR PROCESSING PLANTS. Allied Chemical Corporation Idaho Chemical Programs-Operation Office 550 Second Street. Idaho Falls, Idaho 83401. Work Performed under USAEC Contract. AT(10-1)-1375 S-72-1.

173.-Dragomir, B.B., Xiau, Lang., et. al., BINDER/SUPPORT EFFECT ON THE ACTIVITY AND SELECTIVITY OF IRON CATALYSTS IN THE FISHER-TROPSH SYNTHESIS. Ind. Eng. Chem. Res. 29/8/(1990).

174.-Roozeboom, Fred., Jos Van Dillen, A., Geus, W.J., and Gellings, J.P., VANADIUM OXIDE MONOLAYER CATALYST 4. THE CATALYTIC OXIDATION OF CARBON MONOXIDE. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20/304-309/(1981).

175.-Tasuo, Shiraishi., Sinkichi, Shimizu., Hiroshi, Ichihashi., Tadashi, Shindo. PROCESS FOR SELECTIVE REMOVAL OF NITROGEN OXIDES FROM WASTE GASES. U.S. 4,010,238 Mar. 1, (1977).

176.-Levine, S.P., Storder, R.T., Stordeur, C.M., Schutzle, D., Hammannd, J.S., and Nasea, J., ORGANIC EMISSIONS FROM STATIONARY SOURCE-IV. ANALYTICAL TECHNIQUES FOR THE ABATEMENT OF ENAMEL PANT BAKE OVEN EMISSIONS. Ford Motor Company, Engineering and Research Staff-Research Research Glendale 9022, 24500 Glendale Ave., Redford, Mich.-48239.

177.-Kiouisky, J.R., Koradia, P.B., and Hook, D.S. ZEOLON<sup>R</sup>-SO<sub>2</sub> REMOVAL PROCESS.

178.-Darlan, S.T., Eldridge, J.W., and Kutrell, J.R., CATALYSTS FOR NOx REDUCTION USING AMMONIA. Environmental Progress. 1/2/84-88/May, (1983).

179.-Coe, W.W., COMBUSTION: EFFICIENCY VS NO<sub>x</sub>. Hydrocarbon Processing, 56/130-134/May, (1980).

180.-Wasser, J.H., and Perry, R.B., DIESEL ENGINE NO<sub>x</sub> CONTROL WITH SCR. U.S. Environmental Protection Agency Air Research Triangle Park, NC 27771.

181.-Chapman, O.I., Wamfler, G.A., A REVERSIBLE COMPLEX OF NITROUS OXIDE WITH COBALT (II) TYPE-A SYNTHETIC ZEOLITE. Journal of the American Chemical Society. 91/19/September 10, (1969).

182.-Winter, E.R.S., THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE ON METALLIC OXIDES. PART II. Journal of Catalysis. 19/32-40/(1970).

183.-Ziethen, H.M., Trautwein, A.X., Winkler, H., and Schmidt, F., IRON PARTICLE CHARACTERIZATION IN NaX ZEOLITE TEMPERATURE DEPENDENT MOSSBAUER AND FM STUDIES AND FM STUDIES.

184.-Tsotomu, Shikada., Kaoru, Fujamoto., Kaiseki, Kunugi., and Hiro-o, Tominaga. REDUCTION OF NITRIC OXIDE WITH AMMONIA ON VANADIUM OXIDE CATALYTS SUPPORTED ON HOMOGENEOUSLY PRECIPITATED SILICA-TITANIA. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20/91-95/(1981).

185.-Masatoshi, Nagai., Kaoru, Matsumoto., Kazuya Uetake., and Noriyuki, Sakikawa. HYDRODESULFURATION OF DIBENZOTIOPHENE ON IRON-ENCHANGED  $\gamma$  ZEOLITE. Bull. Chem. Soc. Jpan. 63/2745-2747/(1990).

186.-Atsushi, Inhara., Take-Aki, Mitsudo., Waacki, Morita., and Yushihida, Watanabe. FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS CATALYSED BY Fe-ALCALINE EARTH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PREPARED FROM [NET-H][HFe<sub>3</sub>(CO)<sub>11</sub>]. Sekiyu Gakkaishi. 33/5/327-331/(1990).

- 187.-Yunezo, Maeda., Noriyuki, Kato., Satomi, Kawasaki., et. al., CHARACTERIZATION OF IRON SPECIES IN  $\gamma$ -TYPE ZEOLITE AND MODIFIED FORM OF THE ZEOLITE. Zeolites, 10/21-27/January, (1990).
- 188.-Elichiroh, Nishikawa., Tajuki, Itoh., Tsugio, Maeshima., Setsuo, Kamiyama., CATALYST FOR REDUCTION OF NITROGEN OXIDES AND PROCESS FOR PREPARING. U.S 4,104,361, Aug. 1., (1978).
- 189.-Break, D.W., Tomawanda, N.Y., METAL-LOADED MOLECULAR SIEVES. U.S. 3,013,984. Dec. 19, (1961).
- 190.-Bein, T.H., Schmiester, G., and Jacobs, P.A., CHARACTERIZATION OF A NEW IRON-ON ZEOLITE AND FISCHER-TROPSCH CATALYST.
- 191.-Wong, W.C., and Nobe, Ken., REDUCTION OF NO WITH  $\text{NH}_3$  ON  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -AND  $\text{TiO}_2$ -SUPPORTED METAL OXIDE CATALYST. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25/179-186/(1986).
- 192.-Krefcher, R.A., Hills, Clarendon., et. al., REMOVAL OF SULFUR OXIDES AND PARTICULATES WITH COPPER-CONTAINING ABSORBERS. U.S. 4,612,172. Sep. 16, (1986).
- 193.-Becker, E.R., Jung, H.J., SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION CATALYSTS. U.S. 4,695,438. Sep. 22, (1987).
- 194.-Jung, H.J., Pa, Hayne. SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION CATALYSTS. U.S. 4,695,437. Sep. 22, (1987).
- 195.-Carter, J.L., Chapman, M.T., PROCESS FOR SELECTIVE REDUCTION OF OXIDES OF NITROGEN. U.S. 3,895,094. July 15, (1975).

196.- Gerdes, W.H., Lim, Charlers., Szmanski, T., CATALYST FOR REDUCTION OF OXIDES OF NITROGEN. EP. 0,234,441.A2.

197.-Butler, C.H.S., MacGauley, P.J., METHOD OF REMOVING GASEOUS POLLUTANTS FROM FLUE GAS. U.S. 4,246,242. Jan. 20, (1981).

198.-Heck, R.M., Keith, C.D., VANADIUM OXIDE CATALYST FOR NITROGEN OXIDE REDUCTION AND PROCESS USING THE SAME. EP. 0,161,743.A2

199.-Dean, A.M., NON-CATALYTIC PROCESS FOR REDUCING NO EMISSIONS OF COMBUSTION EFFLUENTS. EP. 0,079,171.A1. October 27, (1982).

200.-Milton, R.M., MOLECULAR SIEVE ADSORBENTS. U.S. 2,882,243. Apr. 14, (1959).

201.-Plank, C.J., Rosinski, E.J., CATALYTIC HYDROCARBON CONVERSION WITH A CRISTALLINE ZEOLITE COMPOSITE CATALYST. U.S. 3,140,253. July 7, (1964).

202.-Jalbing, J.I., CATALYTIC CONVERTER WITH UNIFORM AIR DISTRIBUTION AND MIXING WITH THE EXHAUST GASES. U.S. 4,238,456. Dec. 9, (1980).

203.-Corone, J.M., CATALYST AND METHOD OF MAKING THE SAME. U.S. 4,419,394. Dec. 6, (1983).

204.-Heeyoung Yoon., Statnick, R.M., U.S. 4,613,487. Sep. 23, (1986).

205.-Bailey, C.H., CASELESS MONOLITHIC CATALYTIC CONVERTER. U.S. 4,250,146. Feb. 10, (1981).

206.-Davies, R.G., METALLIC SUPPORTED CATALYTIC SYSTEM AND A

METHOD OF MAKING IT. U.S. 4,247,422. Jan. 27, (1981).

207.-Smith, R.P., VEHICLE DOOR HINGE. U.S. 3,006,683. July 30, (1958).

208.-Breck, D.W., Tanawanda., and Milton, R.M., GROUP IB METAL CATALYST. U.S. 3,013,985. Dec. 19, (1961).

209.-Glaser, H.I., Anderson, S.C., METHOD AND APPARATUS FOR MELTING AND FEEDING HEAT-SOFTENABLE MATERIALS. U.S. 3,013,096. Dec. 12, (1961).

210.-Bukata, S.W., Castor, C.R., CATALYTIC MATERIALS. U.S. 3,013,988. Dec. 19, (1961).

211.-Rabo, J.A., Pickert, P.E., AMORPHOUS ALUMINOSILICATE CATALYST COMPOSITIONS FOR HYDROCARBON CONVERSION REACTIONS. U.S. 3,114,695, DEC. 17, (1963).

212.-Rabo, J.A., Buffalo, P.E., Pickert, P.E., Boyle, J.E., U.S. 3,130,006. Apr. 21, (1964).

213.-Wilson, C.P., PREPARATION OF A SILICA-ALUMINA CRACKING CATALYST U.S. 3,130,156. Apr. 28, (1964).

214.-Frilette, V.J., Hill, Cherry and Wetz, P.B., HYDROCARBON CONVERSION WITH CRYSTALLINE ACID-METAL ALUMINOSILICATES. U.S. 3,140,252. July 7, (1964).

215.-Joustra, A.h., and Carolus, M.A., BIVALENT METAL-ALUMINATE CATALYST. EP. 0,210,681.A1. Jun. 27, (1986).

216.-Kawanda, Shuichi., Teraoka, Yasutake., CATALYST AND METHOD FOR CATALYTICALLY DESCOMPOSING NITROGEN OXIDES. EP. 0,445,816.A1.

- 217.-Kasahara, Senshi., Kamiyama, Katumi, et. al CATALYST FOR REDUCING NITROGEN OXIDES FROM EXHAUST GAS. EP. 0,415,410.A1. Aug. 30, (1990).
- 218.-Harrison, P.G., VEHICLE EXHAUST GAS CATALYST. EP. 0,328,373, Aug. 02, (1989).
- 219.-Glanstone, M.B., PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CORPO CERAMICO BEM COMO O CORPO CERAMICO DESTINADO A SER UTILIZADO PARA SOPORTE DE CATALIZADORES DE ESCAPAMENTO DE VEICULOS. PI. 8,906,554.A. Jun. 18, (1991).
- 220.- Hass, Jürgen., Steinwandel, Jürgen., KATALYSATOR ZUR SELEKTIVEN REDUKTION VON STICKOXIDEN. EP. 0,326,607.A1. Nov. 26, (1988).
- 221.-Kuehl, G.H., IRON-CONTAINING SILICATE HAVING ZSM-5 CRYSTALLINE STRUCTURE, ITS METHOD OF PREPARATION, AND ITS USE IN HYDROCARBON CONVERSIONS. CAN. 1,253,840. Sep. 05, (1989).
- 222.-Chinchen, G.C., Jennings, J.R., COOPER CATALYST FOR CARBON OXIDE CONVERSION EP. 0,296,734.A1. Aug. 6, (1988).
- 223.-Kittrell, J.R., Herman, D.L., PROCESS FOR REDUCING NITRIC OXIDES. U.S. 4,473,535. Sep. 25, (1984).
- 224.-Pence, D.T., REDUCTION OF NITROGEN OXIDES WITH CATALYTIC ACID REITANT ALUMINOSILICATE MOLECULAR SIEVES AND AMMONIA. U.S. 4,220,632. Sep. 2, (1980).
- 225.-Adawi, M.K., Briggs, A.D., U.S. 4,024,706. (1977).
- 226.-Deepak. T.S., Brian, R.D. et. al., HYDROGENATION CATALYST, PROCESS FOR PREPARING AND PROCESS OF USING SAID CATALYST. EP. 0,424,069.A1. Oct. 15, (1990).

- 227.-Sand, L.B., SYNTHETIC MORDENITE AND PREPARATION THEREOF.  
U.S. 3,436,174. March 12, (1963).
- 228.-U.S. 3,013,938. Dec. 19, (1961).
- 229.-U.S. 4,557,912. Dec. 10, (1985).
- 230.-U.S. 3,013,984. Dec. 19, (1961).
- 231.-Maramatsu, Gyo., et. al., EXHAUST GAS PURIFICATION  
CATALYST. GB. 2,236,493.A. October 04, (1991).
- 232.-U.S. 4,473,535. Sep. 25, (1984).
- 233.-U.S. 4,220,632. Sep. 2, (1980).
- 234.-Drzaj, B., Hocevar, S., and Pejovnik, S.  
ZEOLITES, SYNTHESIS, STRUCTURE, TECHNOLOGY AND APPLICATION  
Elsevier Science Publishers B.V., 1985.
- 235.-Información recabada en el Instituto Mexicano del  
Petróleo (confidencial).