

REDUCCIÓN DE ÓXIDOS DE NITRÓGENO CON CATALIZADORES ZEOLÍTICOS INTERCAMBIADOS CON COBALTO

Enrique Alexis García Moya, Felipe Bustamante Londoño, Consuelo Montes de Correa*

Recibido: Septiembre 30/98 - Aprobado: Marzo 8/99

Keywords: NO_x, Selective Catalytic Reduction, Co-zeolites, mordenite, ferrierite, ZSM-5, methane.

reacción aproximadamente a la mitad debido posiblemente al envenenamiento de algunos sitios activos.

RESUMEN

Se presenta un estudio sobre la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x con metano en presencia de oxígeno en exceso con varios catalizadores a base de las zeolitas mordenita, ferrierita y ZSM-5 intercambiadas con diferentes cargas de cobalto y con las correspondientes zeolitas en forma ácida. Cuando la mezcla reactiva contenía mayormente NO₂ en lugar de NO, los catalizadores ácidos mostraron las más altas velocidades de formación de N₂ en condiciones secas. Las mayores actividades se obtuvieron con los catalizadores Co-mordenita, siguiendo en orden de actividad los catalizadores Co-Ferrierita y Co-ZSM-5. El catalizador Co-Mordenita más activo se ensayó con una mezcla reactiva donde predominó el NO en lugar del NO₂ bajo condiciones secas e hidrotérmicas y en presencia de SO₂. Con la adición de 8% de agua a la mezcla de reacción se observó desactivación reversible, especialmente a bajas temperaturas. La adición de 60 ppm de SO₂ disminuyó la velocidad de

ABSTRACT

The Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO_x by methane in excess oxygen was studied over several zeolite catalysts, namely cobalt loaded mordenite, ferrierite, ZSM-5 and the corresponding acid forms. When NO₂ predominated in the NO_x mixture the acid forms showed the highest N₂ formation rates under dry conditions. Mordenite supported catalysts were the most active ones followed by ferrierite and ZSM-5. The most active Co-Mordenite catalyst was tested using a NO_x mixture, containing mostly NO, under dry conditions and in the presence of water and SO₂. The addition of 8% water to the reaction mixture lead to a reversible deactivation, mainly at low temperatures. When the reaction mixture contained 60 ppm SO₂ the N₂ formation rate decreased about a half likely due to SO₂ poisoning.

* Grupo de Investigación en Catálisis Ambiental. Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia. Autor a quien debe dirigirse la correspondencia.

INTRODUCCIÓN

Se ha reportado (1,2) que la acidez de las zeolitas es fundamental en el proceso de Reducción Catalítica Selectiva (RCS) de NOx con hidrocarburos. Algunos autores (3) afirman que los sitios protónicos promueven la reacción mientras que los sitios Co^{2+} son activos para la oxidación del NO a NO_2 . Por otro lado, se ha considerado que el Co^{2+} es el sitio activo en los diferentes catalizadores zeolíticos de la familia pentasil para la RCS de NOx con metano y que la acidez no es importante (4). No obstante, los resultados han mostrado tendencias disímiles de acuerdo con el nivel de intercambio, la velocidad espacial, la concentración predominante en la mezcla de NOx (NO o NO_2) y la temperatura de reacción, entre otras.

En este trabajo se estudió la RCS de NOx con metano en exceso de oxígeno empleando las zeolitas ZSM-5, Ferrierita y Mordenita tanto en las formas ácidas como intercambiadas con cobalto. Se usaron dos mezclas diferentes de NOx; la primera contenía 300 ppm de NO_2 y 100 ppm de NO, mientras que la segunda mezcla contenía 1432 ppm de NO y 4

ppm de NO_2 . La actividad del mejor catalizador en condiciones secas se examinó en presencia de SO_2 , H_2O y $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ bajo condiciones típicas de fuentes de emisión que usan diesel como combustible.

EXPERIMENTACIÓN

Preparación de los catalizadores

Las zeolitas Na-Mordenita y Na-ZSM-5 se sintetizaron partiendo de sistemas completamente inorgánicos (5). Na-K-Fer se sintetizó usando pirrolidina como agente estructurante (6). Este compuesto se removió por calcinación a 450°C durante tres horas. Previo al intercambio con cobalto las zeolitas se intercambiaron con NH_4NO_3 tres veces durante períodos de 12 horas cada uno a temperatura ambiente. El intercambio con cobalto se realizó usando soluciones de acetato de cobalto, $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, de concentraciones 0.02, 0.06 y 0.09 M a 90°C bajo reflujo durante 24 horas. Posteriormente, los sólidos se filtraron, se lavaron con abundante agua desionizada y se secaron a 60°C . La cristalinidad de las

Catalizador	Molaridad de la solución de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	Si/Al	Co/Al	Na/Al	% Co
Co-FER-10-48	0.02	9.69	0.24	0.004	1.69
Co-FER-10-158	0.06	9.63	0.79	0.004	5.23
Co-FER-10-174	0.09	9.56	0.87	0.004	5.79
Co-MOR-6-56	0.02	5.79	0.28	0.01	3.05
Co-MOR-6-68	0.06	5.83	0.34	0.007	3.66
Co-MOR-6-84	0.09	5.78	0.42	0.01	4.40
Co-ZSM5-10-90	0.02	9.60	0.45	0.01	3.10
Co-ZSM5-10-186	0.06	9.99	0.93	0.008	5.88
Co-ZSM5-10-188	0.09	10.05	0.94	0.008	5.70

zeolitas intercambiadas con amonio y con cobalto se determinó por difracción de rayos X. En ningún caso se notaron fases extrañas. En la tabla 1 se presenta el porcentaje (%) de cobalto y la composición de los catalizadores, obtenida por absorción atómica, en términos de las relaciones Si/Al, Co/Al y Na/Al.

Estudios catalíticos

Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor de vidrio Pyrex del tipo tubular, (diámetro interior de $\frac{3}{4}$ ") calentado por medio de un horno eléctrico. El reactor está provisto de un termopozo metálico en el cual se introduce una termocupla tipo J conectada a un controlador de temperatura que regula y registra la temperatura en todo instante. El reactor tiene dos entradas independientes en acero inoxidable (diámetro $\frac{3}{4}$ ") hasta el lecho catalítico, una para el O_2 y la otra para la mezcla NO/He y CH_4 /He. Inmediatamente después de la zona de reacción se conectó una expansión en vidrio con junta mecánica para bajar la temperatura. En los ensayos hidrotérmicos la expansión se refrigeró rodeándola con un baño termostático en aluminio conteniendo etanol líquido a $5^\circ C$ con el fin de condensar el agua de la mezcla a la salida del reactor antes de ser analizada en el cromatógrafo y evitando el inundamiento de las columnas.

Cada catalizador se tamizó entre mallas 40 y 80 antes de usarlo. El peso de catalizador fue variable y el flujo de la mezcla reactiva se mantuvo constante. Por lo tanto, la velocidad espacial estuvo entre 20 000 y 40 000 h^{-1} . La composición de la mezcla inicial fue: 300 ppm NO_2 ,

100 ppm NO, 2300 ppm CH_4 y 6% O_2 . Todos los catalizadores se pretrataron por calentamiento hasta $400^\circ C$ en flujo de helio y luego en presencia de 6% de oxígeno durante 30 minutos. Los gases de la alimentación y los productos de reacción se analizaron en un Cromatógrafo de Gases Varian Star 3400 con un detector de conductividad térmica usando las columnas malla molecular 5 A y porapak Q. En el cálculo de la rata de formación de N_2 se tuvo en cuenta el N_2 remanente en el sistema después de purgarlo por más de tres horas.

El desempeño del catalizador más activo, Co-MOR-6-84, se determinó usando una mezcla de la siguiente composición: 1430 ppm NO, 4 ppm NO_2 , 2300 ppm CH_4 , y 6% O_2 . Primero se ensayó en condiciones secas luego en presencia de 60 ppm SO_2 y finalmente en presencia de 8% de agua y 60 ppm SO_2 . La concentración de NO_x se determinó usando un analizador Ecophysics CLD 700 El Ht.

La velocidad de formación de Nitrogeno (R_{N_2}) se calculó como $R_{N_2} = Ft * (C_{N_2} - C_{N_2i})$, donde Ft = Flujo de mezcla gaseosa (ml/seg), C_{N_2} = Concentración de Nitrogeno (mol/ml), C_{N_2i} = Concentración de nitrógeno remanente en el sistema después de purgado (mol/ml). Puesto que el metano participa en la reacción de la reducción catalítica selectiva y en la combustión de metano, la velocidad de esta última reacción se determinó como la diferencia entre la velocidad de desaparición total de metano (reducción + combustión) y la velocidad de formación de nitrógeno ya que la relación estequiométrica N_2/CH_4 en la reducción catalítica selectiva es 1:1; así, $R_{CH_4c} = Ft * [(C_{CH_4o} - C_{CH_4}) - (C_{N_2} - C_{N_2i})]$, siendo R_{CH_4c} la

velocidad de combustión de metano, C_{CH_4i} la concentración inicial de metano y C_{CH_4} la concentración de metano a cada temperatura. La selectividad indica la relación de agente reductor utilizado en la reducción con respecto al gastado en la combustión y se evaluó como $\alpha = R_{N_2} / R_{CH_4c}$.

RESULTADOS

Los primeros ensayos catalíticos se realizaron con los catalizadores sostenidos entre dos tapones de fibra de vidrio (Supelco), observándose que indistintamente con todos los catalizadores se obtenían picos cromatográficos correspondientes a N_2 alrededor de 250°C. Al notar este hecho se realizaron ensayos usando solamente fibra de vidrio. También se analizó la posibilidad de que la parte me-

tálica del reactor tuviera algún grado de actividad y se probó el reactor totalmente vacío, este último ensayo también permitió determinar si se presentaba algún tipo de reacción homogénea.

En la figura 1 se presenta la velocidad de formación de N_2 en función de la temperatura en el reactor con fibra de vidrio y en el reactor vacío. Dado que cuando se usó la fibra de vidrio se detectó N_2 pero no se observó disminución en la concentración de NO_x , el N_2 observado puede explicarse por dos razones, (a) la fibra de vidrio presenta ciertas características para adsorber nitrógeno y al aumentar la temperatura lo desadsorbe (b) la fibra de vidrio contiene nitratos que se descomponen a 250°C formando nitrógeno. Esta última posibilidad parece más factible ya que cuando la fibra de vidrio se calcinó a 500°C y se puso en contacto con N_2 , no se

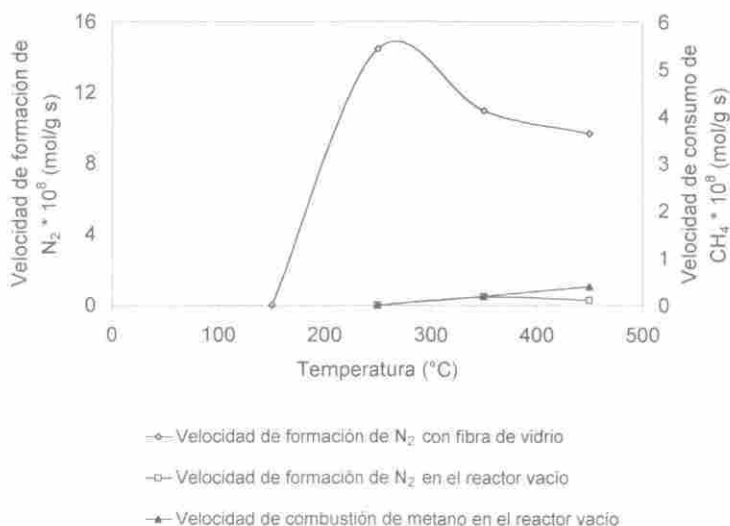


Figura 1. Formación de nitrógeno en función de la temperatura en el reactor vacío y con fibra de vidrio.

detectó nitrógeno al calentarla de nuevo entre 100-500°C. Para evitar posibles interferencias de la fibra de vidrio, en los experimentos siguientes el catalizador se soportó sobre una frita de cuarzo. Finalmente, es de anotar que las curvas obtenidas con el reactor vacío indican que las reacciones homogéneas no son significativas.

En la figura 2 se ilustra la velocidad de producción de nitrógeno con los catalizadores cuyas relaciones Co/Al son menores de 0.5. Es de resaltar que evidentemente los catalizadores a base de mordenita reflejaron mayor actividad con velocidades máximas de formación de nitrógeno entre 450-500°C. Los catalizadores con relación Co/Al > 0.5 no presentaron actividad apreciable, posiblemente debido a la formación de aglomerados de Co_3O_4 , compuesto muy poco reactivo en la re-

ducción de NO_x , tal como ha sido reportado previamente (7).

En la figura 3 se presenta la velocidad de formación de nitrógeno con los catalizadores ácidos. El orden de actividad es $\text{H-MOR} \gg \text{H-FER} > \text{H-ZSM-5}$, presentándose en todos los casos un máximo a 450°C lo cual muestra el papel relevante de la acidez en la RCS. Como se observa en la figura 4, con los catalizadores basados en mordenita no hay una relación aparente entre la carga de cobalto y la tasa de formación de N_2 cuando la temperatura es inferior a 500°C. Con el catalizador ácido se obtuvo la velocidad máxima de producción de nitrógeno a 450°C pero la actividad decreció rápidamente al incrementar la temperatura. No obstante, los catalizadores Co-MOR-6-68 y Co-MOR-6-84 exhibieron un comportamiento estable entre 300-530°C. Las tempera-

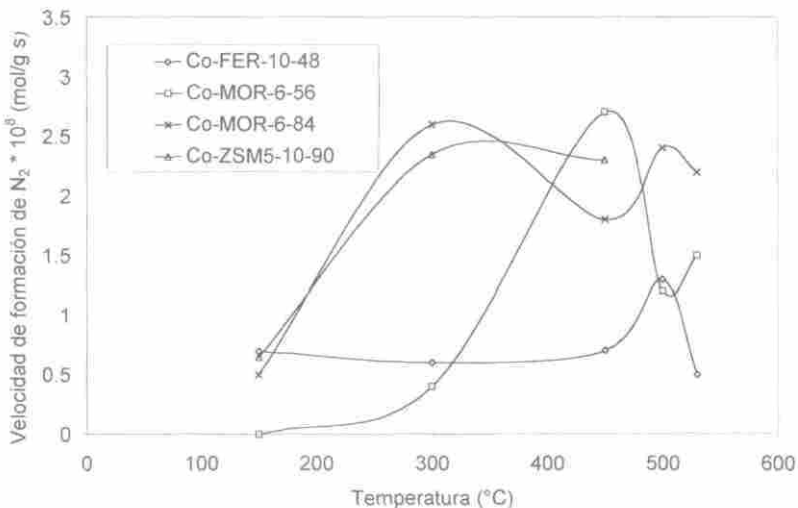


Figura 2. Velocidad de formación de nitrógeno en función de la temperatura con los catalizadores intercambiados con cobalto, relación Co/Al < 0.5. Condiciones: NO_2 300 ppm, NO 100 ppm, CH_4 2300 ppm, 6% O_2 . GHSV = 27500 h^{-1} .

turas a la cuales se inició la formación de nitrógeno en los catalizadores con las más bajas cargas de cobalto, Co-MOR-6-56 y H-MOR, fueron mayores que en los de mayor carga de cobalto. Según han reportado algunos autores (8), el metano no se adsorbe sobre los sitios de Co^{2+} sino que interactúa con especies ya adsorbidas

para formar un radical libre del tipo CH_3 . (9); esto sugiere que el comportamiento más estable para la formación de nitrógeno con aquellos los catalizadores que poseen cargas de cobalto cercanas a la estequiométrica puede ser debido al mayor número de sitios activos para la activación del metano.

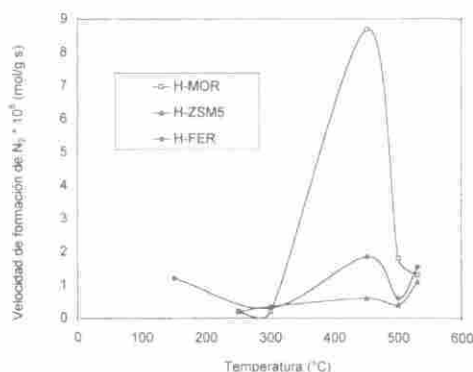
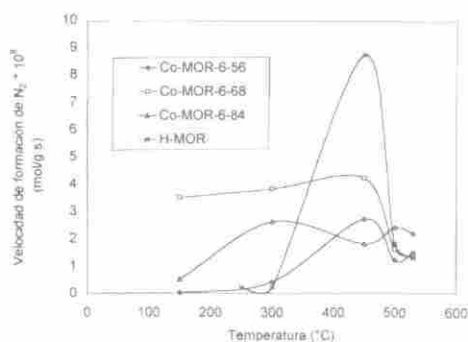


Figura 3. Velocidad de formación de nitrógeno en función de la temperatura sobre los catalizadores en forma ácida. Condiciones: NO_2 300 ppm, NO 100 ppm, CH_4 2300 ppm, 6% O_2 . $\text{GHSV} = 22500 \text{ h}^{-1}$.

En la figura 5 se presenta la rata de combustión de metano en función de la temperatura para los catalizadores con relaciones $\text{Co}/\text{Al} < 0.5$, observándose que a medida que disminuye el porcentaje de cobalto, el metano es menos selectivo para la reducción de NO_2 . Los catalizadores H-ZSM-5 y H-Ferrierita mostraron muy baja actividad para la combustión de metano. Además, no se presentó combustión de metano con H-MOR en el rango de temperatura estudiado, sugiriendo que la reducción de NO_2 a N_2 se lleva a cabo en los sitios ácidos y que estos sitios son altamente selectivos en cuanto al uso del metano. No obstante, la actividad de los catalizadores ácidos decrece a temperaturas superiores a 450°C debido a que al aumentar la temperatura las especies NO se favorecen con relación a las especies NO_2 .



Teniendo en cuenta que de los catalizadores ensayados el catalizador Co-MOR-6-84 presentó actividad en un rango am-

Figura 4. Velocidad de formación de nitrógeno en función de la temperatura sobre catalizadores a base de mordenita. Condiciones; NO_2 300 ppm, NO 100 ppm, CH_4 2300 ppm, 6% O_2 . $\text{GHSV} = 27500 \text{ h}^{-1}$.

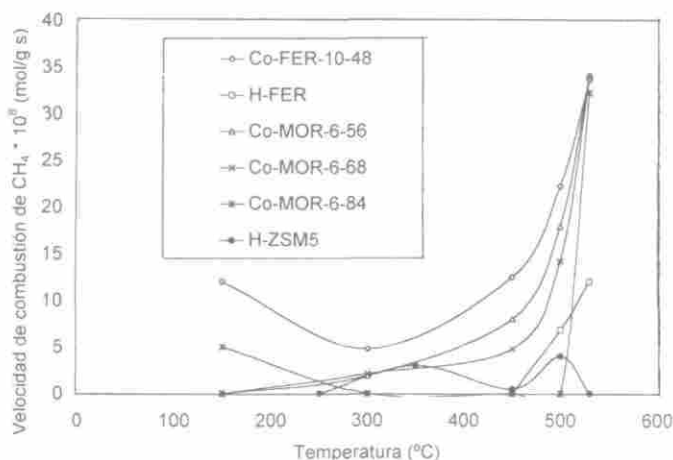


Figura 5. Velocidad de combustión de metano en función de la temperatura sobre los catalizadores con relación Co/Al < 0,5. Condiciones: NO₂ 300 ppm, NO 100 ppm, CH₄ 2300 ppm, 6% O₂. GHSV = 27500 h⁻¹.

plio de temperatura (300-530°C) se decidió ensayarlo posteriormente en condiciones secas, húmedas y adicionando H₂O + SO₂ a la mezcla reactiva que contenía mayor proporción de NO (NO = 1430 ppm, NO₂ = 4 ppm). En la figura 6, se observa que Co-MOR-6-84 es muy activo para la reducción de NO. La rata de reducción es aproximadamente constante entre 150-400°C. Por encima de 400°C la rata de formación se incrementa alcanzando una rata de reducción de NOx de

mol/g seg a 530°C.

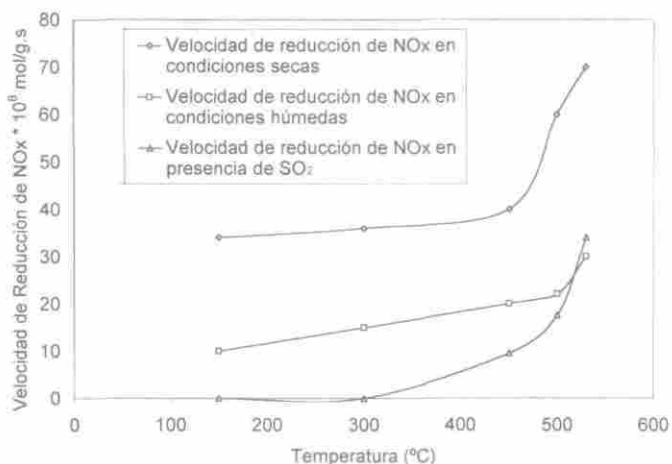


Figura 6. Velocidad de reducción de NOx en función de la temperatura sobre Co-MOR-6-84 en una mezcla rica en NO. Condiciones: NO 1430 ppm, NO₂ 4 ppm, CH₄ 2300 ppm, 6% O₂. GHSV = 42500 h⁻¹.

69×10^{-8} mol/g seg a 530°C. En presencia de 8% de agua la rata de reducción de NOx se reduce considerablemente a temperaturas de $150 < T^{\circ}\text{C} < 450$), pero a temperaturas mayores de 450°C, la reducción de NOx se incrementa. Con la adición de 60 ppm de SO₂ se observa que la actividad para la reducción disminuye a bajas temperaturas, aunque se obtiene un valor máximo de reducción de NOx de 30×10^{-8}

En la figura 7 se presentan las curvas correspondientes a la combustión de metano para Co-Mor-6-64. Bajo condiciones secas se observa combustión de CH_4 solo después de 500°C , alcanzando el valor de $31 \times 10^8 \text{ mol/g seg}$ a 522°C . El índice de selectividad muy cercano a la unidad a 450 y 500°C indica que todo el metano se estaba consumiendo en la reducción de NO_x . En presencia de agua y SO_2 la actividad para la combustión de metano es superior si se compara con la obtenida bajo condiciones secas.

DISCUSIÓN

La actividad observada con los catalizadores ácidos, principalmente H-MOR, sugiere que la actividad es proporcional a la acidez. El orden de actividad con los catalizadores ácidos estudiados fue H-MOR > H-FER > H-ZSM-5, los dos primeros fueron más activos que las correspondientes zeolitas intercambiadas con cobalto entre 400 y 530°C y sólo pudie-

ron competir con ellos los catalizadores con relaciones Co/Al cercanas a 0.5. Dada la relación Si/Al, la acidez total en la Mordenita es mayor que en Ferrierita y ZSM-5 lo cual se ve representado por una mayor actividad en la formación de nitrógeno. No obstante, parece ser que el único factor no es solamente el número de sitios ácidos sino también la fortaleza de éstos, según se desprende de la diferencia de actividad entre la Ferrierita y la ZSM-5, ambas con relación Si/Al = 10. Se ha demostrado que la fortaleza de los sitios ácidos depende entre otros factores de la electronegatividad "efectiva" de cada topología zeolítica, la cual a su vez es función directa, entre otras, de la apertura de la estructura (10). No obstante, los ángulos de enlace Si-OH-Al también juegan un papel importante en la fortaleza ácida, pudiéndose presentar en ocasiones mayor fortaleza en estructuras más pequeñas con ángulos más favorables (10). Los resultados de este estudio sugieren que la Ferrierita tiene mayor fortaleza ácida que la ZSM-5.

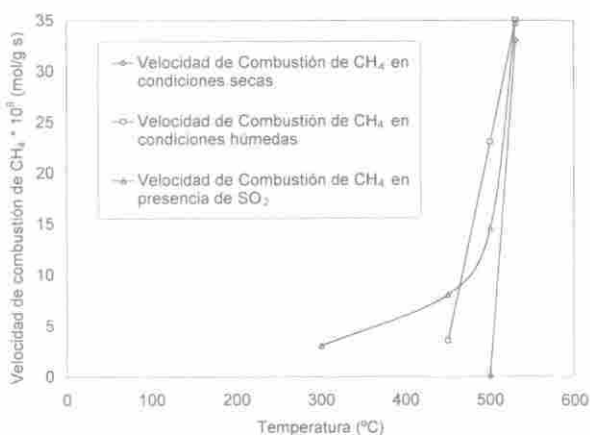


Figura 7. Velocidad de combustión de metano en función de la temperatura sobre Co-MOR-6-84. Condiciones: NO 1430 ppm, NO_2 4ppm, CH_4 2300 ppm, 6% O_2 . GHSV=42500 h⁻¹.

Adicionalmente, es interesante observar que el decrecimiento de la velocidad de formación de nitrógeno hacia 500°C es mucho menos marcada en los catalizadores con alto contenido de cobalto. Teniendo en cuenta que a esta temperatura la disponibilidad termodinámica del NO₂ es baja, parece que el Co es necesario para la oxidación de NO a NO₂. Así mismo, el comportamiento del catalizador Co-MOR-6-84, cuando se usa una mezcla rica en NO permite comprobar lo arriba indicado sobre el papel de los sitios metálicos en la oxidación del NO a NO₂. A diferencia de la mezcla rica en NO₂, no se presenta una caída brusca en la velocidad de formación de N₂ al sobrepasar los 500°C ya que el NO₂ que se descompone a NO por la condición de equilibrio a altas temperaturas, sería reemplazado por el producido a partir de NO en los sitios metálicos. En el ensayo de este mismo catalizador bajo condiciones húmedas resalta el grado de recuperación del catalizador a temperaturas mayores de 450°C, perdiendo peso la idea de desactivación y sugiriendo que se trata más bien de una adsorción reversible sobre algunos sitios activos. Además, la cristalinidad del material se mantuvo intacta, aún después de varios tratamientos en mezclas que contenían H₂O y SO₂. No obstante, el brusco aumento de la velocidad de reducción lleva a pensar en que la posible desaluminización de la estructura zeolítica acarrea un aumento en la fortaleza de los sitios ácidos por el efecto de los cationes de aluminio que se ubicarían en los canales y cavidades (10), aumentando considerablemente la reducción de los NO_x. La rata de reducción de NO_x se ve más afectada que la rata de combustión de metano, pues si el agua se adsorbe uniformemente sobre los sitios activos, tal como se ha reportado

previamente (8), la disponibilidad de NO₂ para reaccionar con el CH₄ es menor, así como la cantidad de sitios hábiles para activar el CH₄. Por tanto, la combustión de CH₄ con oxígeno a alta temperatura se favorece en estas condiciones. El efecto de la presencia de SO₂ en la mezcla reactiva es mucho menor que el del agua, siendo más notable en la reducción de NO_x que en la combustión del metano. En el trabajo de Li y Armor (6, 8, 11) se concluyó que el SO₂ se adsorbe preferencialmente sobre la superficie externa de la zeolitas.

CONCLUSIONES

Tanto la acidez del soporte como la carga de metal son importantes en la reducción catalítica selectiva de NO_x con metano sobre catalizadores zeolíticos intercambiados con cobalto. El ión metálico disperso en la zeolita actúa como sitio activo en la oxidación de NO a NO₂ y los sitios ácidos se encargan de la reducción del NO₂ a N₂.

La mordenita parece ser un soporte catalítico promisorio para la reducción catalítica selectiva de NO_x. No obstante, es necesario mejorar la actividad de este material en condiciones hidrotérmicas. Por ejemplo, adicionando otros componentes que han probado ser más resistentes a la desactivación en presencia de agua, como el platino. La desactivación del catalizador por el SO₂ podría evitarse explorando combinaciones de la zeolita con óxidos que adsorban selectivamente los SO_x o colocando una capa adicional de un material que retenga el SO₂ en la superficie evitando así que se envenenen los sitios activos más externos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a COLCIENCIAS y a la UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA los aportes al proyecto: "Catalizadores para el Control de la Contaminación Ambiental-Fase II, Cod 1115-13-133-95.

REFERENCIAS

- Ribotta, A.; Lezcano, M.; Miró, E.; Lombardo, E.; Petunchi, J.; Derrepe, J. M.; Moreaux, C. Reducción catalítica selectiva de NOx con CH₄ sobre H-mordenita. Cinética y caracterización. Actas del XV Simposio Iberoamericano de Catálisis. Córdoba, Argentina, **1996**, 3, 1955.
- Lezcano, M.; Ribotta, A.; Miró, E.; Lombardo, E.; Petunchi, J. Nature of H-mordenite deactivation phenomena during SCR of NOx. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 11.
- Miller, J. T.; Glusker, E.; Peddi, R.; Zheng, T.; Regalbuto, J. R. The role of acid sites in cobalt zeolite catalysts. *Catal. Lett.* **1998**, 51, 15.
- Lukyanov, D.; Sill, G.; Itri, J.; Hall, W. K. Comparison of Catalyzed and Homogeneous reactions of hydrocarbons for Selective Catalytic Reduction (SCR) of NOx. *J. Catal.* **1995**, 153, 265.
- Shelef, M. Selective Catalytic Reduction of NOx with N-free reductants. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 209.
- Li, Y.; Armor, J. The effect of SO₂ on the catalytic performance of Co-ZSM-5 and Co-ferrierite for the selective reduction of NO by CH₄ in the presence of O₂. *Appl. Catal. B* **1995**, 5, 257.
- Windhorst, K. A.; Lunsford, J. H. Structure and reactivity of cobalt-nitrosyl complexes in Y-type zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1407.
- Li, Y.; Armor, J. Selective reduction of NOx by methane on Co-ferrierites: I. Reaction and kinetics studies. *J. Catal.* **1994**, 150, 376.
- Lukianov, D.; Julie, I.; Sill, G.; Hall, K. On the role of free radicals NO₂ and O₂ in the selective catalytic reduction (SCR) of NOx with CH₄ over CoZSM-5 and HZSM-5 zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1996**, 101, 651.
- Corma A. Inorganic solid acids and their use in acid-catalyzed hydrocarbon reactions. *Chem. Rev.* **1995**, 95, 569.
- Li, Y.; Battavio, P. J.; Armor, J. Effect of water vapor on the selective reduction of NO by methane over cobalt-exchanged ZSM-5. *J. Catal.* **1993**, 142, 561.
- Iwamoto M. Zeolites in environmental catalysis. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1395.
- Stakheev, A.; Lee, C. W.; Park, S. J.; Chong, P. J. Selective catalytic reduction of NO with propane over Co-ZSM-5 containing alkaline earth cations. *Appl. Catal. B* **1996**, 9, 65.