

Trampas para la retención de óxido de azufre

*Mauricio Sánchez, Henry Montoya, Miguel García, Nayive Cano y Consuelo Montes de Correa**

(Recibido el 19 de febrero de 2001)

Resumen

Se estudió el comportamiento de varias trampas de azufre, constituidas por los óxidos de cerio, estroncio, bario, cobalto y manganeso, como materiales adsorbentes de dióxido de azufre (SO_2). Se observó que el óxido de cerio presenta la mayor capacidad de adsorción de SO_2 y que ésta varía con la cantidad de óxido impregnado. El poder protector del óxido de cerio contra el envenenamiento del catalizador por el SO_2 se verificó usando un monolito de cordierita (corning, celcor) recubierto con Co-Mordenita con una o varias capas de 3,25% de CeO_2 soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reducción catalítica selectiva de NO_x con CH_4 como agente reductor en exceso de O_2 y en la presencia de 40 ppm SO_2 y 10% H_2O . Al adicionar 40 ppm SO_2 a la mezcla de reacción en presencia de la trampa la conversión de NO_x se mantuvo prácticamente constante, mientras que sin la trampa, disminuyó alrededor de 75%. En presencia de SO_2 y H_2O el efecto fue más drástico, la actividad fue prácticamente nula sin la trampa y aproximadamente del 12% con la misma. La durabilidad de la trampa se chequeó al realizar cuatro ciclos de adsorción-desorción consecutivos sobre el mismo material, encontrándose que después del tercero, el material presentó una buena capacidad de adsorción de SO_2 .

----- *Palabras clave:* trampas, desactivación, SO_2 , NO_x , reducción catalítica selectiva.

Traps for sulfur oxide retention

Abstract

Several sulfur traps made of oxides of cerium, strontium, barium, cobalt and manganese were studied as adsorbents for SO_2 . Cerium oxide showed the greatest capacity under several adsorption-desorption cycles and the SO_2 adsorption capacity changed with the amount of impregnated oxide. The protection of CeO_2 against catalyst poisoning by SO_2 was checked by adding several layers of 3.25% CeO_2 supported on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to a Co-Mordenite impregnated cordierite (Corning-Celcor) monolith. The composite catalyst was tested in the selective catalytic reduction of NO_x with methane in excess oxygen and in the presence of 40 ppm SO_2 and 10% H_2O . The SCR activity of the composite catalyst with the trap was

* Grupo Catálisis Ambiental. Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia. catal@jaibana.udea.edu.co y montes@catios.udea.edu.co.

practically constant when the feed contained 40 ppm SO₂, However, the NO_x conversion lowered around 75% without the CeO₂ layer. In the presence of SO₂ and H₂O total deactivation was observed without the CeO₂ trap, notwithstanding, the NO_x conversion was around 12% with the CeO₂ trap. The trap durability was determined by using four adsorption-desorption cycles over the same material. After the third cycle the material showed good capacity for adsorbing SO₂.

----- *Key words:* traps, deactivation, SO₂, NO_x, selective catalytic reduction.

Introducción

Una de las principales causas que impiden el buen desempeño de los catalizadores utilizados en exhostos y chimeneas para la protección del medio ambiente es la presencia de compuestos de azufre en los combustibles, los cuales se transforman a SO_2 durante el proceso de combustión. El dióxido de azufre es un poderoso veneno para los catalizadores ya que se adsorbe fuertemente sobre los sitios activos y el soporte conduciendo a una pérdida parcial o total de la actividad. Esta desactivación se da por la disminución de la superficie catalíticamente activa disponible, por el cambio en el entorno o en las propiedades catalíticas de los centros activos o porque impide el acceso de las sustancias reaccionantes hasta los centros catalíticos debido a la deposición de especies de azufre, generalmente en forma de sulfatos. En algunos casos el envenenamiento es reversible y es posible reactivar el catalizador mediante cambios en las condiciones de operación como la temperatura, remoción del SO_2 de la corriente o variación de las presiones parciales de los componentes; pero otras veces la pérdida de actividad es definitiva, en cuyo caso hay que reemplazar el catalizador por uno fresco. Es importante tener estos parámetros en cuenta ya que la resistencia del catalizador a los venenos o su capacidad de reactivación son características que finalmente dan viabilidad operacional y económica a los catalizadores.

En el caso de la reducción catalítica selectiva (RCS) de NO_x en exceso de O_2 usando hidrocarburos como agentes reductores, se ha encontrado que algunos metales soportados en zeolitas son muy activos. Entre los metales reportados están Cu y Fe [1], Pt [2], Co [3] y Ga [4], como los más activos. Sin embargo, en presencia de SO_2 su actividad se ve disminuida y se debilita aún más con la presencia de vapor de agua [5, 6], lo que no ha permitido su uso en condiciones reales de trabajo de exhostos vehiculares y chimeneas, donde el H_2O y el SO_2 están generalmente presentes.

Para evitar el envenenamiento de los catalizadores por el SO_2 se podrían instaurar medidas que evi-

ten o modifiquen la acción del SO_2 sobre el sistema catalítico, como: usar combustibles libres de SO_2 , retirar el SO_2 de la corriente reaccionante mediante procesos de lavado o reacciones químicas, modificar las condiciones del proceso o atrapar el azufre de la corriente antes de su interacción con el catalizador. Las tres primeras opciones son poco viables debido a los elevados costos del proceso o por que la naturaleza de los equipos requeridos no son muy compatibles o fáciles de instalar en los exhostos vehiculares. La alternativa de atrapar los óxidos de azufre antes de su interacción con el catalizador se hace viable mediante el uso de materiales adsorbentes que retengan de una manera selectiva el SO_2 ; algunos de estos materiales son los óxidos metálicos de los grupos I y II reportados por Rao *et al.* [7]. Más recientemente Feeley *et al.* [8] desarrollaron una trampa regenerable para remover SO_2 de una corriente gaseosa y su método de uso. Dicha trampa está constituida por un óxido o una mezcla de óxidos metálicos o compuestos básicos oxigenados, como material adsorbente, y un catalizador de oxidación seleccionado del grupo del platino. La operación de la trampa comprende un período de adsorción, durante el cual la corriente gaseosa pasa a través de la trampa y el SO_2 es adsorbido, de tal manera que el gas de salida presenta muy baja concentración de dióxido de azufre. En el período de desorción se introduce un combustible a la corriente, el cual se quema en la presencia del catalizador de la trampa; la cantidad de combustible se limita para mantener invariable la temperatura global de la corriente, pero suficiente para que la combustión catalítica cercana a los sitios donde está adsorbido el SO_2 , genere el calor necesario para la desorción térmica de los componentes adsorbidos y produzca una corriente de salida rica en dióxido de azufre. Estos mismos autores [8] reportaron trampas compuestas de Pt/CeO_2 , Pt/MnO y $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$ y estudiaron la influencia de la temperatura y la concentración del hidrocarburo inyectado para la desorción, en el desempeño de las trampas impregnadas sobre estructuras monolíticas.

Posteriormente Allen *et al.* [9] reportaron una trampa de SO₂ reutilizable, compuesta por 2% Pt soportado sobre ZrO-CeO₂ que puede ser limpiada repetidamente mediante la inyección de hidrocarburo en presencia de exceso de oxígeno. Se obtuvieron remociones de 80 y 100% de SO₂ a 150 °C y 300 °C respectivamente, después de una hora de exposición a 25 ppm de SO₂ en N₂. Los mismos autores [9] reportaron que el 90% del SO₂ se liberó por la inyección de 7.000 ppm de hidrocarburo a 360 °C después de 30 min de regeneración y que la producción de SO₃ fue baja. Con el fin de estudiar el efecto de diversos parámetros en este tipo de adsorbentes, en el presente trabajo se estudió la capacidad de los óxidos de cerio, estroncio, bario, cobalto y manganeso para adsorber SO₂, así como la capacidad de regeneración y desempeño en ciclos consecutivos de adsorción-desorción para dichos óxidos. Para el óxido de cerio, el cual mostró el mejor desempeño, se estudió el efecto del espesor de la capa de recubrimiento sobre su capacidad de actuar como trampa y proteger al catalizador Co-Mordenita en la RCS de NO_x con metano como agente reductor en presencia de exceso de oxígeno, SO₂ y H₂O.

Parte experimental

Preparación de materiales

Los materiales adsorbentes consistieron en varios óxidos metálicos soportados sobre alúmina gamma que contenía 10% en peso de los óxidos depositados. Esto se logró disolviendo la cantidad requerida de sal precursora en agua destilada y agitando la solución resultante con γ -Al₂O₃ por 45 min. Posteriormente, se secó el sólido a 60 °C, se tamizó en malla 80 y se calcinó por 3 h en flujo de aire entre 650 y 850 °C dependiendo del tipo de óxido deseado. En la tabla 1 se muestra la sal precursora usada, el óxido obtenido y la temperatura de calcinación empleada para la obtención de los óxidos. La cristalinidad de los óxidos se comprobó por difracción de rayos X en un equipo Miniflex, Rigaku CN 2005 con ánodo de cobre (CuK α).

Tabla1 Condiciones de preparación de los óxidos adsorbentes soportados sobre γ -Al₂O₃

Material precursor	Temperatura de Calcinación, °C	Óxido obtenido
Ce(NO ₃) ₃ ·3H ₂ O	650	CeO ₂
Sr(NO ₃) ₂	850	SrO
Ba(NO ₃) ₂	850	BaO
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	650	CoO
Mn(CH ₃ COO) ₂	850	MnO
Gibbsita	600	γ -Al ₂ O ₃

Para obtener la γ -Al₂O₃, la mordenita y el óxido de cerio soportados sobre los monolitos, se prepararon varias lechadas que luego se impregnaron en los monolitos. La lechada de γ -Al₂O₃ se obtuvo, según lo reportado por Bedford *et al.* [10], suspendiendo 105 g de precursor-Al₂O₃ en 175 ml de H₂O. A esta suspensión se agregaron 6 g de boehmita y 6 ml de CH₃COOH, se agitó vigorosamente y posteriormente se molió durante 24 h obteniendo así una dispersión estable. La lechada de mordenita se preparó mezclando 50 g de catalizador en polvo con 37,5 g de sol de alúmina y 142,5 g de agua usando un molino de bolas [11]. El sol de alúmina usado como ligante se obtuvo moliendo 12,5 g de boehmita con 4,6 g de solución de HNO₃ 65% en peso y 183 ml de agua destilada [12]. La lechada de CeO₂ sobre γ -Al₂O₃ se logró mezclando 8,83 g de Ce(NO₃)₂·6H₂O, 31.5 g de γ -Al₂O₃ y 2 g de boehmita con 60 ml de agua bajo agitación mientras se adicionó HNO₃ gota a gota hasta alcanzar un pH = 4,0 y terminando con una molienda durante 5 h. Los monolitos de cordierita (Corning Celcor de 400 celdas por pulgada cuadrada) se pretrataron con ácido nítrico para aumentar la rugosidad y se desengrasaron con acetona antes de impregnarlos con la lechada. La impregnación se realizó sumergiendo el monolito en la lechada durante 5 s con un movimiento suave y al sacarlos se eliminó el exceso de lechada de los canales del monolito soplandolos con aire a presión. Finalmente, los monolitos se secaron a 110 °C y se calcinaron a 550 °C durante 4 h. Cuando se realizaron varias impregnaciones consecutivas las mues-

tras se secaron y calcinaron entre cada impregnación. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se preparó mezclando 6 g de $\text{Al}(\text{OH})_3$, previamente secado y tamizado hasta $150\ \mu\text{m}$, con 26 g de agua destilada bajo agitación suave por 1 h. La suspensión resultante se cargó en un reactor de acero recubierto internamente con teflón y se llevó a la estufa a $190\ ^\circ\text{C}$ por 24 h. El sólido extraído se lavó en un filtro con abundante agua destilada y se secó a $65\ ^\circ\text{C}$ durante 36 h. Finalmente, se calcinó en aire a $600\ ^\circ\text{C}$ por 4 h subiendo la temperatura a razón de $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pruebas de adsorción-desorción de SO_2

La capacidad de adsorción de los óxidos se verificó poniendo el óxido en un reactor de vidrio pyrex de 9,5 mm de diámetro interno y 355,6 mm de longitud. El sistema se calentó a $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $500\ ^\circ\text{C}$ en flujo de He. Después de 2 h de purga a $500\ ^\circ\text{C}$, el óxido se pretrató en presencia de 200 ppm de SO_2 durante 100 min para estudiar su capacidad de adsorción. Con el fin de promover la desorción térmica del SO_2 se adicionaron a la corriente gaseosa 6% de oxígeno y 2.000 ppm de propano para generar calor con la combustión cerca a los sitios donde el SO_2 está adsorbido. Adicionalmente se calentó la trampa a $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $700\ ^\circ\text{C}$. Este proceso de adsorción-desorción se repitió dos veces con el fin de estudiar la capacidad de adsorción y la durabilidad de la trampa durante la operación. La medición de la cantidad de SO_2 adsorbido y desorbido, así como la concentración de los demás gases presentes, se realizó mediante el monitoreo continuo de la corriente de salida durante 100 min, con un analizador de gases de Infrarrojo con Transformada de Fourier, FTIR (Temet, Gasmeter DX 4000) equipado con una celda de 1 l y 2,4 m de paso óptico. La concentración del SO_2 desorbido se obtuvo por integración de la curva de SO_2 desorbido en función del tiempo.

Resultados y discusión

Preparación de los óxidos

Los óxidos preparados se analizaron por difracción de rayos X. Los difractogramas obtenidos se com-

pararon con los difractogramas patrón de dichos óxidos y de la alúmina gama, encontrándose que los picos característicos de cada óxido aparecieron en el ángulo correspondiente aunque su intensidad no fue la misma que la del difractograma patrón. Esto se explica por que cada óxido metálico está soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una concentración de 10%, así la intensidad del pico es menor y los picos del óxido metálico pueden quedar enmascarados por los picos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; en la figura 1 se muestran los difractogramas correspondientes al óxido de cerio. Todos los demás se compararon en forma similar.

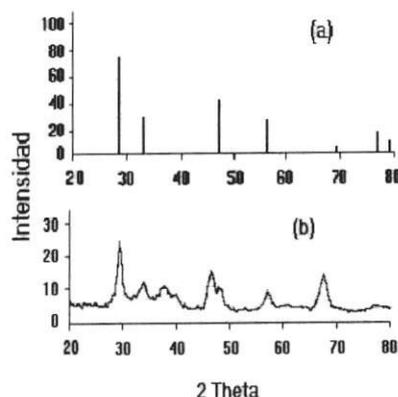


Figura 1 Comparación difractogramas DRX para el CeO_2 . (a) difractograma patrón del CeO_2 , (b) difractograma de la muestra 10%- CeO_2 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pruebas de adsorción-desorción de SO_2

Los resultados de las pruebas de adsorción se graficaron como concentración en ppm de SO_2 versus tiempo de adsorción como muestra la figura 2 y se integraron para determinar la cantidad total de SO_2 adsorbida por unidad de peso de la trampa. En la tabla 2 se muestra la capacidad adsorbente de cada trampa para la primera y segunda adsorción, así como su temperatura de máxima desorción. Se encontró que el CeO_2 presenta la mayor capacidad para adsorber el SO_2 seguido por el SrO y el BaO . La regenerabilidad de las trampas se analizó con una segunda adsorción y se encontró que el CeO_2 mejoró su capacidad adsorbente. El poder adsorbente de SrO se mantuvo prácticamente constante, mientras que el BaO mostró la mayor capacidad de desorción pero aun así su capacidad de adsorción fue inferior a la del SrO y CeO_2 .

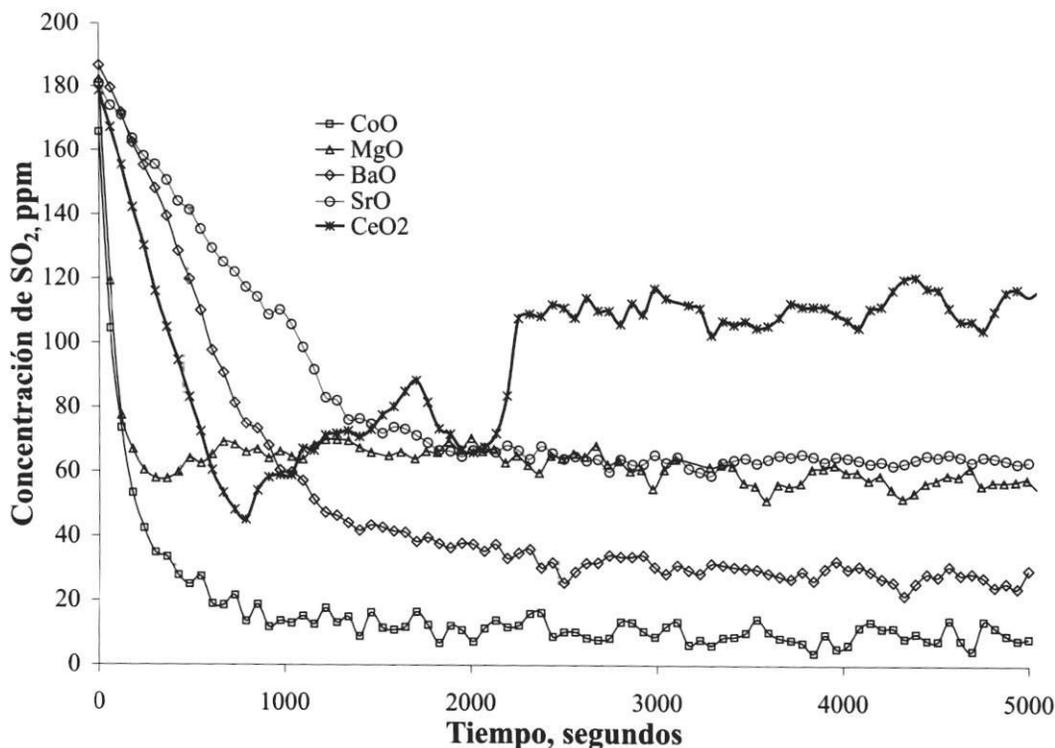


Figura 2 Curvas de adsorción de SO_2 para el $\text{CeO}_2/\text{g-Al}_2\text{O}_3$

Tabla 2 Capacidad de adsorción de SO_2 por diferentes óxidos metálicos

Óxido	Ad 1*	Des 1		Ad 2*
		Des 1*	$T_{\text{max}} \text{ } ^\circ\text{C}$	
CeO_2	0,0366	0,0079	550-630	0,0573
SrO	0,0302	0,0092	510	0,0267
BaO	0,0186	0,0152	610	0,0104
CoO	0,0059	0,0028	650	0,0078
MgO	0,0044	0,0006	520	0,0046

* g SO_2 /g óxido.

Con base en el buen comportamiento del óxido de cerio se realizaron dos procesos más de adsorción para determinar su durabilidad, encontrándose que a partir del tercer ciclo la capacidad de adsorción y desorción del CeO_2 se estabilizó en 0,02 g SO_2 /g CeO_2 como se puede observar en la figura 3. La curva superior correspondiente a la segunda adsorción, es decir, después de un

proceso de adsorción y uno de desorción, muestra mayor capacidad de la trampa para la retención de SO_2 posiblemente debido a un proceso de activación de la superficie del óxido al haber estado sometido a una corriente de SO_2 a $500 \text{ } ^\circ\text{C}$ y una posterior eliminación del mismo por efecto del incremento de la temperatura impulsado por la combustión de propano en el seno del sólido. Sin embargo, esta alta capacidad adsorbente parece ser un estado transitorio de la trampa ya que dicha capacidad de adsorción decrece en el tercer ciclo adsorción-desorción. En la cuarta adsorción se alcanza una especie de estado estacionario para el cual la cantidad de SO_2 retenido por el CeO_2 se estabiliza y prácticamente se iguala a la cantidad de SO_2 que se libera durante la regeneración del tercer proceso de adsorción, comportamiento que se puede observar en las dos curvas inferiores. Esta última cantidad de SO_2 que el material adsorbente es capaz de retener, se considera como la capacidad real de adsorción de la trampa correspondiente a 0,02 g SO_2 /g CeO_2 .

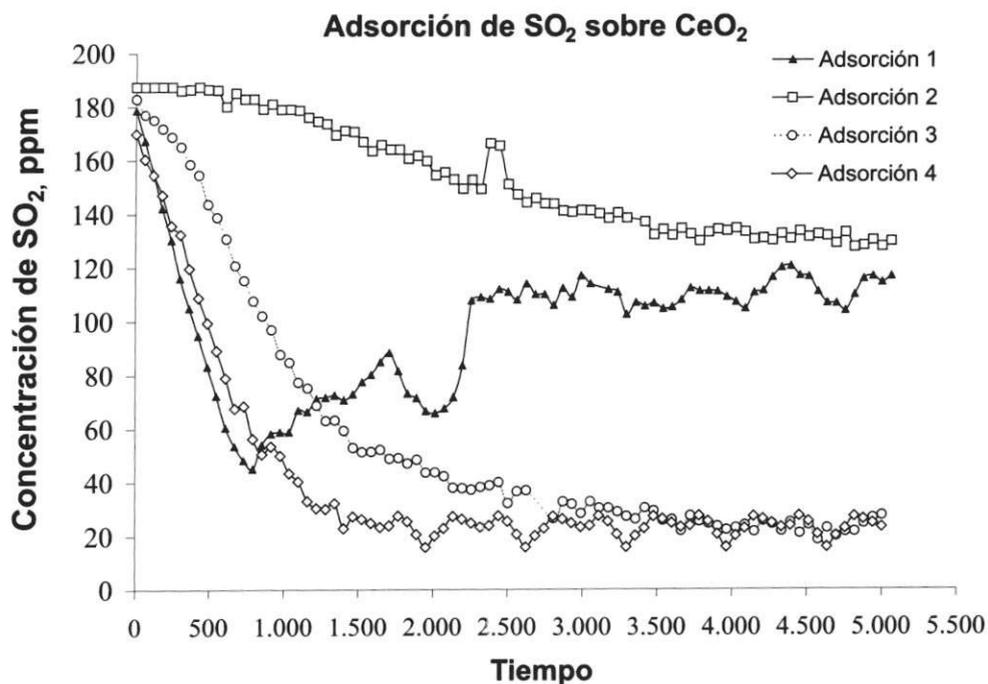


Figura 3 Comportamiento de la trampa de CeO₂ en procesos de adsorción-desorción consecutivos

Desempeño de la trampa de CeO₂ en la protección del catalizador

Después del proceso de impregnación se encontró que la cantidad de óxido de cerio adicionado al sistema aumentó con el número de impregnaciones y que después de impregnar el monolito tres veces consecutivas con CeO₂ se obtuvo un recubrimiento de 0,25 g de 10%CeO₂/γ-Al₂O₃ que representa aproximadamente 20% del peso total del sistema, lo cual corresponde a una relación de 0,035 g CeO₂/cm³ de monolito, cantidad que está dentro de los valores usuales en sistemas monolíticos industriales para la descontaminación de emisiones vehiculares y de fuentes estacionarias [13].

Basados en las buenas características que el CeO₂ mostró para adsorber SO₂ y para la regeneración, se evaluó su desempeño como trampa en la protección del catalizador Co-MOR soportada sobre un monolito en la reacción de RCS de NO_x en la presencia de exceso de oxígeno, SO₂ y H₂O. Se

logró una mejora en el grado de protección del catalizador con el aumento de la cantidad de óxido adsorbente adicionado como se explica a continuación.

El desempeño del sistema CeO₂/Co-MOR/γ-Al₂O₃ sobre el monolito se muestra en la figura 4. Puede observarse el fuerte efecto negativo que la presencia de SO₂ tiene sobre la capacidad del catalizador Co-Modenita para promover la reacción de reducción de NO_x con metano en exceso de oxígeno, pues al adicionar 35 ppm de dióxido de azufre la conversión de NO_x cae desde 38% en ausencia de SO₂ hasta 10% en presencia de SO₂ a 450 °C que es la temperatura de máxima conversión. Cuando se adiciona H₂O además del SO₂ se observó que el efecto conjunto es mucho más drástico y el catalizador prácticamente pierde toda su actividad. La capa de CeO₂ adicionada muestra su efectividad protegiendo el catalizador, al recubrir el monolito con tres impregnaciones de 10%CeO₂/γ-Al₂O₃, ya que la actividad se recu-

pera casi completamente mostrando una conversión de NOx de un 35% en la presencia de SO₂ comparado con 38% de conversión en ausencia de SO₂. Cuando la corriente de reacción contenía tanto SO₂ como H₂O la trampa evitó la desactivación completa del catalizador elevando la conversión de NOx desde 1% hasta 10,7% mostrando nuevamente su capacidad de protección aun en las condiciones más extremas. La menor capacidad de la trampa para proteger al catalizador en la presencia de ambos agua y SO₂ comparada con su capacidad en presencia de SO₂ en condiciones secas, puede deberse a que el agua compite con el SO₂ por los sitios de adsorción, disminuyendo la capacidad de la trampa para retener el azufre y en consecuencia su capacidad de proteger el catalizador contra la desactivación por el SO₂.

Conclusión

La capacidad de adsorción de SO₂ de los óxidos metálicos ensayados varió según el siguiente

orden CeO₂ > SrO > BaO > CoO > MnO. El CeO₂ mostró la mayor capacidad de adsorción de SO₂ y presentó buen comportamiento en la regeneración cuando se calentó la trampa y se adicionaron 2.000 ppm de propano para promover la desorción térmica del SO₂. La trampa con 3,25% de CeO₂ protegió de una manera muy efectiva al sistema catalítico monolito-Co-Mordenita contra la desactivación causada por el dióxido de azufre en la reacción de reducción de NOx, manteniendo la actividad del catalizador en presencia de SO₂ prácticamente constante, ya que al ubicar la trampa y trabajar con SO₂ la conversión fue el 90% de la conversión en ausencia de SO₂. La trampa además funcionó bien en presencia de SO₂ y H₂O, Pues sin la trampa la conversión fue de 1,1% mientras que con esta la conversión fue aproximadamente diez veces mayor, 10,7%, evitando así la pérdida casi total de actividad del catalizador.

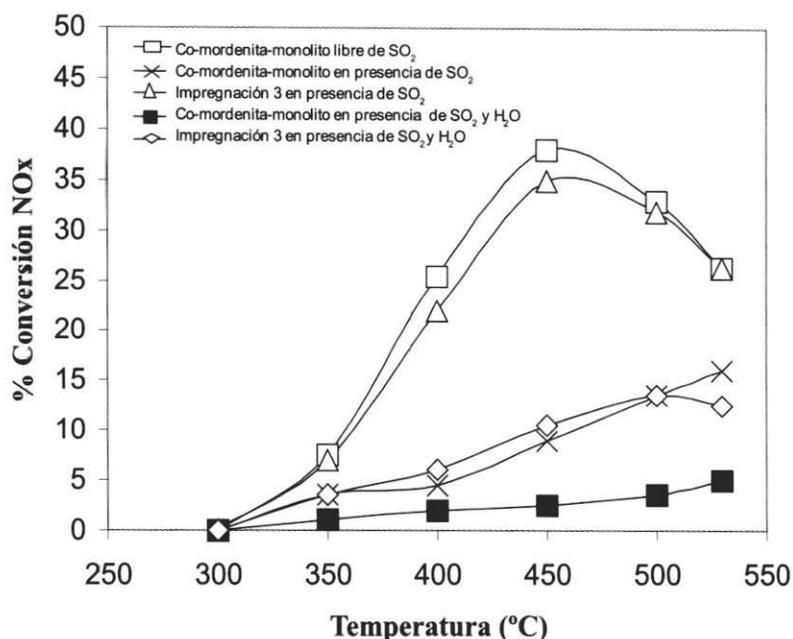


Figura 4 Conversión de NOx en la RCS de NOx con metano sobre CeO₂/Co-MOR / γ -Al₂O₃ Monolito en la presencia de 2.000 ppm de CH₄, 1.000 ppm de NOx, 6%v/v de O₂, 35 ppm de SO₂ y 12%v/v de H₂O con una GHSV de 10.000 h⁻¹

Agradecimientos

Los autores expresan sus agradecimientos al Comité para el Desarrollo de la Investigación, CODI de la Universidad de Antioquia, por el apoyo económico brindado para la realización del proyecto.

Referencias

- Iwamoto, M. *et al.* "Influence of sulfur dioxide on catalytic removal of nitric oxide over copper ion exchange ZSM-5 zeolite". En: *Applied Catalysis*. Vol. 69. Amsterdam 1991. p. L15.
- _____. *et al.* "Performance and durability of Pt-MFI zeolite catalyst for selective reduction of nitrogen monoxide in actual diesel engine exhaust". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 5. Amsterdam. 1994. p. L31.
- Li, Y. *et al.* "Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 1. Amsterdam. 1992. p. L31.
- Obuchi, A. *et al.* "Performance of platinum group metal catalysts for the selective reduction of nitrogen oxide by hydrocarbons". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 2. Amsterdam. 1993. p. 71.
- Kim, M. N. *et al.* "Characteristics of mordenite type zeolite catalysts deactivated by SO₂ for the reduction of NO with hydrocarbons". En: *Journal of Catalysis*. Vol. 179. New York. 1998. p. 350.
- Li, Z. *et al.* "Effects of water vapor and sulfur dioxide on the performance of Ce-Ag-ZSM5 for the SCR of NO with CH₄". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 22. Amsterdam. 1999. p. 35.
- Rao, S. N. R. *et al.* "Selective sulfur dioxide adsorbents prepared for designed dispersion of group IA and IIA metal oxides on alumina". En: *Journal of Catalysis*. New York. Vol. 163. 1996. p. 176.
- Feeley, J. *et al.* "Method for using a regenerable catalyzed trap". En: *US Patent*. Number 5792436. August. 1998.
- Hallen, F. *et al.* "Reusable SOx traps: materials and methods for regeneration". En: *Extended abstracts of second world congress on environmental catalysis*. AICHE. Miami. November. 1998. p. 84.
- Bedford, R. *et al.* "ethod of making a support containing an alumina-ceria washcoat for a noble metal catalyst". En: *US patent*. Number 5081095. January. 1992.
- Masuda, K. *et al.* "Activity enhancement of Ag/Mordenite catalysts by addition of palladium for the removal of nitrogen oxides from diesel engine exhaust gas". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 15. Amsterdam. 1998. p. 29.
- Skoglund, M. *et al.* "cobalt-promoted palladium as a three-way-catalyst". En: *Applied Catalysis B: environmental*. Vol. 7. Amsterdam. 1996. p. 299.
- Farrauto, R. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. London. Blackie Academic and Professional. 1997. p. 106.
- Cano, N. *et al.* *Protección de la desactivación de catalizadores en la reducción catalítica selectiva de NOx en presencia de SOx*. Tesis de grado. Universidad de Antioquia Medellín. 2000.