

Monolith에 담지한 귀금속촉매상에서 CO와 C₃H₆의 동시적 산화반응에 관한 연구

A Study on the Oxidation of CO and C₃H₆ over Noble Metal Supported Catalysts on Monolith

김태원 · 고희림 · 김재형 · 김경림

연세대학교 공과대학 화학공학과

(1997년 11월 26일 접수, 1998년 3월 4일 채택)

Tae-won Kim, Hyung-lim Ko, Jae-hyung Kim, Kyung-lim Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering Yonsei University

(Received 26 November 1997; accepted 4 March 1998)

Abstract

Simultaneous CO and C₃H₆ oxidation was carried out over noble metal supported monolith catalysts in a flow through type reactor at the temperature ranging from room temperature to 500°C. Pt and Pd were selected as major active species, 10wt% of Ce was impregnated as an additive and alumina and silica were used as supports. The reactant gases were simulated and the reaction products were analyzed by on-line G.C., EDX, SEM, TGA, XRD and optical microscope were used to analyze the characteristics of the prepared catalysts.

Under the given conditions in this study, the catalysts supported on alumina showed better activity than on silica and the preparation method affected the catalytic activity. A series of Pt catalysts showed better activity for CO oxidation, while Pd catalysts showed better activity for C₃H₆ oxidation. The improvement of conversion due to increase in thermal stability possibly by Ce addition was observed only for Pt catalysts.

Key words : CO, C₃H₆, oxidation, monolith, catalysts, characteristic, Pt, Pd, Ce, activity

1. 서 론

보다 쾌적한 환경에서 생활을 하려는 사람들의 욕구가 각종 오염을 유발시키는 오염배출원에 대한 직접적인 규제로 표면화되고 있는 지금, 특히 대기의 경우 각종 이동원(mobile source)이나 고정원(stationary source)에서 배출되는 오염물질로 인하여 시정장에는 물론 호흡곤란, 두통, 불쾌감 등의 가벼운

증상에서부터 암에 이르기까지 인체에 미치는 영향이 실로 막대하다. 이동원 중에서도 디젤자동차가 배출하는 미세먼지와 벤조피렌 등과 같은 발암물질 때문에 서울에서만 연간 3만여명이 사망하고 자동차 대기오염으로 인한 직접적인 사회비용이 연간 2조 6천억여원에 이르고 있는 것으로 한국환경기술개발원, 한국기계연구원, 교통개발연구원의 공동연구로 추정된 바 있고, 선진각국의 규제도 대폭적으로 강화되고 있는 실정이다.

MECA보고서(1994)에 의하면 가솔린자동차에 비하여 산소가 충분한 조건에서 운전되는 diesel자동차는 그 연소기관의 특성상 gasoline기관에 비하여 CO와 HC의 배출이 적고 NO_x류의 배출이 상대적으로 많으며, 10배나 많은 황화합물을 배출한다. 특히 입자상물질은 디젤자동차가 일으키는 대기오염 중 가장 심각한 문제로 대두되고 있는 실정이다. 이를 저감시키기 위해서 engine modification, fuel switching 등이 다각도로 검토되고 있으나 결국에는 디젤배기가스를 후처리하는 것이 오염물질을 제거하는데 가장 효과적일 것으로 Lox *et al.*은 보고하고 있다.

Beckmann *et al.* (1992)와 Douglas와 Robert (1990)은 diesel engine 배출가스의 정화를 위해 요구되는 촉매의 조건으로 서로 역함수 관계에 있는 CO, HC, PM 등의 산화와 NO_x의 환원을 동시에 효율적으로 행하여야 하며, 역압의 증가가 없어야 하고, 80,000 mile 이상의 내구성이 있어야 하며, 500\$ 이하의 비용으로 경제성이 있고, 촉매의 피독이나, 열적, 기계적 충격에 강할 것 등을 들고 있다.

본 연구에서는 diesel 후처리장치를 모사하여, 배가스 중에서 CO와 HC류를 동시에 산화시키기 위한 lab scale의 실험을 행하고자 하였다. HC류의 대표모사물질로는 이중결합을 갖고 있고 가장 많이 모사물로 사용되고 있는 C₃H₆을 사용하였다. 주촉매로 Pt, Pd를 선정하였고, 담체로서는 alumina와 silica를 사용하였다. Yung-Fang Yu-Yao 등(1987)이 Pt와 Pd를 제안한 바와 같이 CO와 C₃H₆를 동시에 산화시키기 위한 촉매로서는, 쉽게 피독되어 활성저하를 일으키는 base metal이 아니면서도 비교적 넓은 operating window를 갖고 있는 귀금속촉매가 바람직하다. 한편, 본 연구에서는 첨가제로써 귀금속 분산의 안정화를 도모하고, 고온산화반응에서 열적인 저항성을 증가시키는 것으로 알려진 Ce를 담지하여 실험을 행하였다. Shyu과 Otto (1989), Kazunori *et al.* (1990)은 Ce의 담지량을 변화시키며 CO산화 반응의 활성을 고찰한 결과 T₅₀ (temperature of 50% conversion)이 Pt나 Pd 양 촉매의 경우 모두 10 wt% 이상에서는 변화가 없었다고 보고하였고, 보충실험 결과에서도 이를 확인한 바, 본 연구에서는 Ce의 담지량을 10 wt%로 고정하여, Ce이 Pt과 Pd 등의 CO와 C₃H₆에 대한 귀금속산화 반응활성에 미치는

영향과 담체의 변화에 따른 전환성능의 변화를 살펴보고자 하였다.

실험조건은 100~500°C의 범위에서 FTC (flow-through type catalysts)를 모사하여 자체 제작한 반응기에서 CO, HC, N₂, SO₂, O₂ 등을 반응물로 사용하였으며, 반응물의 분석은 GC (gas chromatography)를 on-line시켜서 분석하였다. 촉매의 물성을 측정하기 위하여 EDX (energy dispersive x-ray spectrometer), SEM (scanning electron microscopy), TGA (thermogravimetric analyser), XRD (x-ray diffractometer), 광학 실체 현미경 등을 사용하였고, 반응실험과 연계하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 촉매의 제조

사용한 시약으로 Pt는 chloroplatinic acid (H₂PtCl₆ · 6H₂O, 昭和化學株式會社, 1급)을, Pd는 palladium (II) chloride (PdCl₂, 純正化學株式會社, 1급)을 사용하였으며, ce는 cerium (III) nitrate (Ce (NO₃)₃ · 6H₂O, 和光純藥工業株式會社, 1급)를 사용하였다. 지지체로는 honey-comb type의 monolith (Corning Glass Works, 400 cell/in²)를 선정하였다.

Alumina 담지촉매의 경우 금속의 분산성이 silica

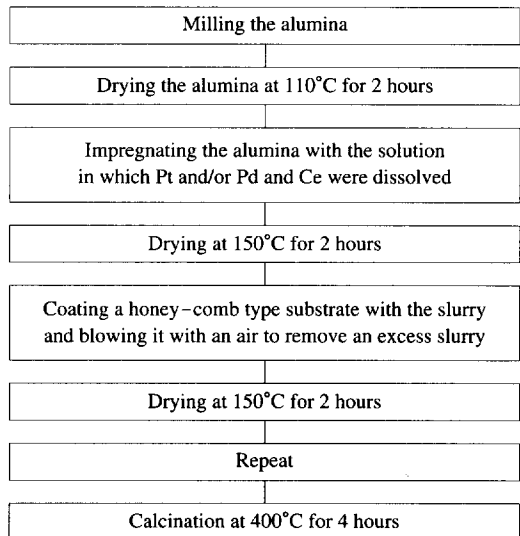


Fig. 1. Preparation procedure of noble metal catalysts over alumina.

Table 1. Notations of prepared catalysts.

Catalysts	Notation	Metal wt%			Metal Contents		
		Pt	Pd	Ce	A(g/10m ³)	B(g/10m ³)	C(g/10m ³)
Pt-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	TCA	1	-	10	0.295	-	2.638
Pd-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	DCA	1	-	10	0.185	-	2.638
Pt-Pd-Ce/ γ -Al ₂ O ₃	TDCA	1	1	10	0.298	0.187	2.997
Pt-Ce/SiO ₂	TCS	1	-	10	0.295	-	2.638
Pd-Ce/SiO ₂	DCS	1	-	10	0.185	-	2.638
Pt-Pd-Ce/SiO ₂	TDCS	1	1	10	0.298	0.187	2.997

Table 2. Operating conditions.

N ₂		CO		O ₂		Propylene	SO ₂	반응온도	사용한 촉매의 부피
%	%	ml/min	%	ml/min	%	ppm	°C	ml (honeycomb)	
88.2	1	10	10	100	0.8	500	100~500	6.9	

지지체에 비하여 우수하고, 비표면적이 250 m²/g 정도로 넓으며, 열적인 안정성을 확보하고 있고, 담체로써 가져야 할 물리적, 기계적 성질이 우수하기에 많이 쓰인다. 실험에 사용한 alumina는 γ type으로 비표면적이 246 m²/g인 Sumitomo Co.의 것을 사용하였으며, 실험에 사용한 silica는 3차원 그물구조로 구성된 colloidal silica (Dupont, LUDOX AS-40)를 사용하였다. 이것은 살리식산을 중합시키거나 콜로이드 실리카를 응집시켜 제조한 것이다. 이 실리카 겔을 소성하거나 높은 온도에서 응축 또는 화학반응시키면 표면적이 큰 무정형 실리카가 얻어지며 열적 안정성이 높아 800 K에서도 세공구조가 유지되는 장점이 있다. 이 colloidal silica는 건조 및 소성과정에서 bulk한 상태로 존재하던 NH₃와 H₂O가 제거되면서 SiO₂를 형성하게 된다.

그림 1에는 alumina를 담체로 한 촉매의 제조과정을 나타내었으며, 제조된 촉매의 notation은 표 1에 나타내었다.

2.2 반응실험

본 연구에 사용된 가스는 O₂ (Samheung Gas Co., purity : 99.8%), N₂ (Samheung Gas Co., purity : 99.8%), SO₂ (Sungkang Speciality Gas Co., purity : 99.5%), Ar balance), CO (Union Speciality Gas Co.LTD., purity : 99.5%, Ar balance), C₃H₆ (Union Speciality Gas

Table 3. Operating conditions of GC.

Items	Conditions
1. Packing Material	Chromosorb 102(60~80 mesh)
2. Column Size	ID 1/8 inch x 3.3 m s.s.tube
3. Detector	TCD
4. Carrier Gas	He
5. Operation Conditions	
* Oven Temp.	1 min at 70°C, 35°C/min to 105°C and hold 10 min
* He Flow Rate	30 ml/min
* Sensitivity	3
* Attenuation	16
* Chart Speed	2 min/cm ² min/cm
* Sample Amount	0.5 ml
* End Time	8 min

Co. LTD., purity : 99.5%, Ar balance)를 사용하였다. CO gas는 molecular sieve 5A를, C₃H₆는 Porapak Q를 충전 (packing)하여 GC로 순도를 확인하였다.

CO와 C₃H₆의 전환특성 및 SO₂에 의한 피독의 영향을 알아보기 위해 제작한 장치는 관형 연속 흐름반응기로서 재질은 stainless steel이다. 이 반응장치의 개형도를 그림 2에 나타내었다. 반응실험 조건은 표 2와 같으며, gas의 분석을 행하기 위하여 사용한 GC (gas chromatography, Hewlett Packard 5890A)의 조작조건은 표 3과 같다.

한편 개개 촉매들은 표준조건인 350°C에서 약

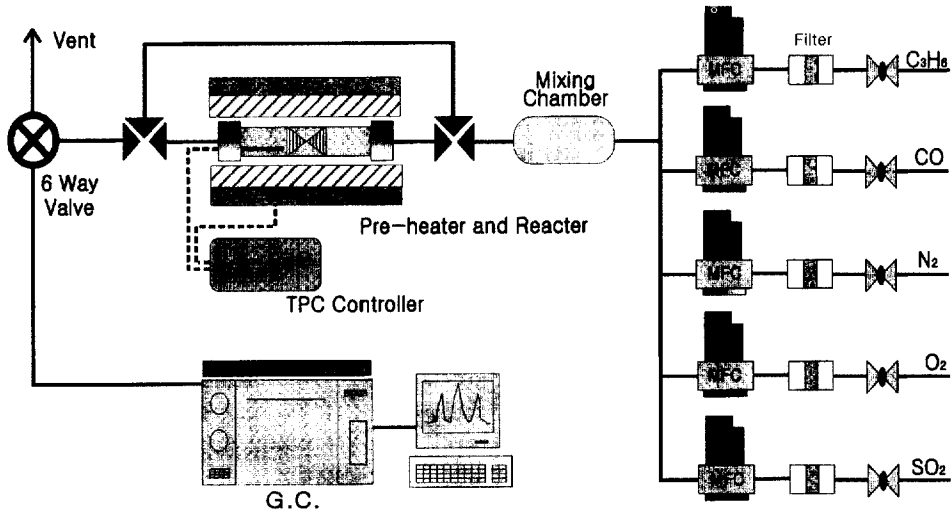


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

10시간동안 안정화시킨 후 반응실험을 행하였으며, 공실험결과 그 전화율은 무시할만하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 촉매의 물성측정 및 고찰

3.1.1 EDX 분석

γ-선을 조사할 때 발생하는 원소 고유의 2차 x-선인 형광 x-선을 이용하여, 금속 또는 분말시료를 비파괴분석을 행할 수 있는 EDX를 본 분석에 사용하였다. 본 연구에서는 monolith를 파쇄하지 않은 상태에서 금속박막으로 coating시킨 후, N₂로 purging 시키고 압력을 건 후 scanning하였다.

그림 3, 그림 4에서 보는 바와 같이 대부분의 촉매들이 담지한 metal들이 monolith표면에 잘 coating되어 있는 것으로 보이며, 한편으로는 검색한 면에 대하여 Mg과 Al, Si와 O가 월등히 많이 scan이 되어졌다. 이는 Irwin(1990)이 발표한 바와 같이 monolith자체가 2MgO · 2Al₂O₃ · 5SiO₂인 magnesium-alumino silicate로 SiO₂가 49.2~50.5%, Al₂O₃가 34.9~35.2%, MgO가 13.8~14.5% 정도로 구성되어 있기 때문에 이들 peak가 주로 많이 잡힌 상태로, Al₂O₃를 담체로 쓴 경우나 silica를 담체로 쓴 경우에도 이들의 Si, Al나 O가 산화상태에 관계없이 monolith와 같이 정량이 되기 때문인 것으로 보

인다.

Pt의 경우에는 %로 따져보았을때, 담지량보다도 더 많은 양이 거의 전촉매에 걸쳐서 검색이 되고 있는데, 이는 monolith표면에 노출되어 있는 Pt metal이 검색한 면에 잘 분산이 되어 많이 존재하고 있는데 기인한 것으로 보인다. Ce의 경우에는 전반적으로 cps가 낮았는데, Ce의 검색범위 한계의 문제와 분산이 잘 이루어진 결과로 사료된다. 별도로 monolith에 입히기 전의 powder를 가지고 XRD 분석을 행한 결과 담지량도 적은 데다 분산효과로 인하여 Ce의 산화상 peak이외에는 분석이 어려웠다.

3.1.2 SEM 분석

촉매의 겉보기 구조를 살펴보기 위하여 역시 비파괴분석으로 SEM(scanning electron spectroscopy)을 사용하였다.

그림 5(a)는 monolith만의 표면으로, 사진에서 보는 바와 같이 monolith자체가 가지고 있는 기공들과 표면이 rough한 상태로 유지되고 있는 것을 확인할 수 있다. 그림 5(b)는 TCA촉매의 표면 구조를 5000배의 배율로 찍은 것이다. (a)의 monolith표면과 비교해볼 때 표면에 많은 입자들이 bulk한 상태로 입혀져 있는 것과 부분부분 기공들을 볼 수 있다.

그림 5(c)는 앞의 TCA촉매를 aging과 반응실험

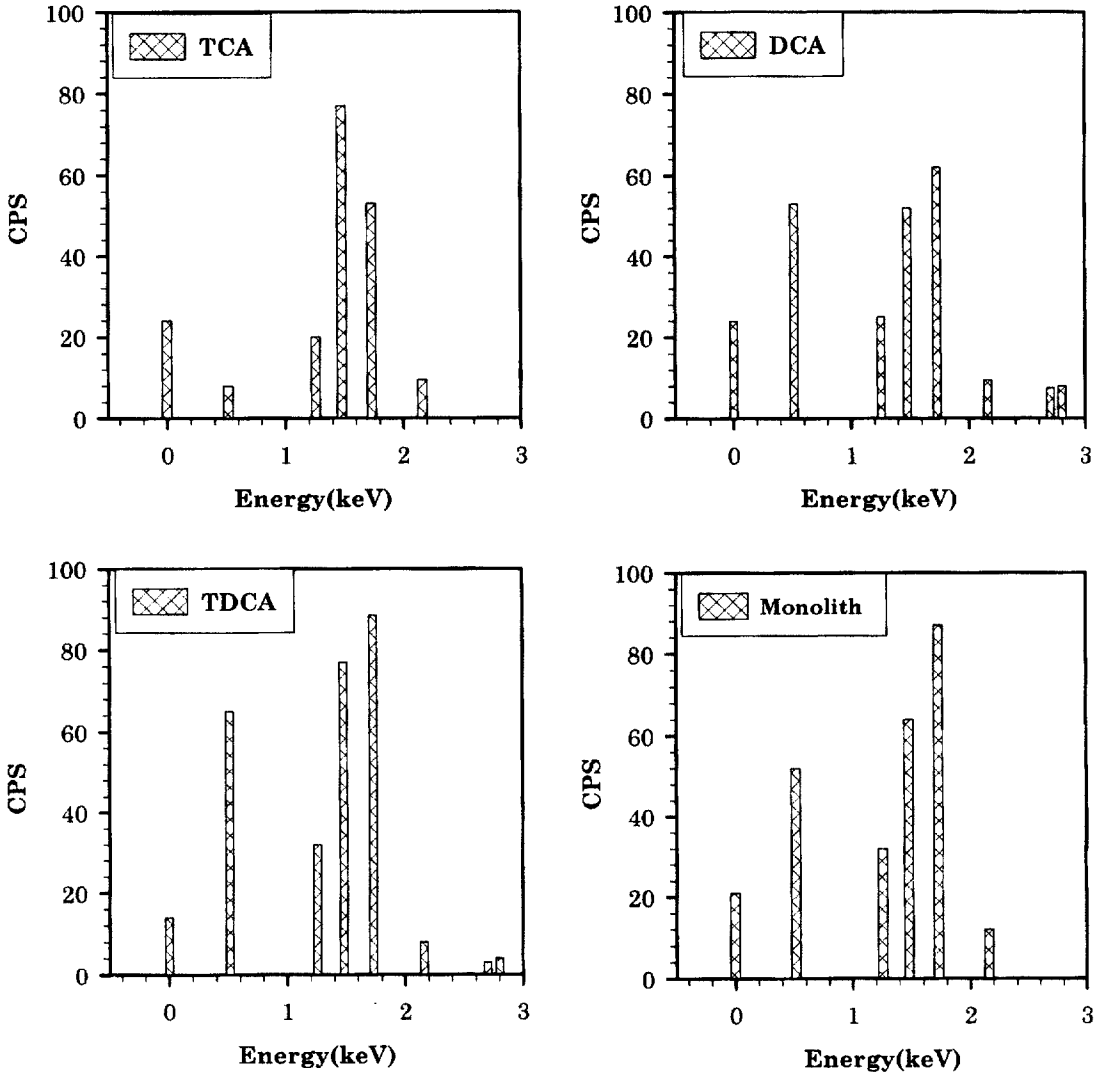


Fig. 3. EDX patterns of catalysts. (a) TCA, (b) DCA, (c) TDCA and (d) monolith only.

을 행한 후 찍어본 5,000배의 TCA aged 촉매사진이다. 그림 5(b)에서 보여졌던 기공들이 많이 줄어들었고, 촉매표면도 손상되어져 있는 것으로 보여 반응실험과 aging을 통한 표면의 deterioration이 있는 것으로 사료된다. 그림 5(d)는 이 TCA aged 촉매사진을 1,900배의 배율로 찍은 사진이다. 촉매표면이 열적인 충격과 반응을 통하여 갈라지고 손상된 부분들이 나타나는 것을 볼 수 있었고 이를 통한 촉매 활성의 저하도 짐작을 할 수 있다.

3.1.3 TGA 분석

Monolith에 담지된 상태로 제조된 촉매의 열적인 안정성을 살펴보기 위하여 열분석을 행하였다. 사용한 기기는 TGA (thermogravimetry analyser, Shimadzu TA-50I)로, carrier gas로는 inert한 N₂를 흘려주었고, 승온속도(ramping rate)는 10°C/min이었으며, preset temp.는 650°C였다.

먼저 담체의 온도변화에 따른 열적인 거동을 살펴봐왔는데, 그림 6에서 살펴볼 수 있듯이 diesel기

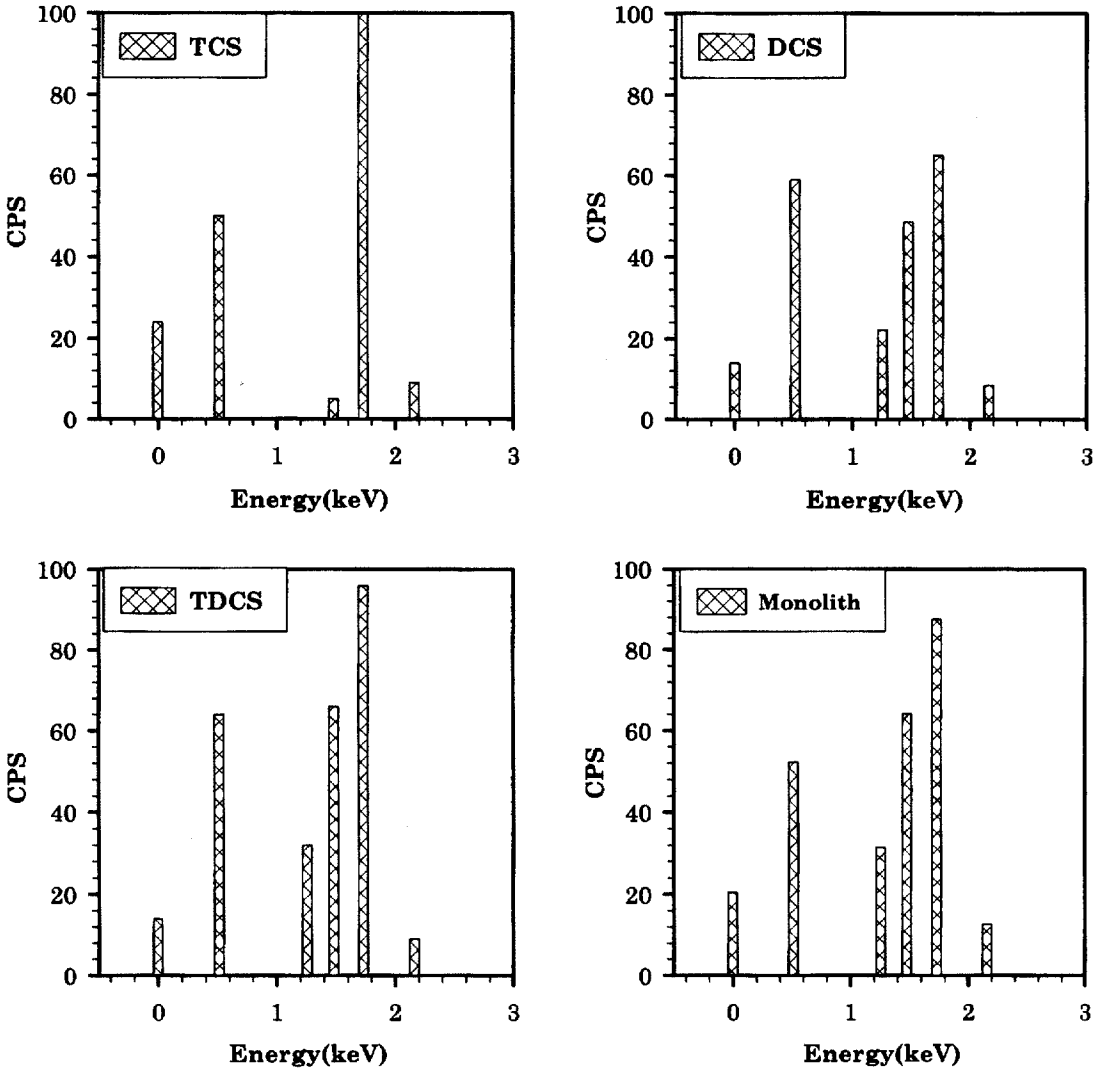


Fig. 4. EDX patterns of catalysts. (a) TCS, (b) DCS, (c) TDCS and (d) monolith only.

관의 후처리 장치에서 요구되어지는 550°C 부근까지 온도의 변화에 따른 질량변화가 없었음을 확인하여, 사용한 담체가 열적으로 안정하다는 것을 확인하였다. 다음으로 지지체에 촉매를 washcoating하여 제조한 것을 파쇄하여 같은 분위기하에서 TGA를 찍어 보았다. 열적인 안정성이 떨어지는 것으로 알려진 Pt계열 촉매의 경우 그림 7에서 보이는 바와 같이 역시 낮은 온도영역에서의 습기나 촉매제조시 전조물성분으로 날라가지 않은 nitrate성분이

나 chloride성분의 탈착이외에는 전반적으로 열적으로 안정한 상태로, 촉매가 반응온도 영역에서는 열적으로 안정하게 제조가 된 상태임을 확인하였다.

3. 1. 4 광학 실체 현미경 분석

Monolith에 입혀져 있는 상태를 육안으로 확인하기 위하여 광학현미경을 찍어보았다. Air 분위기하에서 33×1.0의 33배의 배율과 33×1.9의 62.7배의 배율로 찍었다.

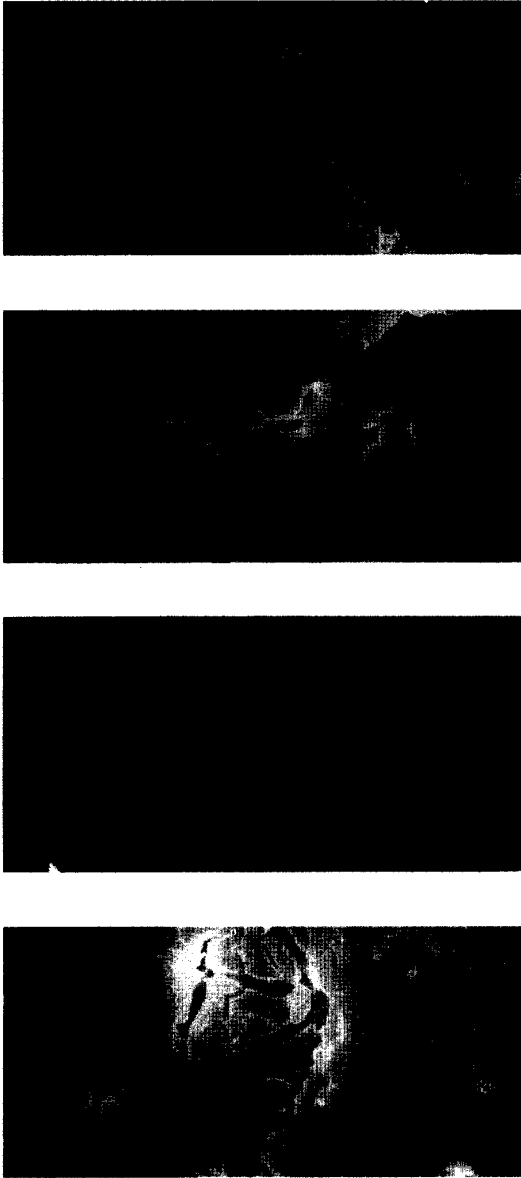


Fig. 5. SEM photographs of (a) monolith only ($\times 5,000$), (b) fresh TCA catalyst ($\times 5,000$), (c) aged TCA catalyst ($\times 5,000$), (d) aged TCA catalyst ($\times 1,900$).

그림 8는 TDCA촉매의 광학 실체 현미경 사진인데, 그림 8의 (a)의 부분은 cordierite cellular ceramic 부분이고, (b)의 부분은 noble-metal catalyzed γ -alumina washcoat 부분이며 (c)의 부분은 배가스가

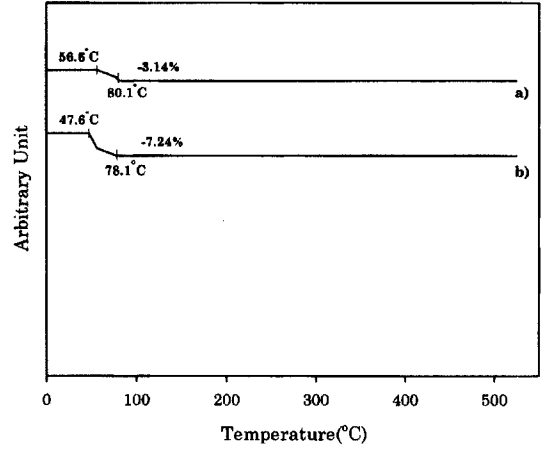


Fig. 6. TGA curves of catalysts. (a) alumina, (b) silica.

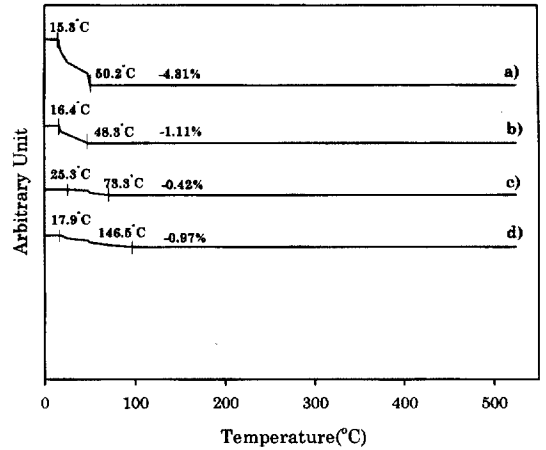


Fig. 7. TGA curves of catalysts. (a) TCA, (b) TDCA, (c) TCS and (d) TDCS.

통과해 나가는 빈 공간이다. (b)의 부분에서 확인할 수 있듯이 일단 dipping과 drying과정을 통하여 monolith에 촉매가 비교적 고르게 입혀진 것을 확인할 수 있었다.

3.2 반응실험 및 고찰

CO-O₂반응계를 설명하기 위한 mechanism은 ER (Eley-Rideal) reaction mechanism과 LH (Langmuir Hinshelwood) reaction mechanism이 지배적으로 인정을 받고 있는 것으로 Boehman *et al.*(1993)은 보

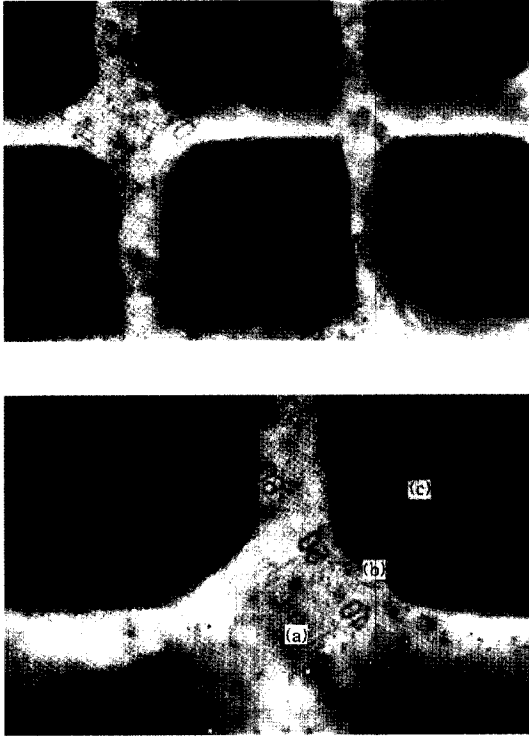


Fig. 8. Optical microscopic analysis of TDCA catalyst. (a) monolith (×33.0), (b) monolith (×62.7).

고를 하고 있다. 이 중 Ertl, G 등에 의해 확실하게 검증을 받았고, 우세하게 인정을 받고 있는 LH (Langmuir Hinshelwood) reaction mechanism은 흡착된 CO와 흡착된 O₂원자나 분자간의 반응이 속도결정단계라고 가정을 하고 있다. 그리고, HC류와 CO의 산화반응에서 feedstream에서 CO농도의 증가는 더 많은 O₂가 CO전화에 쓰이므로 HC전화율은 감소하는 것으로 Silver *et al.*(1993)은 보고를 하고 있다.

그림 9는 C₃H₆ 산화반응에 대한 각각의 촉매의 전환율을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 전반적으로 alumina에 담지된 촉매들이 silica에 담지된 촉매들보다 전환활성이 더 좋았다. 이는 silica에 담지시킬 때 alumina와는 달리 milling에 의해 촉매입자 크기를 제어한 것이 아니고, colloidal silica를 이용하여 촉매를 제조하였기 때문에 입자 크기의 제어와 기공구조의 발달이나 구조의 유지가 되지 않은 때문이라 사료된다. 또한 귀금속 활성점들이 담지되는 과정에서 silica에 묻혀서 제 활성을 보이지 못한 것도 한 원인이라 할 것이다. 개개 금속의 경우 Pd제열이 Pt보다 좋은 활성을 보이는데 이는 Pd가 갖는 불포화탄화수소에 대한 선택성에 기인한 것으로 보인다. 3원촉매에 관하여서는 많은

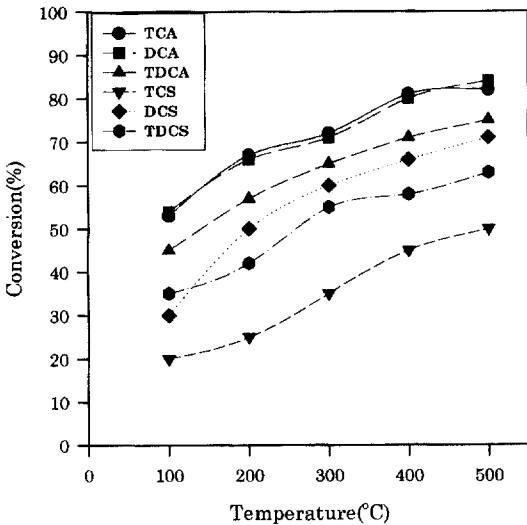


Fig. 9. Effect of temperature on C₃H₆ conversion over prepared catalysts.

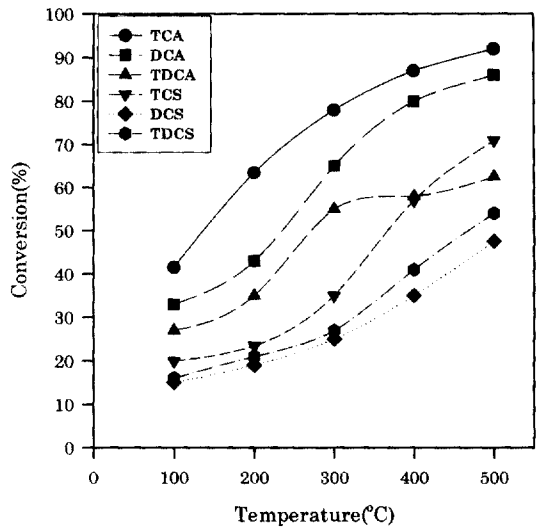


Fig. 10. Effect of temperature on CO conversion over prepared catalysts.

Table 4. Decrease of conversion with presence of SO₂. (단위 : %)

Temp. Comp.	100°C	200°C	300°C	400°C	500°C
CO	9.7	7.1	10.3	4.3	6.0
C ₃ H ₆	10.3	5.2	4.5	3.0	2.7

연구결과들이 발표되고 있으나, 디젤자동차의 배출 가스를 저감하기 위한 방법으로 촉매를 사용한 논문들은 대부분 NO_x의 제거에 초점을 맞추고 있고, C₃H₆의 경우 오히려 NH₃를 대체할 수 있는 환원제로도 사용이 되기에 직접적인 비교는 어렵지만, 3원 촉매에 대하여 비교하여 보았을 때 저온영역에서 비슷한 결과를 보이지만 고온영역에서는 더 좋은 전환율을 보이고 있어 engine dynamometer를 이용한 비활성화 실험을 한 후의 촉매를 가지고 실험을 다시하여 좋은 C₃H₆ 전환활성을 유지하고 있는지를 확인을 하려고 하고 있다.

CO산화반응에 대한 전환율을 나타낸 그림 10의 경우에도 담체의 영향에 대해서는 비슷한 경향을 보였으나 전반적인 활성은 Pt계열이 조금 더 낫았으며, 이 역시 CO에 대한 Pt의 선택성에 기인한 것으로 사료된다. 400°C 이후의 영역에선 Pt계열이 전환활성이 상대적으로 좋은 것으로 나타났는데, 이는 Ce에 의한 분산도 향상과 열안정성 확보에 기인한 것으로 생각되며, EDX 등의 결과와도 일치한다고 하겠다.

Kubsh *et al.*(1991), Diwell *et al.*(1991), Silver *et al.*(1991)과 Nunan *et al.*(1991)은 Ce이 Pt 등의 귀금속과 상호작용을 통하여 수성가스전환반응(water-gas shift reaction) 등과 같은 귀금속 촉매작용을 촉진시키는 것으로 주목하고 있다. 또한 CeO₂는 산소 저장성분으로 작용하고, γ-Al₂O₃를 안정화시키며, 입자의 성장을 억제하여 귀금속분산을 안정화시키며, CO산화반응의 활성을 촉진시키는 것으로 제안되고 있다.

Pt, Pd 등을 함께 도입한 경우에 상승효과를 기대하였으나 오히려 전환활성이 좋지 않았는데 이는 Pt-Pd를 함께 담지하면서 Ce 등과 함께 담지량이 너무 많아져서 오히려 세공을 막거나 활성점을 덮은 결과라 사료된다. 한편, 가장 좋은 CO전환활성을 보인 TCA 촉매에 대하여 SO₂를 500ppm 도입한 결

과 Table 4와 같은 전환율 하락을 보여 황피독에의 저항성을 갖는 촉매로 개선해야함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

100~500°C의 반응온도범위인 본 연구조건에서 디젤자동차의 배가스를 모사하여 그 중 CO, C₃H₆의 동시적 산화반응활성과 SO₂를 도입하였을때의 반응활성저하에 대하여 Pt, Pd 등의 귀금속과 Ce을 첨가제로 alumina, silica에 담지시켜 monolith에 coating한 후 반응실험을 행한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 동일 담체에 대한 CO 산화반응에 있어서는 Pt계열이, C₃H₆ 산화반응에 있어서는 Pd계열의 촉매가 전환활성이 더 좋았다.
2. Silica를 담체로 사용한 촉매보다 alumina를 담체로 사용한 경우, 더 좋은 전환활성을 보였으며, 촉매의 제조방법에 따라서도 전환율이 큰 영향을 받았다.
3. Ce첨가에 따른 귀금속의 열적 안정성 확보에 따른 전환율은 Pt 계열의 촉매에서 주로 관찰되었다.

감 사

본 과정은 1994년도 환경부지원 G-7 환경공학기술 개발사업(자동차 배출가스 저감기술)연구의 일환으로 수행되었습니다. 이에 심심한 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

임재영, 김태원, 정우식, 김경림(1996) 디젤자동차 배출가스 저감을 위한 Pt, Pd 촉매의 특성분석 및 W첨가에 따른 CO, C₃H₆, SO₂ 산화반응에 관한 연구 *한국대기보전학회지*, 12(2), 121pp.

Beckman, R., W. Engler, and E. Mueller(1992) SAE 922330.

Boehman, A.L., S. Niksa, and R.J. Moffatt(1993) SAE 930252.

Diwell, A.F., R.R. Rajaram, H.A. Shaw, and T.J. Truex(1991) "Catalysis and Automotive Pollution Control II", ed A. Cruq, 71, 139, Elsevier, Amster-

- dam.
- Douglas, J.B. and R.G. Stack (1990) SAE 902110.
- Irwin, M.L.(1990) Alunina Chemicals, ed L.D. Hart, The American Chemical Society, Ohio, 283pp.
- Jack, C.S. and K. Baron (1979) *J. Catal.*, 57, 380pp.
- Nunan, J.G., H.J. Robota, M.J. Cohn, and S.A. Bradley (1991), "Catalysis and Atomotive Pollution Control II", ed A. Crucq, Elsevier, Amsterdam. 71, 221.
- Kazunori, I., H. Murakami, and K. Ohkubo (1990) SAE 902168.
- Kubsh, J.E., J.S. Rieck, and N.D. Spencer (1991) "Catalysis and Automotive Pollution Control II", ed A. Crucq, Elsevier, Amsterdam. 71, 125.
- Shyu, J.Z. and K. Otto (1989) *J. Catal.*, 115, 16.
- Silver, R.G., J.C. Summers, and W.B. Williamson (1991) "Catalysis and Automotive Pollution Control II", ed A. Crucq, Elsevier, Amsterdam. 71, 167.
- Yung-Fang Yu-Yao and J.T. Kummer (1987) *J. Catal.*, 106, 307.
- MECA (1994) Manufactures of Emission Controls Association.