



## 알칼리 이온 교환 Y-제올라이트의 NO<sub>x</sub> 전환에 대한 촉매 특성 및 반응성

이경희\* · †이창섭

\*안동정보대학 가스산업과, 계명대학교 자연대 화학과  
(2005년 3월 3일 접수, 2005년 6월 21일 채택)

## Characterization and the Catalytic Properties of Alkali- Exchanged Y-Zeolites on NO<sub>x</sub> Conversion

Kyung Hee Lee\* · †Chang-Seop Lee

\*Department of Gas Industry, Andong Information Technolgy  
Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea  
(Received 3 March 2005, Accepted 21 June 2005)

### 요 약

본 논문에서는 알칼리 금속 이온 교환된 Y-제올라이트를 합성하여 그 성분과 구조를 여러 가지 분석법을 이용하여 확인하였으며, NO<sub>x</sub> 전환 반응에 대하여 비열 플라즈마 기술과 결합한 이들의 촉매 능력에 대한 시험을 하였다. 합성된 LiY, NaY, KY, CsY의 NO<sub>x</sub> 환원에 대한 반응성을 100°C에서 350°C의 온도 범위에서 NO<sub>x</sub> 미터로 측정하였다. 150°C에서 촉매의 초기 반응성은 LiY < KY < NaY < CsY의 순으로 증가하였다. CsY와 NaY의 반응성은 온도에 따라 증가하다가 200°C에서 최대에 도달하였고 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였다. KY의 반응성은 200°C까지는 같은 수준을 유지하다가 그 이상의 온도에서는 감소한 반면 LiY의 반응성은 온도가 올라감에 따라 계속 감소하였다. 알칼리 금속 계열 중에서 반응성이 가장 좋은 CsY 촉매는 170~220°C의 온도범위에서 80%의 NO<sub>x</sub> 전환율을 나타내었다.

**Abstract** – The compositional and structural properties of alkali metal ion exchanged Y-zeolites have been investigated by a number of analytical techniques and their catalytic activities were tested for NO<sub>x</sub> reduction in combination with a non-thermal plasma. The NO<sub>x</sub> conversion data for LiY, NaY, KY and CsY were measured by chemiluminiscent NO<sub>x</sub> meter in the temperature range of 100 to 350°C. The initial activities of the catalyst at 150°C increased in the order LiY < KY < NaY < CsY in alkali series. The activity of CsY and NaY were increased and showed maximum at 200°C and then decreased in the plasma reactor, as the temperature increased. The activity of KY maintained same by 200°C and then decreased, whereas the activity of LiY decreased with the increasing temperature. The CsY catalyst, which showed the highest activity in alkali metal series, exhibits a NO<sub>x</sub> conversion efficiency of 80% between 170~220°C.

**Key words** : NO<sub>x</sub> conversion, Y-zeolite, Catalytic property

### I. 서 론

자동차의 배기가스와 공장의 화학플랜트에서 방출되는 NO<sub>x</sub>는 현대사회에서 달갑지 않은 문제 거리 중 하나가 되어왔다. 디젤자동차가 처음 생산된 1987년 이래로 디젤엔진에서 방출되는 이 NO<sub>x</sub>는 주된 대기오염의 원인으로 지목되었다. 디젤엔진은 공기 과잉 조건에서 희박연소(lean-burn) 과정에 의해 작동되는데, 이 방

식은 효율은 높으나 공간적으로 불균일한 공연비를 가지고 연료분사를 한다. 이와 같은 현상으로 인하여 연료의 농도가 이론공연비보다 높은 영역에서는 분진의 생성을 초래하며, 이론 공연비에 해당하는 영역에서는 NO<sub>x</sub>의 양이 증가하게 된다.

가솔린엔진으로 장착된 차량에서는 3원 촉매(three-way catalyst)가 NO<sub>x</sub>를 CO와의 반응을 통해 N<sub>2</sub>로 환원시키고, CO를 CO<sub>2</sub>로 산화시킨다. 이 과정에서 백금(Pt)은 탄화수소의 산화를 돕는 촉매이고 로듐(Rh)은 NO<sub>x</sub>를 CO와 반응하도록 돕는 촉매이다[1,2].

†주저자:surfkm@kmu.ac.kr

## II. 실 험

이와 같은 3원 촉매는 디젤엔진에서는 사용될 수 없다. 왜냐하면 디젤 연료는 황을 포함하는 헤테로 고리 화합물을 함유하고 있어서, 이 황 화합물이 방출되면 촉매를 쉽게 손상시키고 또, 촉매 전환기의 지지물질인 알루미늄의 표면에 흡착되기 때문이다.

이 NO<sub>x</sub> 기체를 분해하거나 환원시키는 방법으로 NO<sub>x</sub>의 방출을 제어하는 기술이 많이 개발되었는데, 예를 들면 NO<sub>x</sub> 흡착제[2], 디젤 분진 여과기[3], lean-NO<sub>x</sub> 촉매[4], 디젤 산화촉매[5], 선택적 촉매 전환(SCR)[6] 등이 그것이다. 그러나 이렇게 다양한 방법으로 NO<sub>x</sub>의 전환율은 지금까지 70%를 넘기지 못하였다.

그러나 최근에, 촉매를 사용하는 비열 플라즈마 기술(non-thermal plasma technology)이 개발되어 디젤엔진에서 방출된 NO<sub>x</sub> 기체를 넓은 온도 범위에서 80% 이상으로 전환하는 고 효율성을 보여주었다[7,8] 디젤 엔진의 배기가스는 보통 6~10%의 과잉산소와 저 농도의 탄화수소, 질소산화물(주로 NO), 5~12%의 수분, N<sub>2</sub> 및 분진을 포함하고 있는데, 이 중 NO가 주된 환경오염 물질이며 이 NO는 무해한 다른 성분(보통 N<sub>2</sub> 기체)으로 전환되어야 한다. 플라즈마 촉매 계를 사용하면 NO를 NO<sub>2</sub>나 다른 질소산화물로 산화시키기가 쉬우며 또한 NO<sub>2</sub>를 N<sub>2</sub>로 환원시키기도 쉽다.

비열 플라즈마 방전계에서는 플라즈마 반응기의 두 전극 사이에 형성된 전기장이 전자와 양이온을 만들어 내고 가속시키므로, 하전된 종들은 충분한 운동에너지를 갖게되고 기체분자와 충돌하여 이 운동에너지를 기체분자에 이전시키기 때문에 기체분자를 해리시킨다. 많은 논문에서 NO<sub>x</sub> 전환에서의 주된 반응은 이온종들 사이의 직접적인 반응이 아니라, 이 기체분자들의 해리에 의해 생성된 OH, H, O, N 등 라디칼 종들 사이에서 일어나는 반응이라고 보고하고 있다. NO<sub>x</sub> 환원에서 전환율을 향상시키기 위해서 비열 플라즈마 계와 결합하는 촉매의 종류를 다양하게 바꾸어 가면서 수 많은 시도가 이루어졌다[9,10]. 이 비열 플라즈마 기술을 이용한 NO<sub>x</sub> 전환에서의 중요한 성과 중 하나는 ZSM-5[11] 및 faujasite 구조를 가진 Y-form[12]의 양이온 교환 제올라이트를 사용하는 것이다.

본 연구에서는 다양한 알칼리 이온 교환 Y 제올라이트를 NO<sub>x</sub> 전환을 위한 촉매물질로 사용하여 촉매반응의 기본적인 성질과 특성을 조사하였으며, 여러 가지 분석기법으로 촉매 물질들의 NO<sub>x</sub> 전환 효율을 비열 플라즈마 장치가 결합된 촉매 반응기로 측정하였다. 또한 교환된 양이온이 제올라이트 촉매 특성과 NO<sub>x</sub> 전환율에 어떤 영향을 미치는지에 대하여 조사하였다.

### 2.1. Materials

Na 형태의 Y 제올라이트의 원재료는 Zeolyst(PA, U.S.A.)로부터 pellet 형태로 구입하였다. faujasite 제올라이트 CBV100은 이온교환법에 의해 질산염을 이용하여 여러 가지의 알칼리금속 이온으로 교환하였다. 제올라이트 시료는 따뜻한 상태에서 밤새 두면서 3번 교환하였고, 2리터의 증류수로 모든 염소이온이 떨어져 나갈 때까지 세척하였다. 이렇게 이온 교환된 촉매는 120°C에서 3시간 동안 건조시켰고 500°C에서 3시간 동안 소성시켰다.

### 2.2. Characterization

원 시료와 이온 교환된 시료의 화학적 조성은 에너지 분산 X-선 분석기(EDX)가 부착된 투과전자현미경(TEM), 유도결합 플라즈마 원자 방출 분광기(ICP, 미국 Perkin Elmer제) 및 X-선 광전자 분광기(XPS)로 조사하였다. XPS 실험은 Physical Electronics Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe를 이용하여 측정하였다. 이온 교환한 시료들에 대해서는 남아있는 Na 이온과 교환된 양이온의 양을 XPS 기법에 의해 결정하였고, 이 결과를 ICP-AES로 측정된 교환된 양이온의 값과 비교하였다.

시료의 구조를 알기 위하여 원시료와 양이온 교환 시료의 상(phase)의 순수성과 결정성을 분말 X-선 회절분석기(Philips, U.S.A.)로 조사하였다.

질소 흡착 실험은 77 K의 온도에서 Autosorb 기체 흡착 장치(Quantachrome Corporation)와 RXM 100 기체 흡착 장치를 이용하여 수행하였다. 시료는 5 K/min의 속도로 453 K까지 가열하였으며, 이 온도에서 2시간 동안 평형을 유지하다가 다시 673 K의 온도까지 1 K/min의 속도로 가열하였다. 673 K에서 4시간 동안 기체를 제거한 후 77 K까지 냉각하였다. 각각의 흡착실험을 하기 전에 소성된 시료(~20 mg)는 350°C에서 하루 동안 기체를 제거하여 최종 증기압이 0 Pa의 압력에 이르도록 하였다. 촉매의 표면적과 흡착 기공의 부피도 또한 측정하였다.

### 2.3. 촉매 활성 시험(Catalytic activity test)

촉매 시료를 모의 디젤 배기가스에 대하여 테스트하였는데, 이 모의 디젤배기가스는 보통 2%의 수분, 8%의 산소, 200 ppm의 NO<sub>x</sub> 및 600 ppm의 프로펜(propene)으로 혼합되어 있다. 상온에서 질소와 산소 가스를 물방울 발생기를 통과시키면 수증기가 플라즈마 반응기

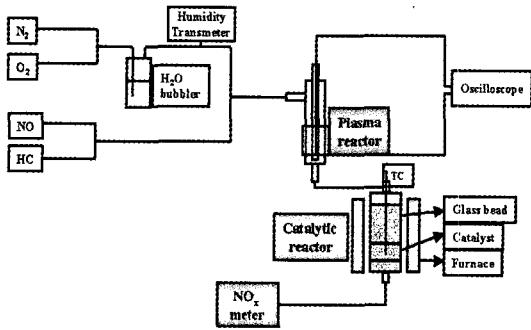


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup with two stage plasma-catalyst reactor system for NOx measurements.

에 첨가되는데 이렇게 하면 가열하지 않고도 물의 농도를 2% 정도로 만들 수 있다. NOx 전환율은 NOx의 소실이 초기 저장 효과에 의해 영향을 받을 가능성이 없애기 위해 정상상태(steady state)에서 측정하였다.

NOx 전환에 대한 반응성 시험은 앞에서 설명한 2단계 플라즈마-촉매 전환기[13]를 이용하여 측정하였는데, 이 계에서 플라즈마 반응기와 촉매 전환기는 물리적으로 서로 분리되어 있어서 독립적으로 가열된다. 비열 플라즈마는 고 에너지 효율을 가진 작은 반응기에서 만들어지는데, 이 반응기에는 기체의 흐름 가운데 떠 있는 단일 극 알루미늄 튜브 안에 두 개의 반대 극을 띄는 전극이 들어있다. VHSV(volume hourly space velocity)는 플라즈마 영역과 촉매 반응기에서 1,2000 h<sup>-1</sup>이었으며, 플라즈마 반응기와 촉매 전환기의 온도는 100°C에서 350°C 범위에서 50°C 간격으로 변화시켰다. 이 NOx 전환 측정을 위한 2단계 플라즈마-촉매 반응시스템에 대한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

NOx 전환 데이터는 화학발광 NOx 미터(California Analytical Instruments Model 400-HCLD)로 측정하였고 컴퓨터에 저장하였다. 알칼리 이온 교환 Y 제올라이트, 즉 LiY, NaY, KY, CsY의 NOx 환원에 대한 반응성을 100°C에서 350°C의 온도 범위에서 각각 측정하였다.

### III. 결 과

#### 3.1. 구조

XRD 분말 양상은 원 시료와 이온 교환된 시료의 구조를 이해하는데 널리 이용된다. Y 제올라이트의 특징적인 피크가 문헌치와 잘 맞았으며, 불순물의 피크는 관찰되지 않은 점으로 미루어 시료는 매우 순수한 상태를 알 수 있다. 원시료인 NaY와 비교해 볼 때 양

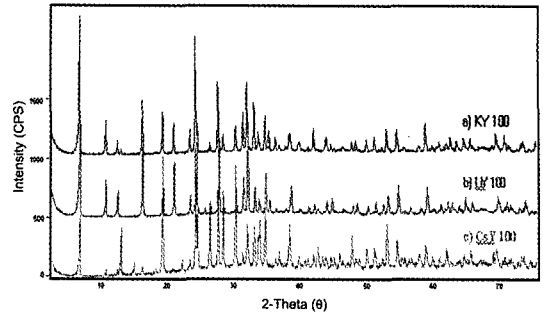


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of alkali ion exchanged Y zeolites.

이온 교환 시료들의 피크들은 Cs으로 교환된 시료를 제외하고는 피크의 세기에서 약간 변화가 있을 뿐 피크의 위치에는 별 변화가 없었다. 알칼리 이온 교환 시료들에 대해 측정된 격자 인자(lattice parameter) 값들을 보면 LiY, NaY, KY로 가면서 증가하다가 CsY에서는 오히려 감소한다. 이들의 XRD pattern을 보면 LiY, NaY, KY는 거의 비슷하지만 CsY는 예외로 Y 제올라이트의 정상적인 pattern과는 다른 양상을 나타낸다. 이것은 Cs의 감소한 격자 인자의 값으로 인하여 일반적인 추세에서 벗어나는 현상 중의 하나이다. X-선 회절 곡선을 보면 원 시료인 NaY 보다 양이온 교환된 시료에서는 배경 신호가 증가한 것을 볼 수 있는데, 이것은 양이온 교환 시료에서는 무정형인 부분이 증가했다는 것을 나타낸다. 이 무정형 조직의 분율은 같은 축에서는 원자번호가 증가할수록 커진다. Fig. 2에 알칼리 이온 교환된 Y 제올라이트의 XRD 양상을 나타내었다.

#### 3.2. 화학적 조성

원 시료와 이온 교환된 시료에 대하여 ICP-AES를 이용하여 조성 분석을 한 결과를 Table 1에 수록하였다. NaY는 nSi/nAl=0.765의 몰 비를 가진 것으로 측정되었는데, 이 값은 Zeolyst에 의해 제공된 값보다 약간 높

Table 1. Chemical composition data of alkali ion exchanged Y zeolites measured by ICP-AES technique.

Sample	Cation (10 <sup>-3</sup> )	(M, mol/l)				
		Na (10 <sup>-3</sup> )	Si (10 <sup>-3</sup> )	Al (10 <sup>-3</sup> )	Si/Al	
NaY100	Na	13.093	13.093	4.2	5.448	0.765
LiY100	Li	12.334	3.522	0.8	8.858	0.088
KY100	K	15.193	1.469	0.9	23.275	0.039
CsY100	Cs	0.013	4.320	4.7	2.205	2.131

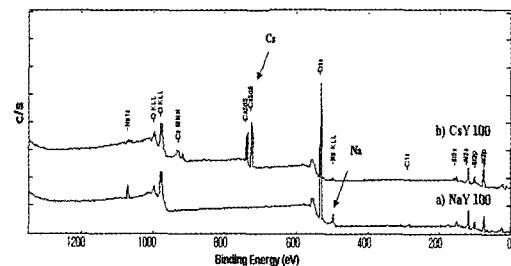
**Table 2.** Results of elemental analysis for the surface and substrate of the alkali ion exchanged Y zeolites by EDS/TEM.

(Atomic %)							
시료	조건	O	Na	Al	Si	Si/Al	Cation
LiY100	기질	44.76	0	21.29	34.00	<b>1.597</b>	미검지
	표면	14.95	0	72.32	12.97	<b>0.179</b>	"
NaY100	기질	40.99	1.37	21.90	35.75	<b>1.632</b>	
	표면	29.19	0.30	65.95	4.560	<b>0.069</b>	
KY100	기질	55.15	0.07	4.820	39.41	<b>8.176</b>	0.57
	표면	31.46	0.15	64.57	2.230	<b>0.035</b>	1.62
CsY100	기질	56.37	0.02	14.14	28.84	<b>2.040</b>	0.63
	표면	47.36	0	45.85	4.910	<b>0.107</b>	1.89

다. NaY에 교환된 양이온의 양은 알칼리 금속에서는 원자번호가 증가함에 따라 감소하며, 이 경향은 SEM에 부착되어 있는 EDX를 이용하여 측정한 결과와 일치한다. 또한 이들의 기질과 표면에 대한 원소분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

**3.2. XPS 연구**

NaY, CsY 및 CaY 시료에 대하여 얻은 X-선 광전자 spectra를 Fig. 3에 나타내었다. pellet 형태 촉매 시료의 표면의 조성을 조사하기 위해서 시료 채취 깊이 50 Å의 표면에 감도가 높은 XPS 기법을 사용하였다. 본 연구에서 우리는 pellet 형태 촉매의 촉매 활성화에 집중하며, 촉매 반응은 보통 촉매의 표면에서 일어난다. 또한 이온교환에 의해 만들어진 촉매 시료는 시료의 내부에서보다 표면에 양이온의 농도가 높다는 것도 알아둘 필요가 있다. 이온교환된 시료에 대한 분석 결과를 보면



Sample	Atomic Concentration Table						Intensity Table				
	O1s	Na1s	Al2p	Si2p	Si/Al	Cation	O1s	Na1s	Al2p	Si2p	Cation
CsY 100	51.33	0.9	35.92	7.33	0.204	2	605673.6	17349.51	161736.8	47151.47	265986.4
NaY 100	63.96	3.89	21.68	6.82	0.315		718975	71242.75	92985.89	41755.01	

**Fig. 3.** X-ray photoelectron spectra of cation exchanged Y-zeolites. (a) NaY100, (b) CsY100.

**Table 3.** Atomic concentrations of elements consisting of the surface of NaY, CsY and CaY measured by XPS.

시료	Atomic Concentration Table				
	O1s [0.733]	Na1s [1.102]	Al2p [0.256]	Si2p [0.368]	Cation
CsY 100	51.33	0.9	35.92	7.33	2
NaY 100	63.96	3.89	21.68	6.82	1
CaY 100	65.81	0.75	21	7.45	0.87

XPS를 이용하여 측정한 Na의 농도가 ICP-AES 법으로 측정한 값보다 낮게 나오며, 이 현상은 교환된 양이온의 농도에 대해서는 역으로 나타난다.

또한 XPS 법으로 측정한 Al과 Si의 농도는 ICP-AES 법으로 측정한 값보다 낮게 나온다. 이것은 pellet 형태의 촉매의 표면 조성을 연구하는 데는 XPS 기법이 더 유용하다는 것을 말해준다. XPS 법으로 측정한 시료의 Si/Al 비는 다른 기법으로 측정한 것보다 훨씬 더 낮게 나타나는 반면 ICP-AES와 EDS 기법으로 측정한 비는 Zeolyst에 의해 제공된 값들과 비슷하게 나온다. 이 데이터들은 더 나아가 여러 가지 상들로 구성된 표면(알루미나/실리카라고 생각되는)의 조성이 열 처리에 의해 달라진다는 것을 보여주며, 그 결과를 Table 3에 요약하였다.

**3.3. BET 결과**

양이온으로 교환된 시료들에 대한 전형적인 질소 흡착 등온곡선을 측정하였다. 모든 시료는 특징적인 type I의 등온곡선을 나타내는데 이것은 Y 제올라이트의 전형적인 미세기공의 성질을 말해준다. 측정한 BET 표면적은 알칼리 금속 계열에서는 LiY, NaY, KY, CsY의 순으로 증가하며 그 값들을 Table 4에 수록하였다.

촉매 활성화 시험 알칼리 금속으로 교환된 촉매들의

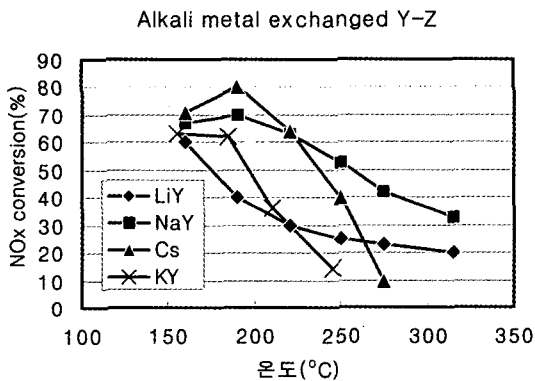
**Table 4.** Surface areas of alkali ion exchanged catalysts measured by nitrogen sorption.

Catalyst	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	
	Quantachrome Autosorb system	RXM 100 system
LiY 100, FAU	579.7	540.0
NaY 100, FAU	585.3	547.5
KY 100, FAU	545.6	503.4
CsY 100, FAU	435.7	304.7

\*실험조건 : 모든 시료는 pellet type, ion exchanged ×3, calcined at 500K for 3hr

**Table 5.** NOx conversion data for alkali ion exchanged catalyst at various temperatures.

촉매 \ (°C)	160	190	220	250	275	315
LiY	60	40	30	25	23	20
NaY	67	70	63	53	42	33
CsY	71	80	64	40	10	
촉매 \ (°C)	155	185	210	245		
KY	63	62	36	14		



**Fig. 4.** NOx conversion profile with temperature for alkali ion exchanged Y zeolites.

NOx 환원 능력에 대한 반응성을 플라즈마 반응기의 온도를 바꾸어 가면서, 또 촉매 모판을 바꾸어가면서 측정하였고 그 결과를 Table 5와 Fig. 4에 나타내었다. 150°C에서 촉매의 초기 반응성은 LiY < KY < NaY < CsY의 순으로 증가하였다. CsY와 NaY의 반응성은 온도에 따라 증가하다가 200°C에서 최대에 도달하였고 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하였다. KY의 반응성은 200°C까지는 같은 수준을 유지하다가 그 이상의 온도에서는 감소한 반면 LiY의 반응성은 온도가 올라감에 따라 계속 감소하였다. 알칼리 금속 계열 중에서 반응성이 가장 좋은 CsY 촉매는 170~220°C의 온도범위에서 80%의 NOx 전환율을 보여준다. 촉매 모판에 있어서도 NOx 전환에 대한 반응성은 같은 경향성을 나타낸다. 알칼리 금속 이온으로 교환된 Y제올라이트의 반응성은 표면적, 이용 가능한 기공의 부피, 표면의 산성 또는 염기성, 표면의 양이온 교환 정도 및 표면 물질의 조성 등에 의해 결정된다. 특별히, 170~220°C 온도 범위에서 CsY가 NaY 보다 반응성이 더 큰 것으로 나타났다.

## IV. 결 론

알칼리 금속 이온으로 교환된 Y 제올라이트를 합성하고 그 특징을 여러 가지 방법으로 규명하였으며, 이 촉매들에 대한 NOx 전환율을 측정하였다. NaY에 교환되는 양이온의 양은 알칼리 금속 계열에서는 원자번호가 증가할수록 감소하는 반면 알칼리토양 금속 계열에서는 원자번호가 증가할수록 증가하는 반대의 경향을 보인다. XPS를 이용하여 원소분석을 해 본 결과, 제올라이트의 표면에서 양이온의 농도가 높게 나타났고 소성된 제올라이트의 표면에서는 Si/Al의 비가 반대로 나타났다. TEM/EDX를 이용하여 촉매 표면의 조성을 분석해 보면, 소성한 촉매의 표면에 상(phase)이 하나 이상 존재한다는 것을 확인할 수 있었으며, 이것은 기질(substrate)과 피복재(coating material)가 평균화되어 있지 않고 구별되어 있다는 것을 말해준다. Na, K, Cs 이온으로 교환된 제올라이트의 표면에서는 알루미늄이 풍부한 상이 나타난 반면, Li 이온으로 교환된 제올라이트의 표면에서는 Si이 풍부한 상이 나타났다. 이와 같은 현상은 촉매의 표면적, 기공의 크기, 구조인자 및 표면의 산도 등과 더불어 양이온 교환된 Y제올라이트의 촉매 반응성을 해석하는데 크게 도움이 된다. 알칼리 금속 계열 중에서 Cs은 비열 플라즈마 기술과 결합하였을 때 최대의 촉매 반응성을 나타내며 80%의 NOx 전환율을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 한국산업기술재단의 지역전략산업 석, 박사 인력양성사업 과제 연구비로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- [1] Mariangeli, R.E., E.H. Homier and F.S. Molinaro, *Catalysis and Automotive Pollution Control*, Elsevier, Amsterdam, p. 457, (1987)
- [2] Kraemer, Abthoff, Dubinage, Ruzicka, Krutzsch, Liebscher, *SAE 1999-01-3501*
- [3] Ambrogio, M., G. Saracco and V. Specchia, *Chemical Engineering Science*, 56, 1613, (2001)
- [4] Blanco, J., C.U.I. Odenbrand, P. Avila and C. Knapp, *Catalyst Today*, 45, 103, (1998)
- [5] Miro, E.E., F. Ravelli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia and C. A. Querini, *Catalyst Today*, 53, 631, (1999)
- [6] Xiao, F.-S., W. Zhang, M. Jia, Y. Yu, C. Fang, G. Batu,

- S. Zheng, S. Qiu and R. Xu, *Catalyst Today*, 50, 117, (1999)
- [7] Lessor, Herling, Sharma, Speck, *SAE* 2000-01-2893
- [8] Panov, A.G, R.G Tonkyn, M.L. Balmer, C.H.F. Peden, A. Malkin and J. W. Hoard, *SAE* 2001-01-3513
- [9] Isogai, K., Japanese Patent Hei 6-106125, April 19, (1994)
- [10] Hoard, J., US Patent 5,746,984, May 5, (1998)
- [11] Balmer, M.L., R. Tonkyn, S. Yoon, A. Kolwaite, S. Barlow, Maupin G Hoard, J. *SAE* 1999-01-3640
- [12] Balmer, M. L., R. Tonkyn, S. Barlow, Kim A. Orlando, T.M. *International PTC Patent Application* WO 00/18494, April, (2000)
- [13] Balmer, M.L., R. Tonkyn, S. Yoon, A. Kolwaite, S. Barlow, G Maupin, Hoard, J., *SAE* 1999-01-3640