

디젤엔진 배기가스조건하에서의 Pt 및 Ag 담지 알루미나 촉매의 열적 노화 특성과 SOx 피독 특성에 관한 연구

A Study on the Thermal Aging and SOx Poisoning Characteristics on Alumina Supported Silver Catalyst under Diesel Engine Emission Condition

서해근 · 신병선 · 배재호 · 정석진
경희대학교 환경응용화학부

(1999년 10월 14일 접수, 2000년 2월 22일 채택)

Hae-keun Seo, Byeong-seon Shin, Jae-ho Bae and Suk-jin Choung
School of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University

(Received 14 October 1999; accepted 22 February 2000)

Abstract

In this study, we investigated on the possibility of platinum and silver catalysts as de-NOx catalyst for activity test of supported metal oxide catalysts. The study was performed with the change of amount of metal and support types. The catalyst was prepared the activity of alumina supported silver catalyst produced by dry and wet impregnation method respectively and the resistance of sulfur for optimum supported silver catalyst. As a result, the activity of alumina supported platinum catalyst was showed at low temperature region but the case of silver catalyst activated at high temperature region. So we finally chose alumina supported silver catalyst as de-NOx target catalyst because alumina supported catalyst showed higher activity than alumina supported platinum catalyst.

Key words : De-NOx, TWC, support, impregnation, activity

1. 서 론

일반적으로 가솔린 엔진의 경우에는 삼원촉매(Three Way Catalyst, TWC)의 광범위한 상용화와 내부연소엔진의 지속적인 개발로 인해 만족할만한 배기가스의 감소가 이루어지고 있다. 그러나 디젤엔진은 가솔린 엔진에 비해 연료효율이 더 높아(희박연

소 조건) 경제적이며 질소산화물(NOx), 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)의 배출량이 가솔린엔진에 비해 훨씬 적은 이점이 있는 반면, 다량의 액상 및 고상의 carbon 물질과 액상의 HC이 배출됨으로 인하여 촉매적인 방법으로는 정화방식에 큰 어려움을 주고 있다. 그러나, 대기오염 문제가 날로 악화되면서 미국, 일본 및 유럽각국은 대기오염의 주범인 디젤 배가스를 집중적으로 규제하기 시작하였고, 이에

따라 각 자동차 회사들은 배출규제를 달성하기 위해 환경기술에 관한 집중적인 투자를 진행하고 있다. 우리 나라의 경우에는 다른 선진국에 비해 디젤 화물차의 비율이 압도적으로 높아 환경오염을 한층 심화시키고 있는 실정이다. 이에 따라 우리 나라의 디젤 배기가스 규제는 점차로 선진국의 엄격한 규제치인 EURO IV (Emission stands, 1999)를 따라갈 전망이다. 관계 산업체 및 연구기관에서는 이에 대응기 위한 내연기관의 개선 및 후처리 촉매장치의 개발에 박차를 가하고 있다.

디젤엔진의 배기가스는 기체상대인 질소산화물(NOx), 탄화수소(HC) 및 일산화탄소(CO)와 총입상물질(Total Particulates Matter, TPM)이라 불리우는 고체상대의 soot (dry carbon)와 연료와 윤활유로부터 생성되는 액상의 탄화수소(Soluble Organic Fraction, SOF)로 구성되어있다. 또한, 디젤유에 소량의 황이 포함되어 있기 때문에 황산화물도 배출되고 있다.

이러한 디젤엔진의 배출가스에 대하여 세계각국에서는 크게 3가지의 방법으로 디젤엔진 배기가스 처리시스템에 관한 연구가 진행되어 왔다.

첫째는, 입상물질 trap에 관한 연구로 1960년대 초 이래로 시도되어 왔으나 연속적인 재처리의 문제로 인하여 아직 상업화되지 못했다. 최근의 연구 경향을 살펴보면, 세라믹 또는 금속 지지체를 이용한 물질들로 soot를 trapping 하는 것은 별문제가 되지 않으나(70~95% 정화율), trap의 안정성과 필터 표면에 축적되는 soot의 연속적인 재처리 공정이 문제가 되고 있다(JPA Neef, 1995).

둘째로는, 디젤산화촉매(Diesel Oxidation catalyst, DOC)로 1970년대 중반에 유해가스인 탄화수소, 일산화탄소, 알데히드의 산화촉매에 의한 저감기술이 고려되었다. 게다가 액상의 SOF도 산화촉매에 의해 감소될 수 있었기 때문에 1989년에 유럽자동차 시장에 첫 선을 보였다. 미국의 경우 1991년 디젤엔진 실험에서 산화촉매를 이용하여 HC, CO, NOx 화합물 모두 규제치를 만족하고 있지만 앞으로 더 엄격해질 NOx의 규제에 대비해 최근에는 보다 효율적인 NOx제거능력을 동시에 갖는 폭넓은 산화촉매의 연구가 진행중에 있다(Yoshitsugu Ogura, 1994).

셋째로는, 탈질촉매(de-NOx catalyst)로, 배기가스 중의 질소산화물의 배출량이 엔진자체 개선과 배기

가스 재순환법(Exhaust Gas Recirculation, EGR)으로는 EURO IV규제에 대처하기 힘들기 때문에 디젤 산화촉매 개발과는 별도로 주요한 연구대상이 되고 있다. de-NOx 촉매의 NOx 촉매 환원기술은 암모니아와 urea를 사용하는 선택적 촉매환원법(Selective Catalytic Reduction, SCR)과 HC 등을 환원제로 사용하는 비선택적 촉매환원법(Non-selective Catalytic Resuction, NCR) 등이 고려되고 있다.

Ag 촉매는 희박-질소산화물 환원에 있어서 좋은 활성을 보이고 있다고 Hung-Wen Jen(1998)은 보고하고 있으며, Cu/ZSM-5계 촉매들 보다 NOx 환원이 훨씬 더 우수하다고 보고하였다. 또한, T. Nakatsuji(1998)는 2차 연료 주입장치가 장착된 디젤 엔진에서 NOx 환원에 큰 영향을 준다고 보고하였다. Akira Abe(1998)는 SO₂를 첨가시켰을 때에도 Ag 촉매가 lean NOx 환원에 효과적이라고 발표하였다.

본 연구에서는 γ -Al₂O₃ 담지 Pt 및 Ag 촉매를 중심으로 주로 HC을 환원제로 하는 NCR 기법에 초점을 맞추어 다음과 같은 사항을 검토하려 한다.

첫째, Pt과 Ag 촉매 중 디젤 de-NOx 촉매로서 가능한 촉매를 찾고, 둘째, 선택된 촉매에 대하여 노화시키기 전,후의 활성을 파악하고, 내구성 증진을 위한 방안을 모색하며, 셋째, 담체를 변화시켜 담체에 따른 활성을 측정하여 최적의 담체를 선정하며, 넷째, SO₂를 첨가 시킴으로써 이 촉매의 내황성 및 내피독성을 검토해보고자 한다.

2. 실험방법

2.1 촉매제조

금속산화물 담체(γ -Al₂O₃)중 최적담체를 선정하고자 3가지 종류의 상업화된 γ -Al₂O₃를 사용하여 실험에 사용하였다. 본 연구에 사용된 담체들의 제원은 표 1과 같다. Pt 및 Ag의 용액을 담체인 γ -Al₂O₃의 세공 부피에 해당하는 양만큼 주입한 후 150°C에서 2hr 동안 건조시킨 다음 550°C에서 4hr

Table 1. Physical property of supports.

γ -Al ₂ O ₃	BET(m ² /g)	Avg. Pore Size(Å)	Pore Vol. (cc/g)
A	68.7	151	0.54
B	137.8	135	0.47
C	117.3	86	0.26

동안 air를 흘려주면서 소성하여 최종적인 촉매를 제조한 건식 담지법과 금속의 담지량 만큼의 양이 용해되어 있는 금속수용액에 담체를 넣고 수분을 증발시켜 제조하는 습식 담지법을 병행하여 사용하였다. 또한 Pt 및 Ag의 최적 담지량을 결정하기 위하여 각각 1, 2 및 4 wt%로 담지량을 변화시켜 위와 같은 방법들로 촉매를 제조하였다.

2.2 환성측정 장치 및 실험조건

선정된 최적 Pt/γ-Al₂O₃ 및 Ag/γ-Al₂O₃ 촉매에 대해서 750°C, 25 hrs 공기 분위기 조건하에 노화시켜 노화 전후의 활성변화를 고찰하였다.

선정된 열적 내구성이 우수한 촉매제에 대해서는 최종적으로 SO₂ 존재하에서의 (120 ppm) 활성특성을 검토하여, 디젤 엔진 배기가스 조건하에서의 적용가

능성을 고찰하였다. 이때 사용된 촉매는 분말형태이었으며, 반응기내의 압차를 고려하여 입자를 크게하여 3 cc를 사용하였다. 공간속도는 38,000 hr⁻¹이었으며, 100°C에서 모조배기가스 조건의 농도를 구현하여 활성실험을 실시하였다. 전형적인 모조 배가스의 농도는 NO 300 ppm, CO 400 ppm, O₂ 10 vol%, CO₂ 5 vol%, C₃H₈ 400 ppm, SO₂ 50~100 ppm, H₂O 10 vol%, 액상 HC 500~3,000 ppm, N₂ Balance이다. 여기서 디젤 배가스의 특성인 희박 상태를 모사하기 위하여 10 vol%의 O₂를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매들의 환성특성 고찰

현재, 일본 Toyota사가 가솔린 희박연소엔진용 촉매로서 주 활성금속성분으로 Pt를 제시하고 있고 또한 Mazda사가 가솔린 희박연소엔진용 촉매로서 Zeolite를 담체로한 Pt계열의 촉매 (Jong-Hwan Lee, 1998)를 제시하고 있는 점에 착안하여 본 연구에서는 Pt/γ-Al₂O₃ 촉매의 활성특성을 디젤엔진 배기가스 조건하에서 고찰하여 그 활성특성을 고찰함과 동시에 이로부터 디젤엔진 배기가스 적용가능성을 타진하고자 하였다. 특히, Pt/γ-Al₂O₃ 촉매계의 특성이 저온활성에 우수하다고 보고되어 있고, 디젤엔진 배기가스의 온도가 비교적 저온영역 (200~300°C)이라는 특성에 비추어 볼 때 적용 가능성이 크다고 사료되었다.

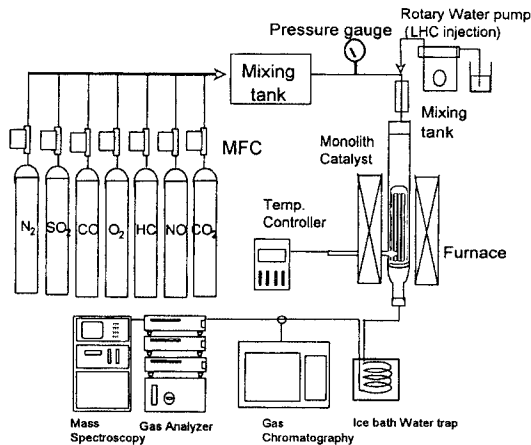


Fig. 1. Diagram of activity test apparatus.

Table 2. Model exhaust gas and operating condition.

NO	300 ppm
CO	400 ppm
O ₂	10 vol%
SO ₂	120 ppm
H ₂ O	10 vol%
N ₂	Balance gas
Liquid HC	3,000 ppm
Reaction Temperature	100~550°C
Space Velocity	38,000 hr ⁻¹
Catalyst Volume	3 cc

3.1.1 Pt 담지량에 따른 활성 결과

그림 2에서 보는 바와 같이 촉매의 활성은 200°C를 전후하여 최고 활성을 보이다가 온도가 상승함에 따라 점차 촉매활성이 감소함을 볼 수 있다. Pt의 담지량을 2 wt%까지 높인 경우는 활성이 증가하나, 과잉인 4 wt%의 경우 오히려 활성이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 이는 Pt 금속의 분산도가 촉매표면에서 약화되기 때문인 것으로 사료된다.

특히, 이미 보고된 바와 같이 Pt계열 촉매의 특징인 저온활성이 본 연구결과에서도 잘 나타나고 있다. 이상과 같은 Pt 담지량별 실험결과로부터 Pt-2-A가 최적의 촉매임을 알 수 있었다.

3.1.2 750°C, 25 hrs aging 전후 활성결과

최적으로 선정된 Pt-2-A 촉매제에 대해서 내열

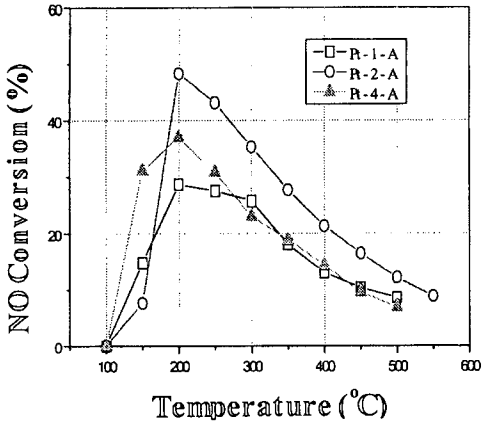


Fig. 2. Activity based on Pt loading amount.

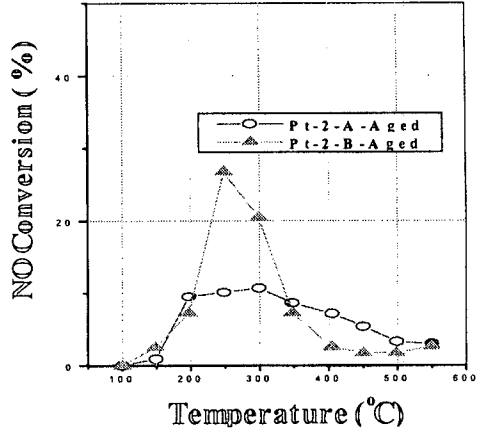


Fig. 4. Comparison of the activity of Pt catalyst.

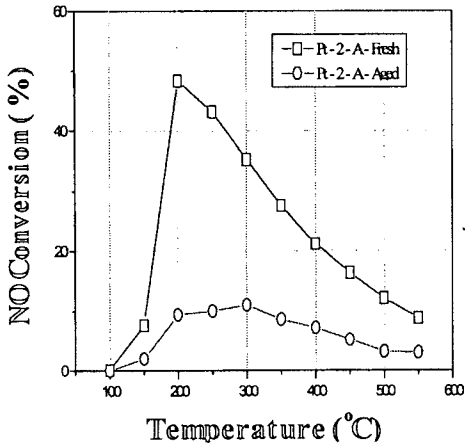


Fig. 3. Effect of aging Pt-2-A catalyst on the activity.

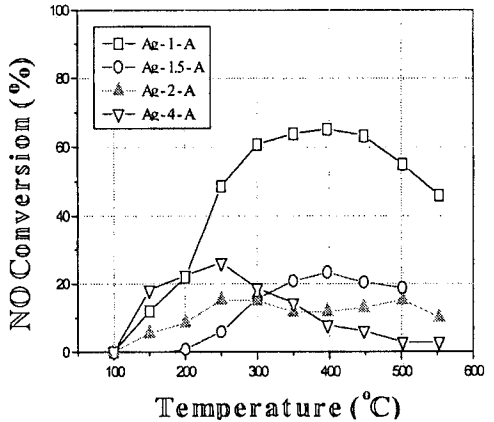


Fig. 5. Effect of aging Ag catalysts loading on the activity.

성 특성 실험을 실시하였다. 여기서 촉매는 750°C에서 25 hr 동안 공기를 주입시키면서 노화시켰다. 그림 3에서 보는 바와 같이 노화 전에 비하여 노화 후 활성이 크게 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 이는 Pt-A 촉매는 내열성에 상당히 취약하다는 것을 말해 주고 있다. 이상의 결과는 Pt-2-A 촉매의 담체 표면적이 매우 낮고 (68.7 m²/g) 순수 γ -Al₂O₃로 구성되어서 내열성이 취약하다고 판단되어 이번에는 그 표면적이 높고 (137.8 m²/g), 내열 특성을 증진시킨 Pt-B 촉매를 사용하여 그 열적내구성을 고찰하여 보았다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 A에 비하여 활성이 향상되는 것을 볼 수 있으나 기초활성이

너무 취약(25% NO conversion)하여 디젤엔진용 촉매로서의 사용가능성이 희박한 것으로 사료된다.

3. 2 Ag/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성특성 고찰

현재, Ag-A 촉매는 저온활성용 (200~300°C) 촉매인 Pt-A 촉매에 비하여 비교적 고온영역 (400~500°C)에서 활성을 보인다고 보고되고 있으며, 특히 내황성 및 내열성이 비교적 우수하다고 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 Ag-A 촉매에 대해 디젤엔진 배기가스 조건하에서의 활성특성을 검토하여 디젤 조건에서의 적용 가능성을 타진하고자 하였다.

3. 2. 1 Ag 담지량에 따른 활성결과

최적 담지량을 결정하기 위하여 Ag의 담지량을 1, 1.5, 2 및 4 wt%로 변화시켜 활성변화 양상을 관찰하여 보았다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 Ag을 1 wt% 이상 담지시킨 경우 활성이 감소하는 것을 볼 수 있으며, 이에 따라 최적의 담지량은 Ag-1-A임을 알 수 있었다. 또한, Pt-A 촉매에 비하여 활성온도 폭이 상당히 넓다는 것을 알 수 있었고 이로부터 디젤 배기가스 조건에 적용가능성이 있는 것으로 사료된다.

3. 2. 2 750°C, 25hrs 공기 노화 전, 후 활성결과
최적으로 선정된 Ag-1-A 촉매에 대하여 750°C, 25 hrs 공기조건하에서 노화시킨 후, 활성변화를 고

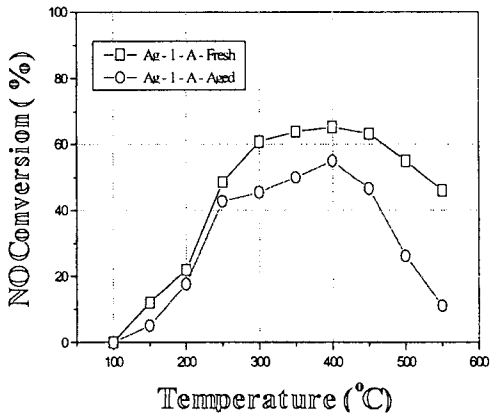


Fig. 6. Comparison of Ag-1-A activity after aging.

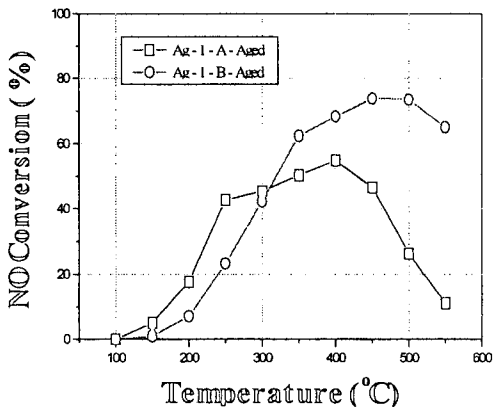


Fig. 7. Effect of supports on the Ag catalyst.

찰하여 보았다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 노화 후 약간의 활성감소가 있는 것으로 보아 내열성이 상당히 우수하다고 사료된다. 그러나 본 연구의 최종목표인 엔진디어나모 상에서의 70% 전화율을 성취하기 위해서는 그리 만족스럽지 못하다고 할 수 있다.

3. 2. 3 담체변화 및 SO2첨가에 따른 활성결과

이미 앞에서 언급한 바와 같이 내열성을 향상시키기 위해서 본 연구에서는 Pt/γ-Al₂O₃의 경우처럼 B를 담체로 한 Ag-1-B를 제조하여 내열성 실험을 실시하였다. 그 결과 그림 7에서 볼 수 있듯이 노화 후 B담체를 사용한 촉매가 A를 사용한 Ag 촉매에

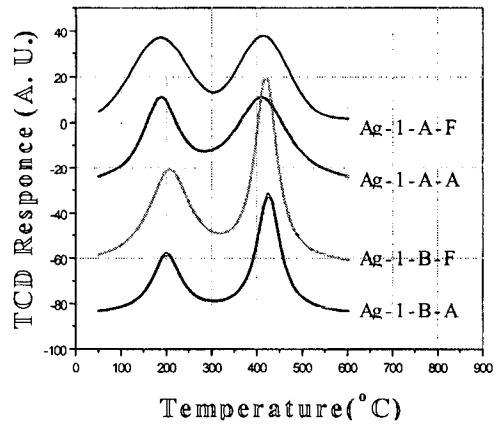


Fig. 8. NO TPD patterns of Ag-A and Ag-B.

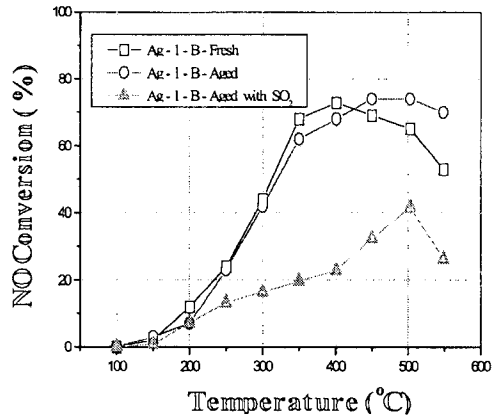


Fig. 9. Comparison of Ag-1-B activities with SO₂ addition.

비하여 노화 후에도 활성이 우수함을 알 수 있었다. 활성온도는 A를 사용한 촉매에 비하여 고온에서 활성이 나타나고 있는데, 이는 문헌에서 보고한 바와 같이 환원제인 탄화수소가 고온에서 제거됨과 동시에 NO의 환원 반응이 일어난다는 보고와 일치하고 있으며, 이러한 사실은 그림 8의 NO TPD결과에서 볼 수 있듯이 고온영역에서의 NO 탈착량이 상당히 존재한다는 사실과도 일치하고 있다.

그러나, 디젤엔진 배기가스의 온도가 비교적 저온이라는 사실을 감안할 때 저온에서의 활성증진이 필요하며 그에 따라서는 가솔린엔진의전기적 가열 촉매 (Electrically Heated Catalysts, EHC)처럼 촉매 전환기를 활성화 온도로 인위적으로 가열하여 사용하면 효과가 있을 것으로 사료된다.

그림 9에서 볼 수 있듯이 B담체를 사용할 경우 노화 전, 후 활성에는 변화가 없음을 알 수 있었다. 그러나, SO₂를 첨가할 경우, 전체적으로 활성이 저하되는 것으로 볼 수 있다. 이상과 같은 결과로부터, 내열성에 있어서는 어느 정도 가능성을 보여주고 있었으나 내황성 측면에 있어서는 취약하다는 것을 알 수 있었다.

3. 2. 4 조촉매 첨가효과

Ag-B 촉매계의 저온활성 및 내황성을 향상시킬 목적으로 우선 각 조촉매들의 첨가효과부터 고찰하여 보았다. 첨가제들의 담지량은 Ag와 마찬가지로 전부 1 wt%로 하여 제조하여 사용하였다. 그림 10에서 볼 수 있듯이 CeO₂를 제외한 Co 및 Ni이 저

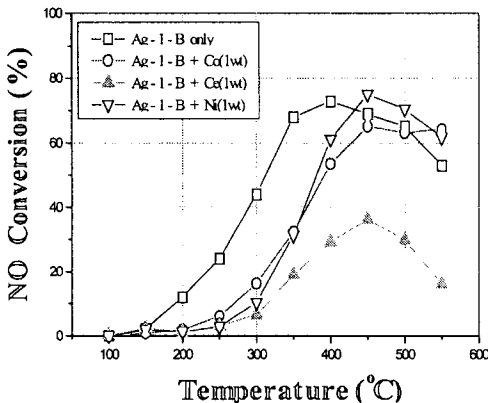


Fig. 10. Effect of metal addition on the Ag-1-B.

온활성은 떨어지지만 고온활성은 어느 정도 유지가 되는 것을 볼 수가 있다. 그리고 첨가제의 종류에 상관없이 저온활성이 감소되는 경향을 보여주고 있다. V를 제외한 Ba 및 La를 첨가한 촉매계의 경우에도 고온에서 활성이 유지되나, Ag-B에 비하여 저온에서 활성이 감소함을 볼 수 있으며, 전체적으로 Ga, W 및 Mo를 첨가하여도 활성향상은 보이지 않고 있다.

이상의 결과는 주 활성 금속성분인 Ag의 담지량에 비하여 첨가되는 조촉매들의 담지량의 비가 적절하지 못한 것에 기인한다고 사료된다.

3. 2. 5 담체별 Ag/γ-Al₂O₃의 활성 특성 결과

A담체를 사용한 Ag-A의 경우 0.5 wt%일 때 최고의 활성을 보인다. 1.0 wt% 담지되었을 경우까지는 0.5 wt%와 비슷한 양상을 보이나 2 wt%로 과량 담지되었을 경우 급격한 활성저하를 보인다. 이 이유는 2 wt% 담지 되었을 경우 생기는 비활성 성분인 음금속 클러스터의 영향이라고 사료된다 (k.A. Bethke, 1997). 여기서 얻어진 최적 Ag-0.5-A 촉매를 습식담지 및 건식담지법으로 제법을 달리하여 활성을 비교해 보았다. 그 결과 건식으로 담지한 촉매의 경우가 습식보다 최고활성면이나 Light off면에서 더욱 우수한 활성을 보이고 있다. 이는 그림

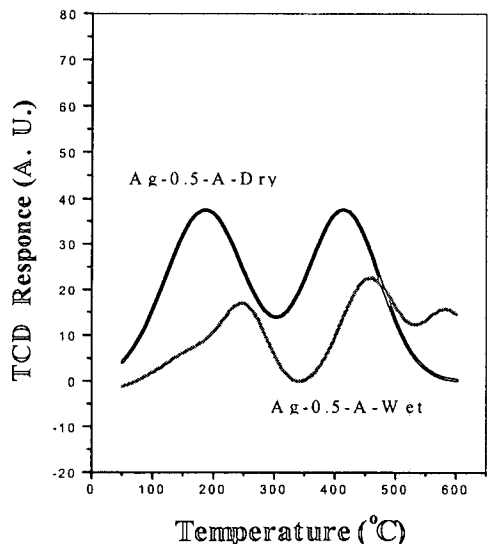


Fig. 11. TPD result of the A support by wet/dry impregnation.

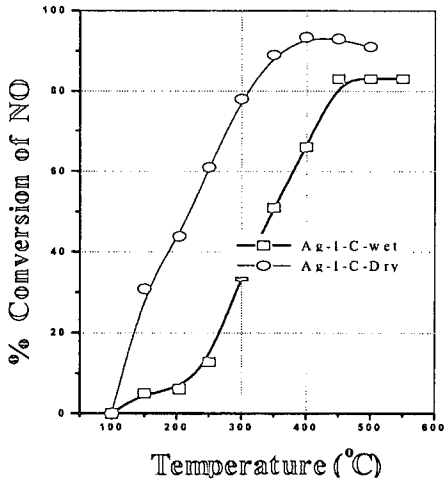


Fig. 12. Activity result of the C support by wet/dry impregnation catalyst.

11의 NO TPD 패턴에서도 잘 알 수 있듯이 저온에서 NO 흡착능력이 우수하고 전체적인 흡착온도 범위가 저온으로 이동해 있음을 알 수 있었다.

B 담체를 사용한 Ag-B의 경우, A와는 달리 1.0 wt%일 때 최고의 활성을 보였다. 마찬가지로 결과로 2 wt%가 담지 되었을 경우 활성이 감소한 경향을 보이고 있으며 금속 담지량이 증가할수록 미약하나마 최고활성온도가 저온으로 이동하는 양상도 보였다. 그러므로 B의 최적 Ag 담지량은 1.0 wt%로 판단되었다.

C 담체는 다른 담체보다 전반적으로 우수한 NO 제거 활성을 보였다. 최적 담지량은 B사와 마찬가지로 1.0 wt%였으며 전식 담지법으로 제조하여 비교하였을 경우 그림 12와 같이 더욱 증진된 활성을 관찰할 수 있었다. 90%가 넘는 최고 활성과 230°C 부근의 LOT(Light Off Temperature)를 가지며 NO TPD로 알아본 NO 흡착량도 월등히 우수한 것으로 판단되었다.

3. 2. 6 각 담체 및 제조방법별 SO₂ 첨가 효과

A, B 및 C 담체를 사용한 모든 촉매는 SO₂ (110 ppm)가 첨가되었을 경우 급격한 활성감소를 보이고 있었다. 이산화황에 의한 피독효과는 비가역적이며 재생되지 않기 때문에 그 문제성은 더욱 심각하다 할 수 있다.

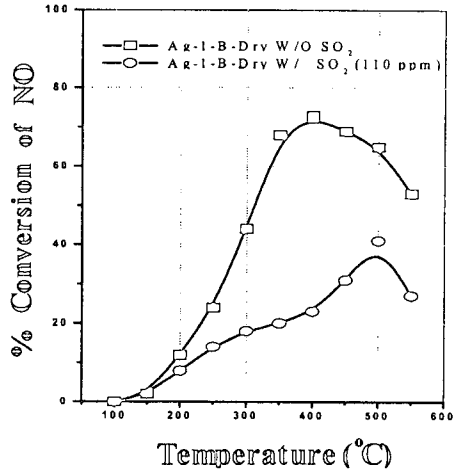


Fig. 13. Effect of SO₂ on the Ag-1-B catalyst.

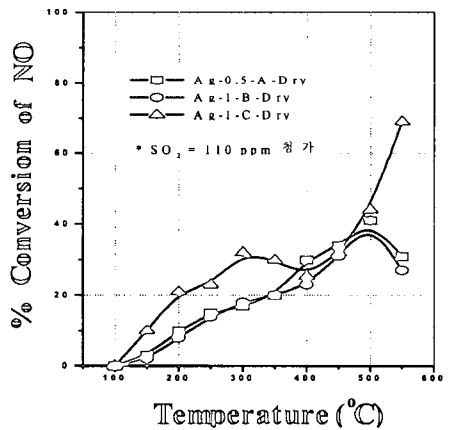


Fig. 14. Effect of Ag/supports catalysts with SO₂ addition.

B의 경우 최고 90%의 활성이 40%로 감소하고 디젤엔진의 촉매온도 부근인 200~250°C 영역에서는 20%에 미치지 못하는 저조한 활성을 보인다. 그러나 C 담체를 사용할 경우 미약하나마 증진된 300°C에서 40%의 활성양상을 관찰할 수 있다.

3. 2. 7 B담체의 조촉매 첨가 및 제조방법에 따른 활성특성 비교

B 담체에 은 1.0 wt%와 란타넘 0.5 wt%를 제법과 순서를 바꾸어 제조하여 활성을 측정해 본 결과 그림 15와 같은 양상을 나타내었다.

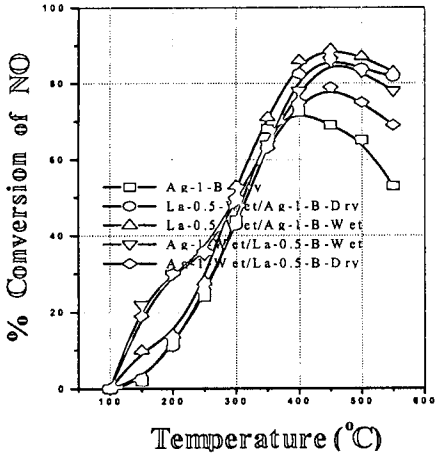


Fig. 15. Effect of La addition and manufactural ways on Ag-B catalyst.

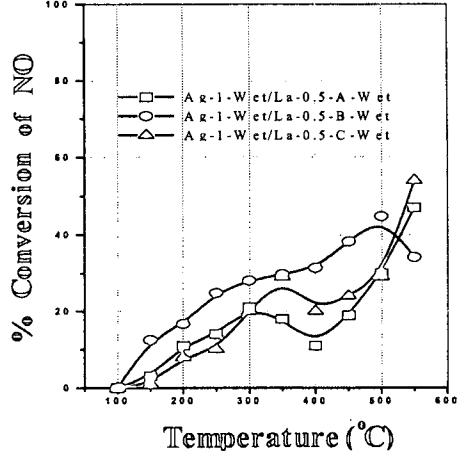


Fig. 17. Effect of SO₂ addition on La additive Ag catalyst.

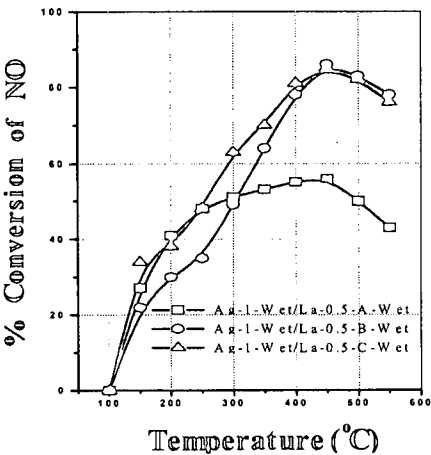


Fig. 16. Effect of La addition on each support.

그림 15에서 볼 수 있듯이 La의 영향으로 활성의 증진과 조촉매부터 담지한 두 촉매의 경우 200°C 부근의 활성양상이 두드러지게 관찰되었다. 여기서는 조촉매부터 담지해야 한다는 결론과 La의 최적 담지량은 0.5 wt%임을 알 수 있었다. 또한, 담체별 조촉매 첨가효과는 C 담체에 특히 크게 나타남을 알 수 있었으며 이로서 최적의 촉매계는 C 담체를 이용해 0.5 wt%의 La를 첨가한 촉매임을 알 수 있었다.

3. 2. 8 조촉매 첨가에 따른 SO₂ 영향

각 담체별로 제조된 촉매에 대해 SO₂의 효과를 알아보았을 때 그림 17에서와 같이 조촉매가 첨가되지 않았을 때와 마찬가지로 심한 비활성이 관찰되었다. 따라서 내황성을 증진시키는 연구가 수행되어야 할 것이다.

4. 결 론

1. 각 담체별 촉매제조방법에 따른 활성결과 습식 담지법은 주로 고온영역에서의 활성 향상이 있었으며, 건식담지법은 저온활성향상에 영향이 있음을 알 수 있었으며, 최적의 촉매계는 저온 및 고온영역에서 최고 활성을 보이는 C 담체를 사용한 Ag-1-C-Dry이었다.

2. 각 담체에 La를 첨가할 경우 저온활성 보다는 고온영역에서의 활성 향상이 있었으며, 최적의 촉매 제조법은 Ag-1-Wet/La-0.5-Wet/ A, B, C 촉매였다.

3. SO₂ 첨가효과에 있어서는 모든 최적 담체 촉매에 대해서 활성 저하가 일어났으며, 이를 보완하기 위한 향후 연구가 필요하다 하겠다.

감사의 글

본 연구는 생산 기술 연구원의 청정생산기술 개발사업으로 실시한 과제으로써 연구수행을 위해 도와

주신 (주) 현대자동차와 (주) 희성 엔겔하드에 감사의 말씀을 드립니다.

참 고 문 헌

- Akira, A. (1998) Effect of SO₂ on NO_x reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst, *Catalysis Letters*, 51, 5-9.
- Emission standard (1999) Heavy-Duty-Diesel Truck and Bus Engines, www.dieselnet.com.
- Hung, W.J. (1998) Study of nitric oxide reduction over silver/alumina catalysts under lean conditions: Effects of reaction conditions and support, *Catalysis Today*, 42, 37-44.
- Lee, J.H. and H.H. Kung (1998) Effect of Pt dispersion on the reduction of NO by propene over alumina supported Pt catalysts under lean-burn conditions, *Catalysis Letters*, 51, 1-4.
- Bethke, K.A. and H.H. Kung (1997) Supported Ag catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆, *Journal of Catalysis*, 172, 93-102.
- Michael, P.W. (1999) Global Trends in Diesel Emissions Control, SAE, 1999-01-0107.
- Masakuni, O. (1996) Solid-state thermal behavior of copper-modified alumina toward lean-burn exhaust NO removal catalyst, *Applied Catalysis B; Environmental*, 8, 123-140.
- Burch, R. (1998) Mechanistic considerations for the reduction of NO_x over Pt/Al₂O₃ and Al₂O₃ catalysis under lean-burn condition, *Catalysis Today*, 42, 13-23.
- Satoshi, S. (1998) Reduction of lean NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts in the presence of H₂O and SO₂, *Catalysis Letters*, 50, 87-91.
- Nakatsuji, T. (1998) Catalytic reduction system of NO_x in exhaust gases from diesel engines with secondary fuel injection *Applied Catalysis B; Environmental* 17, 333-345.
- Yoshitsugu, O. (1994) Development of oxidation catalyst for diesel Engine, SAE, 940240.