

CATALYTIC PROPERTIES ANALYSIS OF PLATINUM CATALYTIC CONVERTERS IN SELF IGNITION ENGINE EXHAUST GASES

Stanisław W. Kruczyński, Wojciech Kamela, Piotr Mleczeko

Warsaw University of Technology
Faculty of Automotive and Construction Machinery Technology
Narbutta Street 84, 02-524 Warsaw, Poland
tel.: +48 22 2348782, fax: +48 22 3426753
e-mail: skruczyn@simr.pw.edu.pl

Abstract

In this article the catalytic properties comparison of four different platinum catalytic converters working in exhaust gases of self ignition engine were described. The test procedure and the test bench were described. Article contains structure of tested catalytic converters with physicochemical investigations of their active surface. The reactors surfaces views from scanning electron microscope (SEM) and x-ray surface structure investigations were also included. Comparison of tested catalytic converters properties were made in function of their temperature. Analyses were related to reactor's ability to convert carbon monoxide, hydrocarbon, sum of nitric oxides, nitrogen monoxide and nitrogen dioxide. Results of investigations have shown that platinum catalytic converters working in diesel exhaust gases have high efficiency in oxidation of nitrogen monoxide to nitrogen dioxide. This property is mainly used in continuous regeneration trap systems (CRT). Catalytic converters ability to passive reduction of nitric oxides by use of hydrocarbons was demonstrated. Ranges of tested reactors temperature in which their properties that can be used in continuous regeneration trap systems and systems of selective nitric oxides reduction by use of hydrocarbons (HC-SCR) were defined. Mentioned reactors properties were estimated in connection to platinum load on reactors surface.

Keywords: combustion engines, toxic gases emission, catalytic reactors, air pollution

ANALIZA WŁAŚCIWOŚCI KATALITYCZNYCH REAKTORÓW PLATYNOWYCH DO SILNIKÓW O ZAPŁONIE SAMOCZYNNYM

Streszczenie

W artykule przedstawiono porównanie właściwości katalitycznych czterech reaktorów platynowych o różnym ładunku platyny pracujących w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym. Artykuł zawiera opis stanowiska badawczego oraz procedurę badań. W pracy przedstawiona została budowa badanych modeli reaktorów katalitycznych i badania fizykochemiczne ich powierzchni aktywnej, w tym obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz badania rentgenowskie struktury powierzchni. Porównania właściwości badanych reaktorów katalitycznych dokonano w funkcji temperatury ich pracy. Analiza dotyczyła zdolności reaktorów do konwersji tlenku węgla, węglowodorów, sumarycznego stężenia tlenków azotu, tlenku azotu oraz dwutlenku azotu. Wyniki badań wykazały, że reaktory platynowe pracujące w spalinach silnika o zapłonie samoczynnym wykazują dużą efektywność w utlenianiu tlenku azotu do dwutlenku azotu. Właściwość ta jest w szczególności wykorzystywana w systemach ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych (CRT). Wykazano również zdolność tych reaktorów do pasywnej redukcji tlenków azotu za pośrednictwem węglowodorów. Określono zakres temperatury pracy badanych reaktorów, przy których ujawniają się ich właściwości katalityczne możliwe do wykorzystania w systemach ciągłej regeneracji filtra cząstek stałych i systemach selektywnej redukcji tlenków azotu węglowodorami (HC-SCR). Oceniono wyżej wymienione właściwości reaktorów badawczych w zależności od ładunku platyny naniesionego na ich powierzchnię.

Słowa kluczowe: silniki spalinowe, emisja substancji szkodliwych, reaktory katalityczne, zanieczyszczenie środowiska

1. Wstęp

Cechy konstrukcyjne i zasada działania silnika o zapłonie samoczynnym mają zasadniczy wpływ na skład jego spalin, które pod względem składników toksycznych różnią się znacznie od tego dla silników o zapłonie iskrowym. Dla silników o ZS z czterech składników gazów

spalinowych (CO, HC, NO_x i PM), których emisja jest prawnie ograniczona problem stanowią dwa ostatnie - tlenki azotu oraz cząstki stałe, na które składa się głównie węgiel cząsteczkowy (sadza). Oba te składniki spalin są emitowane przez silnik w opozycji, tj. w obszarach charakterystyki o dużej emisji cząstek stałych, emisje tlenków azotu są niewielkie i odwrotnie. Ponieważ bieżące normy emisji spalin nakazują zachowanie określonych wartości jednocześnie, coraz trudniej jest o kompromis tak, aby obie wartości emisji były zachowane poniżej wartości progowych przy jednoczesnym zachowaniu cech eksploatacyjnych silnika oraz w oparciu o zasady rachunku ekonomicznego.

We współczesnych systemach katalitycznego oczyszczania spalin silników ZS zastosowanie znalazły dwie metody redukcji NO_x:

- selektywna katalityczna redukcja tlenków azotu amoniakiem NH₃-SCR (*NH₃ - Selective Catalytic Reduction*),
- nieselektywna, okresowa redukcja NO_x w reaktorach katalitycznych: pułapkach tlenów azotu LNT (*Lean NO_x Trap*), montowanych w silnikach o zapłonie samoczynnym sporadycznie.

Układy takie mogą być uzupełnione o filtr cząstek stałych, który stanowi obecnie jedyną skuteczną pozasilnikową metodę redukcji emisji cząstek. Filtr taki może być regenerowany na dwa sposoby:

1. Aktywnie poprzez:

- użycie dodatkowych podgrzewaczy filtra, układów wykorzystujących palnik zabudowany bezpośrednio przed filtrem lub poprzez podnoszenie jego temperatury przez spalanie w układzie wydechowym paliwa wtryskiwanego do cylindrów w suwie wydechu,
- zastosowanie związków FBC (*Fuel Born Catalyst*) powodujących obniżenie temperatury zapłonu sadzy w filtrze.

2. Pasywnie poprzez wykorzystanie zjawisk katalitycznych w następujących układach [1]:

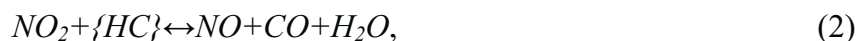
- filtra o ciągłej regeneracji CRT (*Continuous Regenerating Trap*),
- filtra z powłoką katalityczną CDPF (*Coated Diesel Particulate Filter*),
- filtra o ciągłej regeneracji z powłoką katalityczną CCRT (*Coated Continuous Regenerating Trap*).

O sprawności pracy systemu CRT, CDPF bądź CCRT w przeważającej części decyduje reaktor katalityczny (lub pokrycie katalityczne filtra), którego głównym zadaniem jest zapewnienie możliwie jak największej konwersji NO do NO₂.



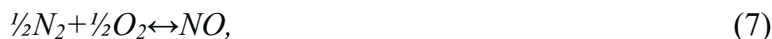
Gaz ten stanowi później utleniacz dla gromadzonej w filtrze (oraz dopływającej stale ze spalinami) sadzy. Utlenianie sadzy na powierzchni filtra za pośrednictwem NO₂ jest znacznie bardziej efektywne, niż przy zastosowaniu jako utleniacza tlenu [2, 3]. Zasadniczą różnicą między wspomnianymi utleniaczami jest temperatura wysoko efektywnego utleniania sadzy. Dwutlenek azotu wchodzi w reakcję z sadzą już w temperaturach około 200°C, natomiast tlen w temperaturach około 450°C [4].

Wewnątrz utleniającego reaktora katalitycznego zachodzą dodatkowe reakcje tlenków azotu z pozostałymi składnikami gazów spalinowych (redukcja tlenków azotu). Do najważniejszych zalicza się [1]:





Dodatkowo wewnątrz utleniającego reaktora katalitycznego zachodzą reakcje pomiędzy NO i NO₂ oraz N₂ według następujących równań [1]:



Zgodnie z przedstawionymi powyżej reakcjami chemicznymi w utleniającym reaktorze katalitycznym mamy zarówno do czynienia z utlenianiem związków azotu oraz ze zjawiskiem redukcji NO_x typowym dla układów HC-SCR (*Selective Catalytic Reduction*) [5]. Szczególną uwagę zwrócić trzeba na niepożądane w reaktorze katalitycznym reakcje opisane równaniami 7 i 8, które mogą powodować zwiększoną emisję NO_x. Ponadto utleniający reaktor katalityczny w spalinach silnika o ZS dopala niespalone węglowodory oraz tlenek węgla, które, jak wcześniej napisano, występują w niewielkich ilościach.

W dalszej części artykułu opisano właściwości katalityczne utleniających reaktorów na bazie platyny w funkcji temperatury ich pracy. Skupiono się na właściwościach tych reaktorów, tj: poziomach konwersji, temperaturach zapłonu oraz selektywnej redukcji NO_x węglowodorami.

2. Preparatyka reaktorów badawczych

Modele reaktorów badawczych zostały przygotowane na nośniku metalowym według następującej preparatyki:

- wykonanie monolitu modelu reaktora z folii stalowej o gęstości kanalików 400cps, i
- odtłuszczenie i suszenie monolitu w temperaturze 160°C,
- lutowanie monolitu w piecu próżniowym w temperaturze ok. 1000°C,
- utlenianie powierzchni monolitu w temperaturze 800°C w atmosferze powietrza,
- równoczesne pokrycie monolitu warstwą pośrednią i katalityczną będącą mieszkanką tlenku glinu, metali ziem rzadkich i związków platyny, przygotowaną w odpowiednich proporcjach,
- kalcynacja w temperaturze 550°C w atmosferze wodoru.

Opisaną metodą wykonano następujące cztery modele reaktorów:

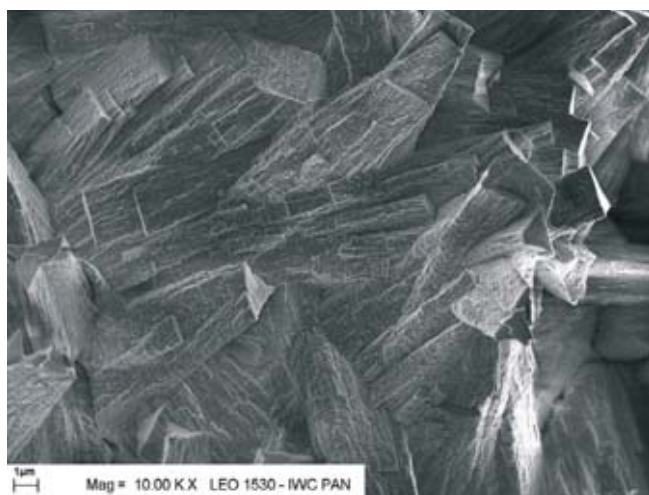
Tab. 1. Dane techniczne reaktorów badawczych

Tab. 1. Technical features of examined catalysts

DANE REAKTORÓW				
Wymiary reaktora	Ø27 x 72 mm			
Gęstość kanalików	400cps			
Materiał monolitu	Folia stalowa			
Warstwa pośrednia	Al ₂ O ₃			
Zawartość platyny	1 g/dm ³	1,5 g/dm ³	2 g/dm ³	2,5 g/dm ³

3. Badania właściwości fizyko-chemicznych powierzchni aktywnej modeli reaktorów

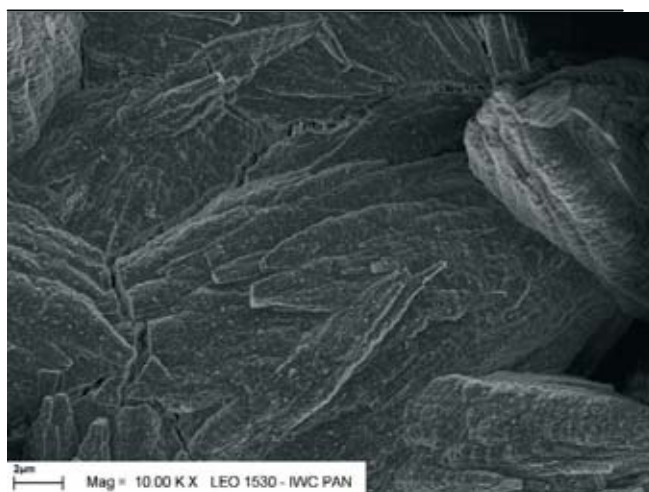
Na poniższych rysunkach przedstawiono w powiększeniu 10 tys. razy obrazy powierzchni aktywnej wykonane skaningowym mikroskopowym elektronowym (SEM) wszystkich omawianych reaktorów.



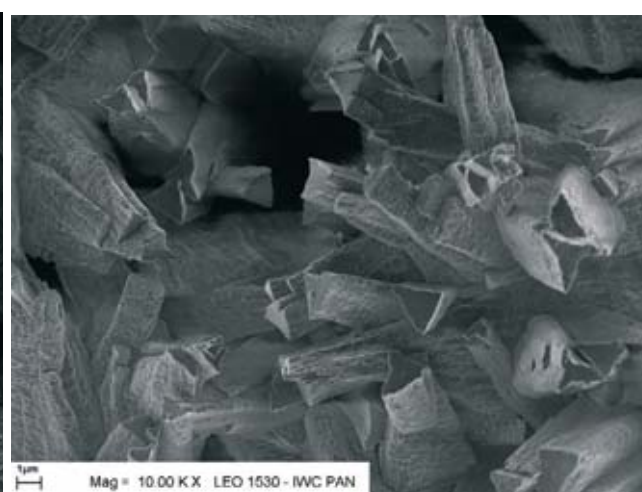
Rys. 1. Obraz SEM powierzchni aktywnej reaktora o zawartości platyny 1g na dm^3
 Fig. 1. SEM picture of the catalytic active surface of catalyst with platinum content 1g for dm^3



Rys. 2. Obraz SEM powierzchni aktywnej reaktora o zawartości platyny 1,5g na dm^3
 Fig. 2. SEM picture of the catalytic active surface of catalyst with platinum content 1,5g for dm^3



Rys. 3. Obraz SEM powierzchni aktywnej reaktora o zawartości platyny 2g na dm^3
 Fig. 3. SEM picture of the catalytic active surface of catalyst with platinum content 2g for dm^3



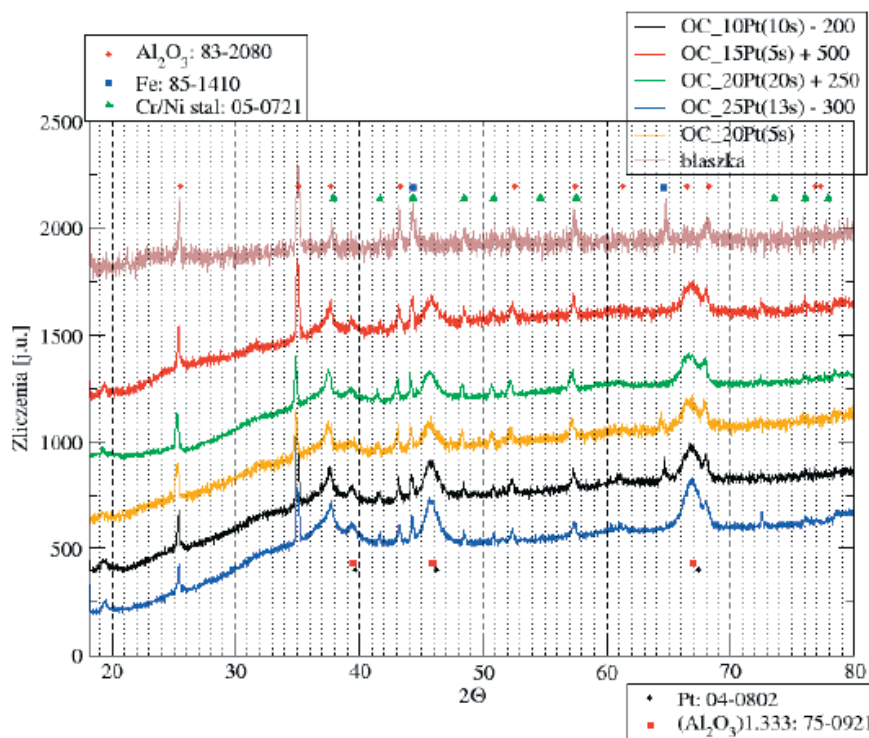
Rys. 4. Obraz SEM powierzchni aktywnej reaktora o zawartości platyny 2,5g na dm^3
 Fig. 4. SEM picture of the catalytic active surface of catalyst with platinum content 2,5g for dm^3

Widać na nich, że powierzchnia reaktora o ładunku 2 g Pt na dm^3 jego objętości jest wyraźnie mniej porowata. Skutkuje to mniejszą powierzchnią właściwą reaktora co z kolei powoduje gorsze rozłożenie substancji czynnej katalitycznie (tu: platyny) oraz mniejsze prawdopodobieństwo zajścia katalitycznej reakcji chemicznej.

Reaktory badawcze poddano także badaniom laboratoryjnym uzyskując ich widma dyfrakcyjne. Na Rys. 5 przedstawiono zmierzone widma dyfrakcyjne wszystkich reaktorów oraz wyjściowej blaszki stalowej. W legendzie na górze z prawej strony rysunku, opisującej zmierzone preparaty podano w nawiasach czas pomiaru w jednym punkcie. Wszystkie natężenia zmierzonych widm zostały podzielone przez czasy pojedynczego punktu i przesunięte w pionie o podane wartości. Legenda na górze z lewej strony podaje fazy zgodne ze zmierzonymi pikami na widmie od blaszki stalowej. Legenda na dole z prawej strony podaje fazy pasujące do refleksów w obszarach odpowiadających położeniom kątowym refleksów od platyny: $39,43^\circ$, $45,81^\circ$ i $66,87^\circ$. Platyna daje refleksy w analizowanym zakresie dla kątów $39,763^\circ$ 111(100), $46,243^\circ$ 200(53) i $67,454^\circ$ 220 (31) (karta JCPDS nr 04-0802). W nawiasach podano natężenia względne. Pik 111 jest najsilniejszy, natężenia pików maleją ze wzrostem kąta, zaś na zmierzonych widmach

najślabszy jest pik dla kąta $39,43^\circ$. Ponadto zmierzone piki są przesunięte w stosunku do tablicowych odpowiednio o około: $0,3^\circ$, $0,6^\circ$, $0,6^\circ$. Znacznie lepsze dopasowanie położenia pików uzyskuje się dla fazy (Al_2O_3) 1,333 (karta JCPDS nr 75-0921). Ponadto dla tej fazy występuje zgodność z proporcjami natężeń. Możliwe są dwa wyjaśnienia tej sytuacji. Pierwsza zakłada, że platyna jest domieszkowana innym pierwiastkiem zwiększającym stałą sieci i zmienia się wzajemny stosunek mierzonych natężeń. Drugie wyjaśnienie zakłada nakładanie się na siebie pików pochodzących od platyny i jakiejś fazy tlenku glinu.

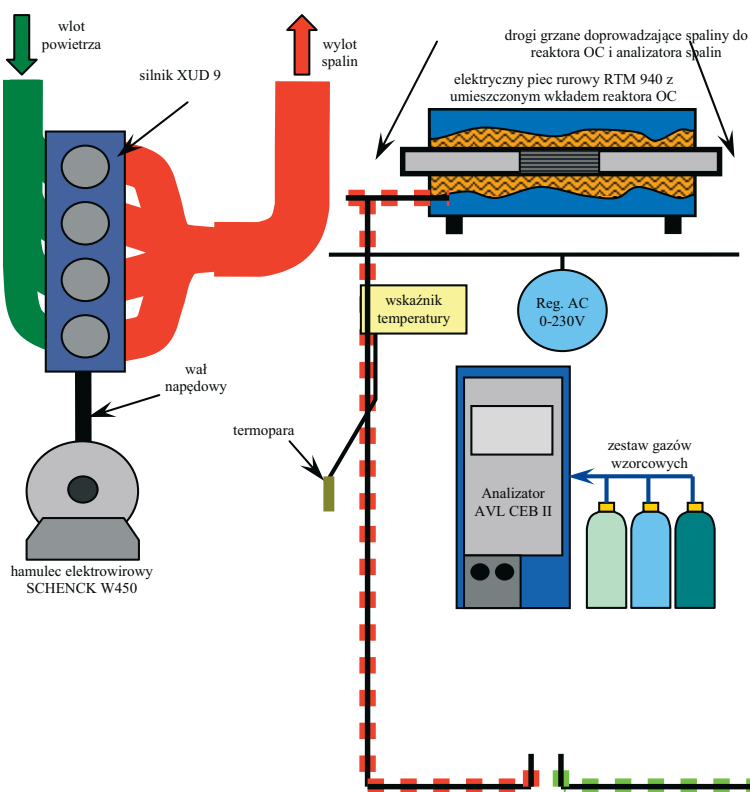
Oprócz opisanych powyżej pików oraz pików związanych z blazką stalową widoczne są piki dla kątów około $19,5^\circ$ i $72,5^\circ$, bardzo rozmyte podniesienia tła dla kątów $31,8^\circ$, $36,84^\circ$ oraz $60,89^\circ$ (których identyfikacja wymaga dodatkowych danych o składzie tych próbek).



Rys. 5. Widmo dyfrakcyjne (XRD) składu powierzchni aktywnej reaktorów badawczych
Fig. 5. X-ray scattering picture of active surfaces of experimented catalysts

4. Stanowisko badawcze

Stanowisko badawcze wyposażono w silnik o zapłonie samoczynnym XUD 9 o pojemności skokowej $1,9 \text{ dm}^3$. W trakcie pomiarów silnik pracował ze stałą prędkością obrotową wynoszącą 3000 obr/min pod obciążeniem równym 120 Nm . Gazy spalinowe kierowane były bezpośrednio do analizatora AVL CEB II lub w pierwszej kolejności do elektrycznego pieca rurowego RMT940 a następnie do analizatora spalin. Gazy spalinowe pobrane z układu wydechowego silnika kierowane były do pieca i analizatora spalin za pośrednictwem grzanych dróg gazowych o temperaturze wynoszącej około 150°C . Takie rozwiązanie, wymagane w normatywach, zastosowano w celu uniknięcia osadzania się HC na powierzchni dróg gazowych. W piecu umieszczane były kolejno próbki reaktorów utleniających o różnej zawartości platyny wynoszącej $1,0$, $1,5$, $2,0$ oraz $2,5 \text{ g/dm}^3$. Badania właściwości katalitycznych reaktorów prowadzono w zakresie temperatur pracy próbek reaktorów badawczych $50\text{-}650^\circ\text{C}$. Pomiar emisji substancji szkodliwych realizowane były, co 5°C temperatury pracy reaktora, przy w przybliżeniu stałej temperaturze gazów spalinowych emitowanych przez silnik. W trakcie pomiarów rejestrowano stężenia tlenku węgla CO, węglowodorów HC, sumarycznej emisji tlenków azotu NO_x , tlenku azotu NO oraz emisji dwutlenku azotu NO_2 . Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na Rys. 6.

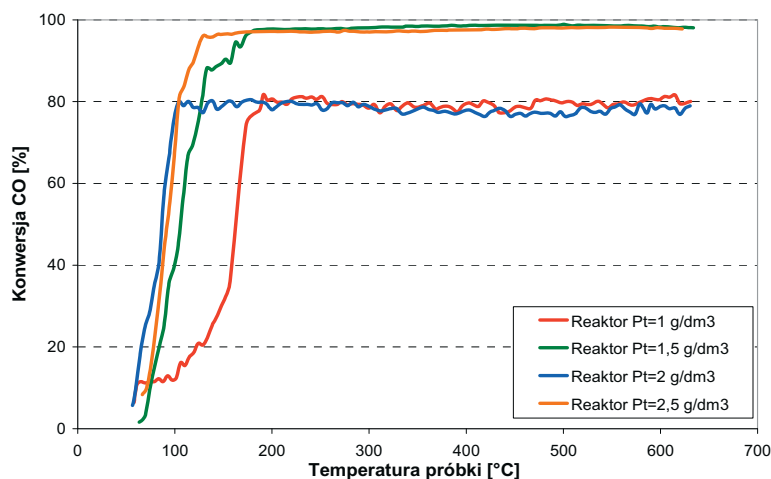


Rys. 6. Schemat stanowiska badawczego

Fig. 6. Schema of engine research test bench

5. Wyniki pomiarów stanowiskowych

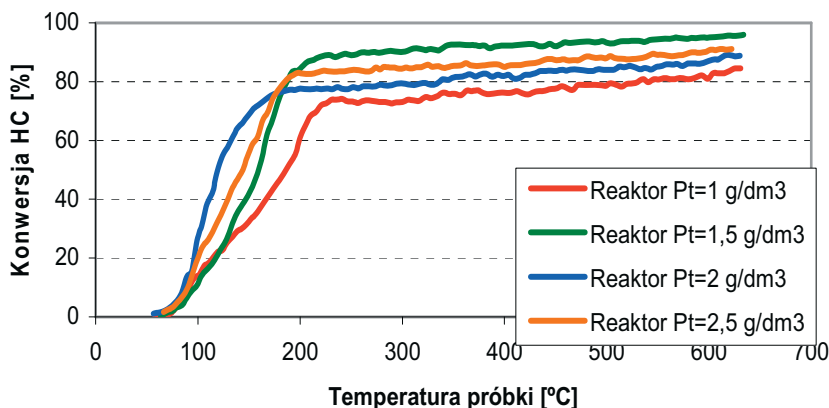
W trakcie badań prowadzono rejestrację stężeń sumarycznej ilości emitowanych przez silnik węglowodorów HC, tlenku węgla CO, tlenków azotu NO_x , tlenku azotu NO oraz dwutlenku azotu NO_2 . Na Rys. 7 przedstawione są obliczone wartości konwersji CO dla wszystkich przebadanych próbek reaktorów w funkcji temperatury ich pracy. Z wykresu wynika, że większy ładunek platyny skutkuje wcześniejszą temperaturą zapłonu reaktora oraz większymi wartościami konwersji. Wartości różnic pomiędzy różnymi reaktorami są jednakże niewielkie. Reaktor o ładunku platyny wynoszącym 2 g/dm^3 wykazywał gorsze właściwości katalityczne w odniesieniu do konwersji CO niż reaktory o ładunku platyny równym 1 oraz $1,5 \text{ g/dm}^3$. Jest to spowodowane najprawdopodobniej złą preparatyką powierzchni omawianego reaktora (wykazały to badania jego powierzchni).



Rys. 7. Konwersja tlenku węgla w funkcji temperatury pracy reaktorów badawczych

Fig. 7. Conversion of carbon monoxide as a function of temperature of examined catalyst

Rys. 8 przedstawia obliczone wartości konwersji węglowodorów dla wszystkich przebadanych próbek reaktorów w funkcji temperatury ich pracy. Wszystkie reaktory badawcze osiągały wysoki poziom konwersji HC wynikające zarówno z ich utleniania przez NO_x jak i tlen już w temperaturach pracy wynoszących około 140°C . W zależności od ilości platyny naniesionej na powierzchnię reaktora maksymalne poziomy konwersji HC zawierały się w przedziale 85-95%.

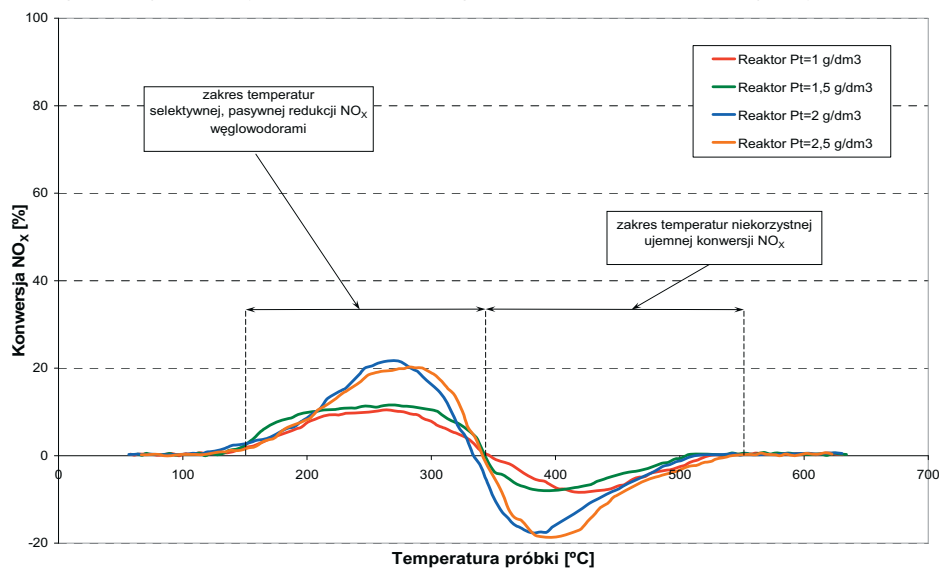


Rys. 8. Konwersja węglowodorów w funkcji temperatury pracy reaktorów badawczych
Fig. 8. Conversion of hydrocarbons as a function of temperature of examined catalyst

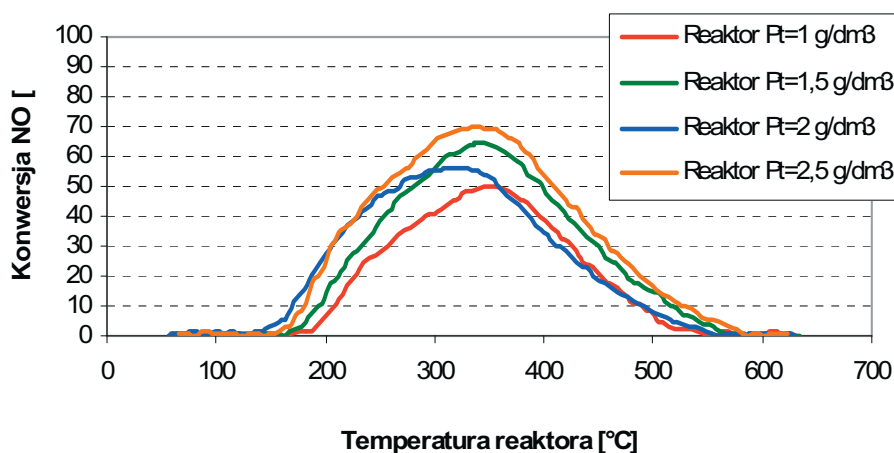
Tab. 2. Parametry utleniania CO i HC reaktorów badawczych
Tab. 2. Oxidation parameters for CO and HC of examined catalyst

PARAMETRY KONWERSJI CO I HC				
Zawartość platyny	1 g/dm ³	1,5 g/dm ³	2 g/dm ³	2,5 g/dm ³
Temperatura k_{50} dla CO	165°C	100°C	93°C	96°C
k_{Max} dla CO	80%	98%	80%	98%
Temperatura k_{50} dla HC	190°C	160°C	115°C	150°C
k_{Max} dla HC	86%	97%	90%	93%

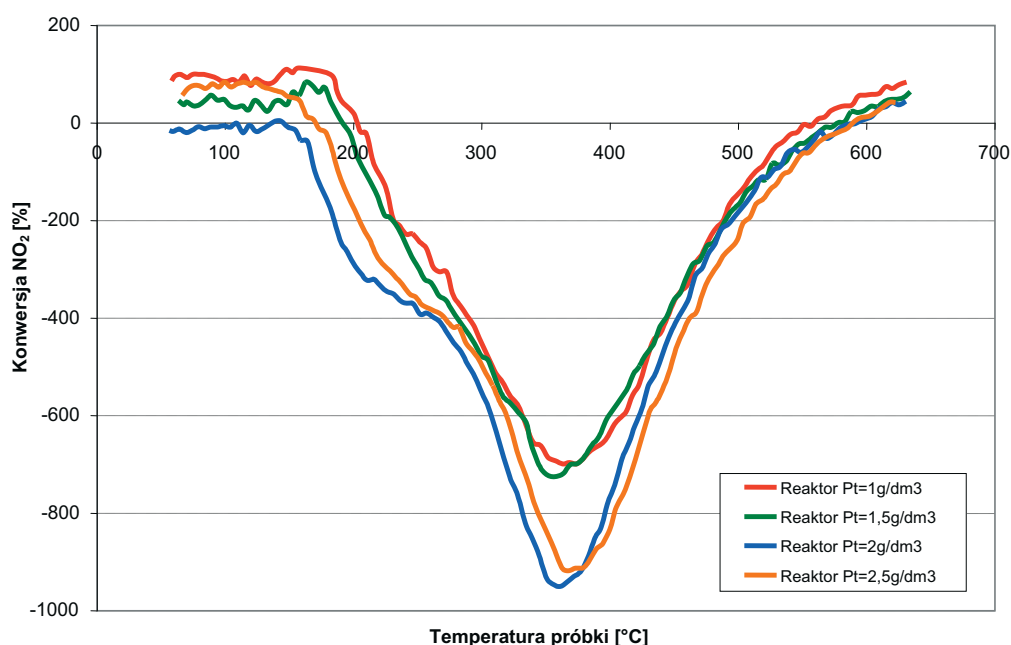
Kolejnymi analizowanymi związkami toksycznymi były tlenki azotu. Na Rys. 9-11 przedstawiono porównanie konwersji NO_x , NO oraz NO_2 dla czterech przebadanych próbek reaktorów OC. Konwersja NO jest najważniejszym parametrem wpływającym na efektywność utleniania PM w systemie CRT. Dla reaktora platynowego o największym ładunku ($2,5 \text{ g/dm}^3$) wartość konwersji wynosi 70%.



Rys. 9. Porównanie konwersji NO_x w funkcji temperatury pracy reaktorów badawczych
Fig. 9. Comparison of NO_x conversion as a function of temperature of examined catalyst



Rys. 10. Porównanie konwersji NO w funkcji temperatury pracy reaktorów badawczych
Fig. 10. Comparison of NO conversion as a function of temperature of examined catalyst



Rys. 11. Porównanie konwersji NO₂ w funkcji temperatury pracy reaktorów badawczych
Fig. 11. Comparison of NO₂ conversion as a function of temperature of examined catalyst

Konwersja NO₂ ma wartość ujemną ze względu na fakt zwiększania się emisji tego gazu po przejściu spalin przez badane reaktory utleniające.

Tab. 3. Parametry konwersji NO i NO₂ dla reaktorów badawczych
Tab. 3. Parameters of conversion of NO and NO₂ for different catalyst

PARAMETRY KONWERSJI NO I NO ₂				
Zawartość platyny	1 g/dm ³	1,5 g/dm ³	2 g/dm ³	2,5 g/dm ³
Temperatura ΔT_{k50} dla NO	10°C	124°C	101°C	157°C
k_{Max} dla NO	51%	65%	57%	70%
k_{Max} dla NO ₂	-680%	-710%	-940%	-900%

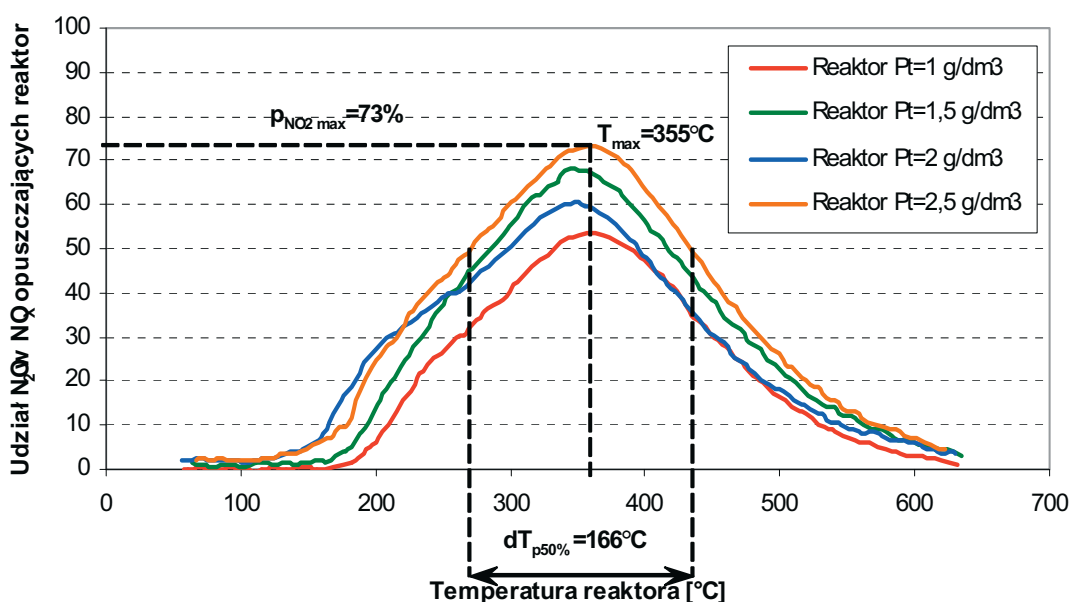
Na wykresie konwersji NO_x pierwsza część krzywej gdzie występuje dodatnia konwersja NO_x (temperatura od 50 do około 350°C) odpowiada za procesy redukcji tlenków azotu węglowodorami

emitowanymi przez silnik HC-SCR (*Hydrocarbon-Selective Reduction*) zgodnie z reakcjami 2 i 4 [5]. Konwersja NO oraz wzrost emisji NO₂ za reaktorami badawczymi związane są z przemianami tlenków azotu wykorzystywanymi w układach CRT i opisanych reakcjami 1,6,8. Zaznaczyć należy, że niekorzystna ujemna konwersja NO_x w reaktorach w zakresie temperatur 350 do 550°C związana jest najprawdopodobniej z przemianami tlenków azotu opisanych równaniami 1 oraz 6-8.

Z Rys. 10-11 widać, że wzrost zawartości platyny w reaktorze skutkuje poprawą właściwości reaktora w odniesieniu do jego wpływu na konwersję NO_x, NO oraz emisję NO₂. Jedyne reaktor o ładunku platyny wynoszącym 2 g/dm³ wykazywał gorsze właściwości katalityczne w odniesieniu do konwersji NO niż reaktor o ładunku platyny równym 1,5 g/dm³. Jest to spowodowane najprawdopodobniej złą preparatyką powierzchni omawianego reaktora (prawdopodobnie nierównomierny rozkład platyny, mała porowatość itp.). Podobne zjawisko zaobserwowano w przypadku konwersji CO.

Do kolejnych obliczeń przyjęto, że ilość emitowanego w trakcie badań dwutlenku azotu równa jest różnicy NO_x-NO. Rys. 12 przedstawia zależność opisującą ilość wyemitowanych za reaktorem NO₂ odniesioną do całkowitej ilości NO_x zawartych w spalinach opuszczających reaktor katalityczny zgodnie z następującą zależnością:

$$p_{NO_2} = (NO_2/NO_x) * 100\% \quad (9)$$



Rys. 12. Porównanie emisji NO₂ za reaktorami badawczymi w funkcji temperatury ich pracy
Fig. 12. Comparison of NO₂ emissions before catalyst as a function of temperature

6. Wnioski

- reaktory katalityczne o zawartości platyny wynoszącym 1,0, 1,5 oraz 2.5 g/dm³ posiadały prawidłową strukturę powierzchni i ich właściwości katalityczne były tożsame z założeniami teoretycznymi. Jedyne reaktor o zawartości platyny 2 g/dm³ posiadał strukturę wyraźnie odbiegającą od pozostałych co uwydatniło się w jego zachowaniu w strumieniu gazów spalinowych,
- wszystkie przebadane próbki reaktorów utleniających wykazywały bardzo dobrą zdolność do utleniania niepełnych produktów spalania z temperaturą zapłonu wynoszącą od 160 do 220°C.
- wszystkie przebadane próbki reaktorów utleniających wykazywały zdolność do utleniania NO do NO₂,

- wzrost zawartości platyny skutkuje poprawą właściwości katalitycznych reaktora w odniesieniu zarówno do konwersji NO_x i NO jak również emisji NO_2 ,
- najlepszym pod względem zdolności konwersji NO_x oraz NO okazał się reaktor o ładunku platyny wynoszącym $2,5 \text{ g/dm}^3$. Maksymalny poziom konwersji wynosił w tym przypadku 20% dla NO_x w temperaturze około 270°C oraz 70% dla NO w temperaturze wynoszącej 380°C ,
- najlepszym pod względem zdolności utleniania NO do NO_2 okazał się również reaktor zawierający $2,5 \text{ g/dm}^3$ Pt osiągając wartość $p\text{NO}_2$ równą 73% przy temperaturze pracy reaktora wynoszącej 355°C . Reaktor ten charakteryzował się również najszerzym oknem temperaturowym 50% emisji NO_2 wynoszącym około 160°C ,
- kształt krzywej konwersji NO_x do temperatury około 350°C wskazuje na występowanie w reaktorach utleniających zjawiska redukcji NO_x węglowodorami obecnymi w spalinach silnika (układy HC-SCR)
- kształt krzywej konwersji NO_x powyżej temperatury 350°C (ujemna konwersja NO_x) wskazuje na występowanie w reaktorach zarówno zjawiska utleniania NO do NO_2 , co jest charakterystyczne dla reaktorów stosowanych w układach CRT, jak również zachodzenia na powierzchni reaktorów niepożądanych reakcji azotu z tlenem,

Literatura

- [1] Majewski, W., A., Jeffrey, L., Blckel, K., Blckel, A., *Nitrogen Oxides Reactions in Diesel Oxidation Catalyst*, SAE International No. 950374.
- [2] Cooper, B., J., Jung, H., H., Thoss, J., E., *Treatment of Diesel Exhaust Gases*”, U.S. Patent No. 4902487, 1990.
- [3] Cooper, B., J., Thoss, J., E., Role of in Diesel Particulate Emission Control, SAE International, Paper No. 890404, 1989.
- [4] Allansson, R., Blakeman, P., G., Cooper, B., J., Optimizing the Low Temperature Performance and Regeneration Efficiency of the Continuously Regenerating Diesel Particulate Filter (CR-DPF) System, SAE International, Paper No. 2002-01-0428, 2002.
- [5] Shelf, M., *Selective Catalytic Reduction of NO_x with N-Free Reductants*, Chem. Rev. 95, pp. 209-225, 1995.