



سازمان جهاد دانشگاهی خراسان رضوی

عنوان طرح:

دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

عنوان مدرک:

گزارش اول فاز دوم طرح تولید مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی

مجری:

حسین امینی مشهدی

خردادماه ۱۴۰۰





فهرست مطالب

فصل اول: آشنایی با مبدل کاتالیستی و عملکرد آن	۳
۱-۱ - مقدمه	۴
۲ - فصل دوم: مروری بر اقدامات انجام شده	۱۰
۲-۱ - خرید تجهیزات و مواد اولیه	۱۱
۲-۲ - مراحل انجام کار	۱۲
۲-۳ - عملیات حرارتی ورق فلزی	۱۳
۲-۴ - نشانندن زیر لایه بر روی ورق فلزی	۱۳
۳ - فصل سوم: جمع‌بندی	۱۵
منابع	۱۷



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل اول:

آشنایی با مبدل کاتالیستی و عملکرد آن

۱-۱ - مقدمه

در دنیای کنونی آلاینده‌های موجود در محیط زیست از مهمترین مشکلات بشر به شمار می‌رود که در بین آن‌ها آلودگی هوا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. مبحث آلودگی هوا فی الواقع در مورد مواد و ترکیباتی است که از منابع مختلف طبیعی و مخصوصاً ساخته دست بشر و فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌گردد و باعث تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی اتمسفر می‌گردد. آلودگی هوا یعنی وجود یک یا چند آلوده‌کننده مانند گرد و غبار، گازها، بو، دود و بخارات در هوای آزاد با کمیت‌ها، خصوصیات که برای زندگی انسان، گیاه یا حیوانات خطرناک، و برای وسایل و تجهیزات مضر باشد و یا بطور غیر قابل قبولی مخل استفاده مناسب و بهینه از زندگی گردد. از عوامل آلودگی هوا می‌توان به پیشرفت صنایع و فناوری، توسعه شهری، افزایش و تراکم جمعیت، افزایش وسایط نقلیه موتوری، ازدیاد مصرف فراورده‌های نفتی و در برخی موارد شرایط خاص اقلیمی و توپوگرافی منطقه اشاره کرد [۱].

آلاینده‌های متعددی در شهرها تولید می‌شود مثل منوکسید کربن، اکسیدهای نیتروژن، اکسیدهای گوگرد، ازن و غبار. این آلاینده‌ها عمده ترین آلاینده‌های هوا هستند. طبق بررسی‌های آماری سهم خودروها در آلوده کردن هوا تقریباً ۶۰٪ و سایر آلاینده‌ها حدود ۴۰٪ می‌باشد. از آنجائی که این آلاینده‌ها تاثیر مخربی روی سلامت انسان، حیوان، گیاه، ابنیه و... داشته و باعث ابتلا به انواع امراض مانند سرطان، بیماری‌های چشمی، اختلالات تنفسی، جهش‌ژنتیکی، تولید باران‌های اسیدی، تشکیل ازن در سطح تروپوسفر و غیره دارند. بنابراین یکی از اقدامات مهم و موثر به منظور کنترل کیفیت هوا، کاهش انتشار آلاینده‌ها از خودروها است. یکی از ابزارهای مفید برای نیل به کاهش انتشار آلاینده‌ها از خودروها، استفاده از مبدل‌های کاتالیزوری است. اگر میزان مواد خروجی از اگزوز انواع خودروهایی که دارای مبدل کاتالیزوری هستند، با انواعی که فاقد آن هستند مقایسه کنیم، درمی‌یابیم مقدار هیدروکربن‌های مشتعل نشده به میزان ۹۷٪، انواع اکسید کربن ۹۶٪ و انواع اکسید ازت ۹۵٪ کاهش می‌یابد [۳-۱].

مبدل کاتالیستی در محل خروجی اگزوز خودرو قرار می‌گیرد و طی واکنش‌های شیمیایی با تبدیل گازهای سمی حاصل از احتراق به گازهای بی‌ضرر، از آلودگی هوا جلوگیری می‌کند. این مبدل‌ها در دو نوع فلزی و سرامیکی ساخته می‌شود (شکل ۱) [۴].



(a)



(b)

شکل ۱-۱- نمایی از مبدل‌های کاتالیستی: (a) سرامیکی و (b) فلزی [۴].

مبدل‌های کاتالیستی از سه بخش اصلی تشکیل می‌شوند:

الف- هسته کاتالیست: این هسته، بستری از جنس سرامیک یا فلز است که در بیشتر مواقع ساختار لانه زنبوری دارد.

ب- لایه اکسیدی: جنس این لایه از آلومینا، سیلیکا یا تیتانیا است که وظیفه آن ایجاد چسبندگی لازم برای اتصال فاز فعال کاتالیستی به هسته کاتالیست و همچنین توزیع کننده فاز فعال کاتالیستی است.

ج- ماده فعال کاتالیستی: اصلی‌ترین جزء مبدل‌های کاتالیستی است که از فلزات گران قیمتی همچون پالادیوم، رنیوم، پلاتین، طلا، کادمیوم یا ترکیبی از آنها تشکیل شده است [۵].

هسته مبدل‌های کاتالیستی سرامیکی معمولاً از فاز کوردریت با فرمول شیمیایی $5\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgO}$ تشکیل شده‌اند. این مبدل‌ها معمولاً به روش اکستروژن تهیه می‌شوند که پس از عملیات پخت، یک ساختار مستحکم لانه زنبوری که در حدود ۷۰ درصد ناحیه آزاد دارد، تشکیل می‌شود [۶].

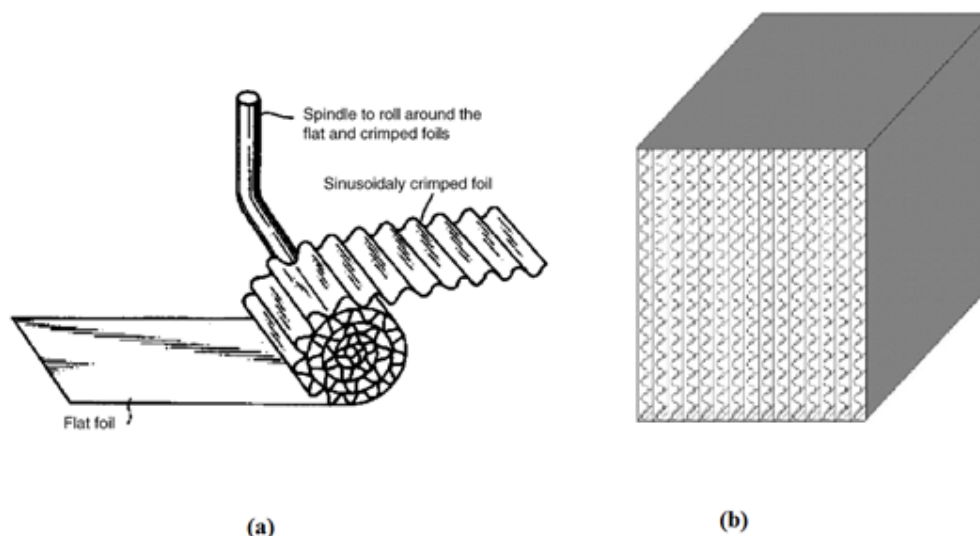
مبدل‌های فلزی به علت ارایه خواص بالاتر نسبت به کاتالیست‌های سرامیکی برتری خود را اثبات کرده‌اند. این برتری‌ها عبارتند از داشتن سلول‌های دارای حجم زیاد و دیواره نازک، کاهش افت فشار گاز داخل سلول‌ها و داشتن سطح بیشتر جهت انجام واکنش کاتالیزوری، مقاومت در برابر ضربه و عوامل مکانیکی، گرم شدن سریع و آغاز واکنش از اولین لحظات استارت. به همین دلیل نیز صنایع مدرن اتومبیل‌سازی در فناوری و طراحی جدید از این نوع مبدل‌ها جهت کاهش چشمگیر گازهای مضر حاصل از سوخت خودروها استفاده می‌کنند. این مبدل‌ها شامل یک یا دو استوانه مشبک (مونولیت) فلزی هستند که روی سطح ورقه آن به ضخامت ۳۰ تا ۶۵ میکرومتر یک لایه آلومینای متخلخل پوشانیده شده است و داخل حفرات آلومینا نیز ذرات فلزات فعال قرار گرفته است [۷].

یکی از فاکتورهای مهم در ساخت مبدل‌های کاتالیستی فلزی، انتخاب فلز مناسب جهت ساخت مونولیت می‌باشد که تاثیر زیادی بر مقاومت حرارتی و مکانیکی کاتالیست، میزان چسبندگی فاز فعال بر روی مونولیت و عملکرد نهایی مبدل کاتالیستی دارد. فلزی که جهت ساخت مونولیت فلزی استفاده می‌شود معمولاً آلیاژی است که قسمت عمده آن از فلزات آهن، کروم و آلومینیوم تشکیل شده است. در جدول ذیل، ترکیب چندین آلیاژ پرکاربرد در زمینه ساخت مونولیت‌های فلزی آورده شده است [۸-۱۰].

جدول ۱-۱- آلیاژهای پرمصرف در ساخت مونولیت‌های فلزی [۹]

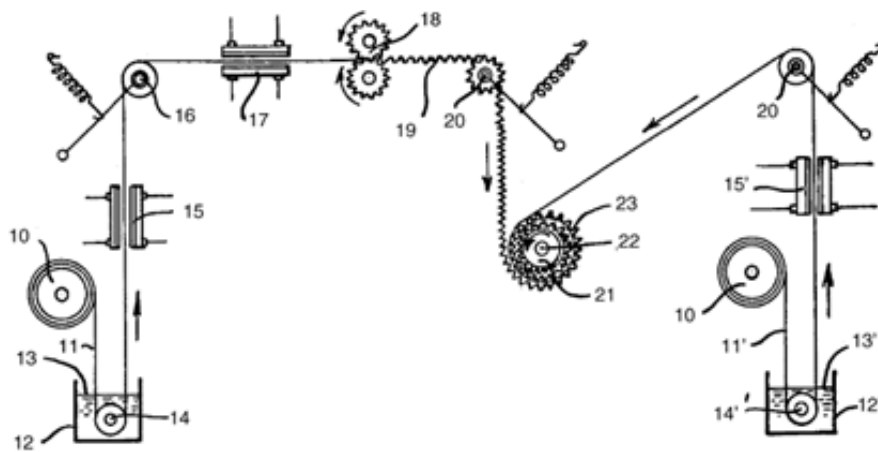
Alloy	Fe	Cr	Al	Ti	La	Zr	Y	Ce	Hf
Aluchrom	Bal.	20.6	5.4	0.010		0.170	0.006		
Aluchrom YHf	Bal.	20.3	5.6	0.010		0.054	0.046		0.31
FeCrAlloy	Bal.	20.3	5.4	0.084		0.080	0.045		
FeCrAlloy JA13	Bal.	16.3	5.0	0.010		0.050	0.320		
Kanthal AF	Bal.	21.1	5.2	0.094		0.058	0.034		
Kanthal APM	Bal.	21.1	5.9	0.026		0.110			
Nisshin steel	Bal.	19.9	5.0		0.120				
Ugine Saoie 12178	Bal.	19.9	5.0		0.009			0.019	
Ugine Saoie 12179	Bal.	20.0	5.0		0.014			0.030	

امروزه دو روش عمده در ساخت مونولیت‌های فلزی استفاده می‌شود که شامل روش رول کردن (Rolling) و روش انباشته‌سازی (Up Piling) است. در رول کردن، صفحات موج‌دار و صفحات صاف فلزی به دور یکدیگر پیچیده می‌شوند. اما در روش انباشته‌سازی، صفحات موج‌دار و صفحات صاف فلزی به صورت یک در میان در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند (شکل ۲). بر اساس انتخاب گام و ضخامت صفحات موج‌دار و صفحات صاف فلزی، می‌توان تعداد سلول‌های کاتالیست به ازای واحد سطح را تغییر داد [۹].



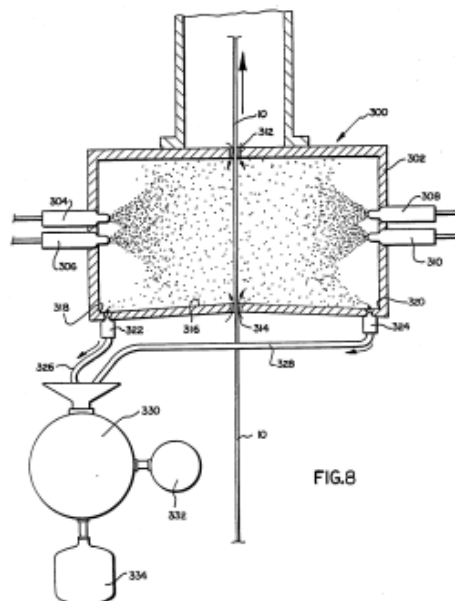
شکل ۲-۱- روش ساخت مونولیت فلزی: رول کردن (a) و انباشته‌سازی (b) [۹].

نشانندن لایه اکسیدی (واش کوت) و فلزات فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی به طرق مختلف امکان پذیر است. در یکی از این روش‌ها محلول‌های واش کوت و همچنین محلول نمک‌های فلزات فعال کاتالیستی با غلظت مشخص تهیه می‌شود و سپس مونولیت فلزی برای مدت زمان مشخصی در این محلول‌ها فرو برده می‌شود تا لایه واش کوت و همچنین نمک‌های فلزی بر روی مونولیت قرار گیرند. در ادامه این مواد از طریق فرآیندهای حرارتی بر روی مونولیت تثبیت می‌شوند (شکل ۳).



شکل ۳-۱- شماتیکی از روش غوطه وری [۹].

در روش دیگر به جای فرو بردن مونولیت فلزی در محلول اجزاء پوشش، محلول اجزاء بر روی مونولیت فلزی اسپری می‌شود تا به صورت لایه‌هایی با ضخامت مشخص بر روی مونولیت فلزی قرار گیرند (شکل ۴).



شکل ۴-۱- شماتیکی از روش پاششی [۹].

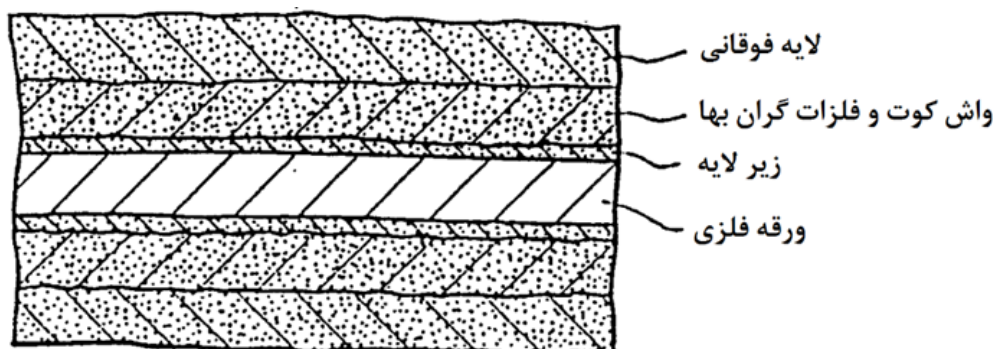
عملکرد مبدل کاتالیستی به شدت تحت تأثیر فرآیند پوشش‌دهی مونولیت فلزی توسط بستر و ذرات فعال کاتالیستی قرار دارد. هر چه میزان چسبندگی بستر و ذرات فعال کاتالیستی بر روی مونولیت بیشتر باشد و ذرات با یکنواختی بیشتری بر روی مونولیت فلزی قرار گرفته باشند، طول عمر کاتالیست بیشتر بوده و مبدل عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد. همچنین به منظور بهبود عملکرد فعالیت کاتالیستی مبدل، یک سری مواد افزودنی نیز به آن اضافه می‌شود [۱۱]. پوششی که بر روی ورقه فلزی قرار می‌گیرد خود از ۴ بخش مجزا تشکیل می‌شود:

۱- زیر لایه: باعث بهبود اتصال لایه واش کوت بر روی ورقه فلزی می‌گردد. برای ساخت آن از بوهامیت یا آلومینیوم هیدروکسید استفاده می‌شود.

۲- لایه واش کوت: به عنوان پایه برای نشانیدن فلزات گرانبها عمل می‌کند. از گاما آلومینا در ساخت لایه واش کوت استفاده می‌گردد.

۳- فلزات گرانبها: این فلزات نقش کاتالیزور برای تبدیل آلاینده‌های گازی به گازهای بی‌ضرر را ایفا می‌نمایند. از فلزات پالادیوم و رودیوم به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

۴- لایه فوقانی: این لایه از اکسیدهای فلزی نظیر سریم اکسید (CeO_2) و زیرکونیوم اکسید (ZrO_2) تشکیل شده است. این اکسیدهای فلزی زمانی که غلظت اکسیژن در اگزور بالا است آن را جذب و زمانی که غلظت اکسیژن پایین است، اکسیژن را آزاد می‌سازند و از این طریق واکنش‌های اکسیداسیون و احیا را تسریع می‌نمایند [۱۱].



شکل ۱-۵- لایه های مختلف مبدل کاتالیستی فلزی.

معمولاً در ساخت مبدل‌های کاتالیستی از فلزات گروه پلاتین شامل پلاتین و پالادیوم به عنوان ذره فعال کاتالیستی استفاده می‌شود. اما این فلزات بسیار گران قیمت هستند لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی



صورت گرفته است تا فلزات دیگری را جایگزین آن‌ها نمایند یا این که مقدار آن‌ها در مبدل تا حد امکان کم شود تا قیمت مبدل کاتالیستی کاهش یابد. مبدل‌هایی که مقدار فلزات گروه پلاتین در آن‌ها تا حد امکان کاهش یافته و از مقدار آن‌ها در مبدل‌های رایج بسیار کمتر است، Low PGM^۱ گفته می‌شوند و مبدل‌هایی که در ساخت آن‌ها از فلزات گروه پلاتین استفاده نشده است، non-PGM یا PGM-free^۲ اطلاق می‌شوند [۱۲].

در این طرح با توجه به نیاز بالفعل بازار، تولید مبدل کاتالیستی پایه فلزی با مشخصات فنی محصول نهایی به شرح ذیل مدنظر می باشد. در این طرح پس از تولید موفقیت آمیز مونولیت فلزی خام در فاز اول، دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مورد نظر می‌باشد.

جدول ۱-۲- مشخصات فنی مبدل کاتالیستی پایه فلزی تولید شرکت داینکس

Substrate	
Shape	RACE TRACK
Cross dimension	75 * 95 mm
Length	120 mm
Total volume	0.710 dm ³
Cell density	500 ± 10% cpsi ^۲
Total surface area	3.08 m ²
Wight, uncoated	690 ± 10% g
Foil	
Grade	1.4767
Thickness	0.05 mm
Washcoat	
Grade	DFI-EURO-4
Basic weight	45 ± 10% g/m ²
Precious metals	
Precious metals	Pd:Rh
Ratio	16:1
Loading, NOMINAL	2.83 g/dm ²
Loading, MIN	2.63 g/dm ²
Total amount	2.006 g
Weight	
Total unit weight	740 ± 10% g

¹ Low Platinum Group Material

² Cpsi: cells per square inch



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل دوم:

مروری بر اقدامات انجام شده

۱-۲ - خرید تجهیزات و مواد اولیه

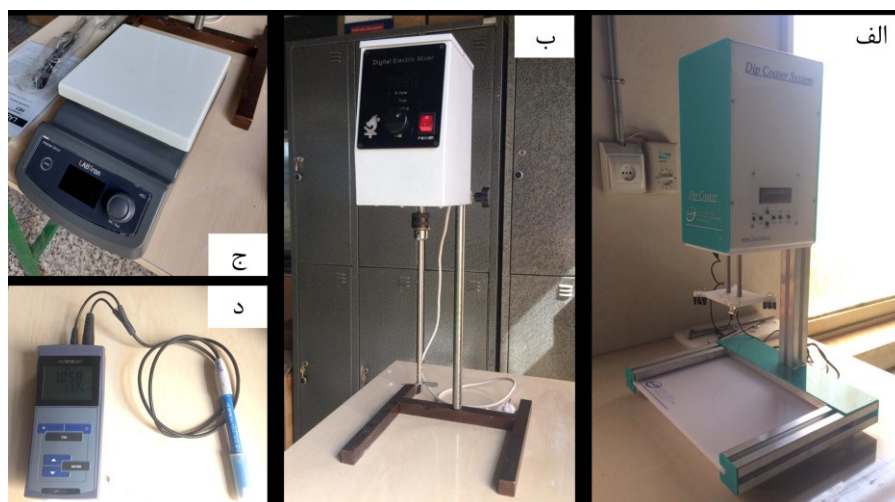
براش روع فعالیت‌های این طرح نیاز به تهیه برخی مواد اولیه و تجهیزات می‌باشد. مواد اولیه مورد نیاز که بخشی از آن‌ها در شکل ۱-۲ نیز قابل مشاهده است، از برندهای معتبر تهیه شد و برای دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی از آن‌ها استفاده می‌شود. مواد اولیه تهیه شده عبارت اند از: بوهامیت، Cerium (IV) Oxide, Zirconium (IV) Oxide, Rhodium (III) Chloride, Palladium (II) Nitrate Dihydrate, Lanthanum (III) Nitrate Dihydrate, Aluminum Oxide, Hydrate و



شکل ۱-۲- برخی از مواد اولیه تهیه شده.

همچنین، تجهیزاتی مانند دستگاه لایه‌نشانی به روش غوطه‌وری (دپ کوتر^۱) به منظور پوشش‌دهی کنترل شده ورق، دستگاه همزن مکانیکی و هیتر استیرر به منظور آماده‌سازی محلول‌های پوشش‌دهی، دستگاه PH متر دیجیتال به منظور کنترل PH محلول‌های پوشش‌دهی و ... تهیه شده‌اند. شکل ۲-۲ تصویر این تجهیزات را نشان می‌دهد.

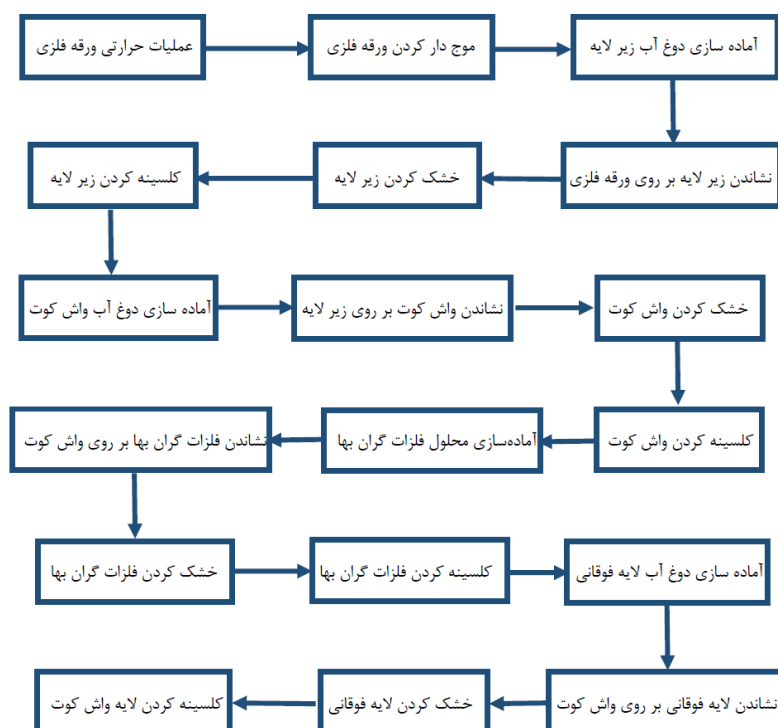
¹ Dip Coater



شکل ۲-۲- تصویر تجهیزات تهیه شده، (الف) دستگاه دیپ کوتر، (ب) دستگاه همیزن مکانیکی، (ج) دستگاه هیتر استیرر و (د) PH متر.

۲-۲ - مراحل انجام کار

پس از مطالعه و بررسی منابع مختلف، مراحل کار جهت پوشش‌دهی و نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی مشخص شد. کلیه مراحل که بایستی به منظور پوشش‌دهی ورق فلزی صورت گیرد، به صورت شماتیک در شکل ۲-۳ نشان داده شده است.

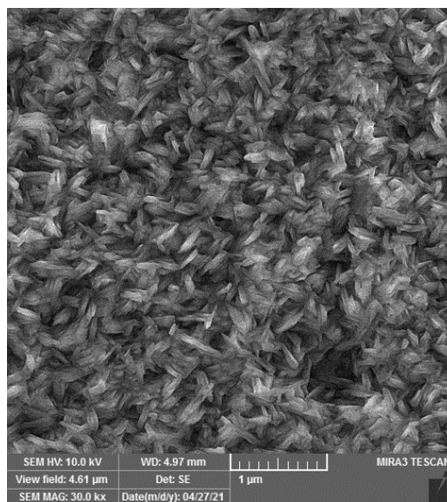


شکل ۲-۳- مراحل فرآیند نشانندن لایه‌های پوشش بر روی ورقه فلزی.

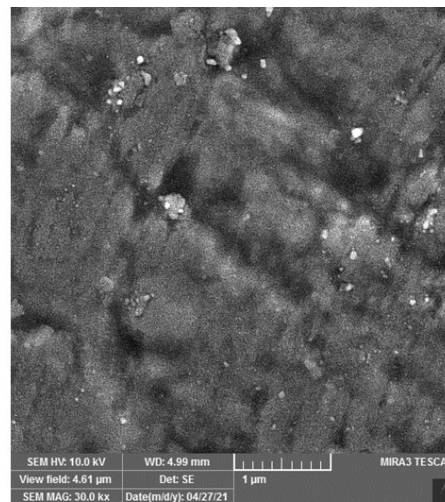
پس از تهیه تجهیزات و مواد اولیه، کارهای آزمایشگاهی و عملی آغاز شد که در ادامه به توضیح بخش‌هایی که انجام شده است خواهیم پرداخت.

۲-۳ - عملیات حرارتی ورق فلزی

انجام عملیات حرارتی ورقه فلزی یا همان فرآیند آنیل^۱ سبب می‌شود که اکسید آلومینا بر روی سطح ورق فلزی به صورت زائده‌های ریش ریش شده ظاهر شوند. این کار منجر به ایجاد یک سطح زبر و ناصاف بر روی ورقه فلزی می‌گردد و سبب بهبود چسبندگی زیر لایه بر روی ورقه فلزی می‌گردد. پس از بررسی‌های صورت گرفته، فرآیند آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۰ ساعت انجام شد. در شکل ۲-۴، تصویر SEM سطح ورقه فلزی قبل و بعد از فرآیند آنیل نشان داده شده است. همانطور که در این شکل مشخص است، سطح زبر و ناصاف بر روی ورقه فلزی با تشکیل آلومینا ریش ریش بر روی سطح پس از آنیل ایجاد شده است.



ب



الف

شکل ۲-۴- تصویر SEM سطح ورقه فلزی، الف) قبل از آنیل و ب) بعد از آنیل.

۲-۴ - نشانندن زیر لایه بر روی ورق فلزی

برای ایجاد زیرلایه بر روی ورقه فلزی از بوهمایت استفاده می‌شود. بوهمایت ماده‌ای است که پس از فرآیند کلسیناسیون به گاما آلومینا تبدیل می‌شود و به صورت یک لایه با ضخامت ۱ تا ۲ میکرومتر بر روی ورقه فلزی خواهد چسبید. زیر لایه سبب می‌شود که اتصال میان لایه واش کوت و ورقه فلزی به طرز

¹ Annealing

چشمگیری افزایش یابد. برای نشانندن زیرلایه بر روی ورق فلزی از دوغ آب بوهمایست استفاده می‌شود. غلظت بوهمایست، PH دوغ آب و مدت زمان پیرسازی از جمله عوامل مهمی هستند که خصوصیات زیرلایه را تحت تاثیر قرار می‌دهند. لذا این عوامل بایستی به دقت کنترل شوند تا زیرلایه با ضخامت و استحکام مورد نظر ایجاد شود. برای نشانندن زیرلایه بر روی ورق فلزی از فرآیند غوطه وری (Dipping) استفاده می‌شود. در این فرآیند ورقه فلزی با سرعت مشخصی وارد دوغ آب بوهمایست شده و پس از آنکه مدت زمان مشخصی در دوغ آب باقی‌ماند با سرعت مشخصی از دوغ آب خارج می‌گردد. ورقه آغشته به زیر لایه در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۳۰ دقیقه خشک شده و سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه می‌شود. شکل ۲-۵ تصویر یک نمونه ورق فلزی پس از قرارگیری زیرلایه بیر روی آن را نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشخص است، بر روی قسمت سمت راست ورق که درون دوغ آب قرار داشته، زیرلایه قرار گرفته که پس از طی کردن سیکل خشک کردن و کلسینه به شکل سفید دیده می‌شود. در حال حاضر کار بر روی بهینه سازی شرایط آماده سازی دوغ آب بوهمایست و نشانندن آن بر روی ورق فلزی در حال انجام می باشد. شناسایی فاز گاما آلومینا شکل گرفته توسط آنالیز XRD و تعیین ضخامت زیرلایه توسط میکروسکوپ نوری و یا میکروسکوپ الکترونی (SEM) صورت خواهد گرفت.



شکل ۲-۵- یک نمونه ورق پس از قرارگیری زیرلایه بر روی قسمتی از آن.



دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانیدن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی

فصل سوم:

جمع‌بندی



گزارش حاضر به منظور تشریح اقدامات صورت گرفته در طرح "دستیابی به دانش فنی فرآیند نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی مونولیت فلزی مبدل‌های کاتالیستی" تنظیم و ارائه شده است. این طرح پس از موفقیت در فاز قبلی، یعنی تولید مونولیت خام فلزی در راستای تکمیل دانش فنی ساخت مبدل‌های کاتالیستی پایه فلزی در دستور کار مجری قرار گرفته است. اقدامات لازم جهت پوشش‌دهی و نشانندن اجزاء فعال کاتالیستی بر روی ورق فلزی مبدل، پس از تهیه تجهیزات و مواد اولیه آغاز و در حال پیگیری است. در این راستا، اقداماتی در خصوص عملیات حرارتی ورق فلزی و نشانندن زیرلایه بر روی ورق انجام و سایر اقدامات نیز مطابق برنامه‌ریزی صورت گرفته انجام خواهد شد.



منابع

۱. مدل سازی آلودگی هوای (مونوکسید کربن و اکسیدهای ازت) ناشی از خودروهای سواری در شهر مشهد در سال ۸۹، علی‌اصغر نجف‌پور، سمیه الهیاری، اله بخش جاوید، حبیب‌اله اسماعیلی، مجله دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی، ۶(۲)، ۲۴۷-۲۵۷، تابستان ۱۳۹۳.
۲. تولید مبدل کاتالیستی برای خودروی دوگانه سوز روآ و مقایسه آن با مبدل‌های کاتالیستی وارداتی ایران خودرو، ارسیا خان فکر، مرتضی امرونی حسینی، زیارت علی نعمتی، کاوه ارزانی، مانی آزادمند، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره یازدهم، شماره دو، تابستان ۱۳۸۸.
3. Method of manufacturing an exhaust gas purifying catalyst, S. Yasaki, Y. Yoshino, K. Ihara, K. Ohkubo, US patent 5208206, 1991.
4. Monoliths: A Review of the Basics, Preparation Methods and Their Relevance to Oxidation, S. Govender, H.B. Friedrich, *Catalysts*, 7, 62 (2017).
5. Catalysts on Metallic Surfaces: Monoliths and Microreactors in: New Materials for Catalytic Applications, O.H. Laguna, M.I. Domínguez, M.A. Centeno, J.A. Odriozola, Elsevier, Pages 81-120 (2016).
6. Materials Aspects in Automotive Catalytic Converters, I.H. Bode, Wiley-VCH, (2002).
۷. ساخت مبدل کاتالیزوری پایه فلزی، مرتضی امرونی حسینی، مانی آزادمند، کاوه ارزانی، مجله علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره شانزدهم، شماره یک، بهار ۱۳۹۳.
8. Methods for the catalytic activation of metallic structured substrates, A. Montebelli, C.G. Visconti, G. Groppi, E. Tronconi, C. Cristiani, C. Ferreira, S. Kohler, *Catal. Sci. Technol.* DOI: 10.1039/c4cy00179f (2014).
9. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies, P. Avila, M. Montes, E.E. Miro, *Chemical Engineering Journal*, 109, 11-36 (2005).
10. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts, M. Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* 69 (2001) 307-314.
11. The deposition of γ -Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts, Valentini, G. Groppi, C. Cristiani, M. Levi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Catalysis Today* 69 (2001) 307-314.
12. Low and non-PGM materials for use in three-way catalytic converters in the treatment of gasoline exhaust, D. R. Watson, PhD thesis, Cardiff University, 2015.