



TARSUS
ÜNİVERSİTESİ

TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Metal Nano Partiküllerin Kullanımı ile
Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi
Tasarlanması ve Test Edilmesi**

Zeycan KESKİN

İMALAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TARSUS-2019

TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

**Metal Nano Partiküllerin Kullanımı ile
Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi
Tasarlanması ve Test Edilmesi**

Zeycan KESKİN






**Danışman
Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR**

İMALAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

TARSUS-2019

ONAY

Zeycan KESKİN tarafından Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR danışmanlığında hazırlanan "Metal Nano Partiküllerin Kullanımı ile Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi Tasarlanması ve Test Edilmesi" başlıklı çalışma aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından 09/05/2019 tarihinde yapılan Tez Savunma Sınavı sonucunda oy birliği ile Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Görevi	Ünvanı, Adı ve Soyadı	İmza
Başkan	Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR	
Üye	Doç. Dr. Zehra YILDIZ	
Üye	Dr. Öğretim Üyesi İlker SUGÖZÜ	
Üye	Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR	
Üye	Doç. Dr. Hasan SERİN	

Yukarıdaki Jüri kararı Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 13./05/2019 tarih ve31...../.....99.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Tarsus Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğinde belirtilen kurallara uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada,

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlâk kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak kullandığımı,
 - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - Bu tezin herhangi bir bölümünü Tarsus Üniversitesi veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı,
 - Tezin tüm telif haklarını Tarsus Üniversitesi'ne devrettiğimi
- beyan ederim.

ETHICAL DECLARATION

This thesis is prepared in accordance with the rules specified in Tarsus University Graduate Education Regulation and I declare to comply with the following conditions:

- I have obtained all the information and the documents of the thesis in accordance with the academic rules.
- I presented all the visual, auditory and written informations and results in accordance with scientific ethics.
- I refer in accordance with the norms of scientific works about the case of exploitation of others' works.
- I used all of the referred works as the references.
- I did not do any tampering in the used data.
- I did not present any part of this thesis as an another thesis at Tarsus University or another university.
- I transfer all copyrights of this thesis to the Tarsus University.

09 Mayıs 2019 / 09 May 2019

İmza / Signature

Zeycan KESKİN

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
TABLolar DİZİNİ	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
KISALTMALAR ve SİMGELER	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	4
2.1. Dizel Motorlu Araçlardan Kaynaklanan Kirletici Emisyonlar ve Etkileri	4
2.1.1. Hidrokarbonlar (HC)	5
2.1.2. Karbon Monoksit (CO)	5
2.1.3. Partikül Madde (PM)	6
2.1.4. Azot Oksitler (NO _x)	7
2.2. Dizel Motorlu Taşıtlarda Kullanılan Emisyon Kontrol Teknikleri	8
2.2.1. Egzoz Gaz Resirkülasyonu (EGR)	9
2.2.2. Dizel Oksidasyon Katalizörü (DOC)	11
2.2.3. Dizel Partikül Filtresi (DPF)	12
2.2.4. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)	14
2.2.4.1. SCR Sisteminde İndirgeyici Olarak Hidrokarbon ve Oksijenli Hidrokarbonların Kullanımı	16
2.2.4.2. SCR Sisteminde Kullanılan Katalizörler	19
2.2.4.3. SCR Sisteminde Hidrojenin Etkileri	21
2.3. Önceki Çalışmalar	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	34
3.1. Materyal	34
3.1.1. SCR Katalizörlerinin Elde Edilmesi	34
3.1.2. SCR Katalizörlerinin Üretiminde Kullanılan Cihazların Özellikleri	39
3.1.2.1. Ultrasonik Karıştırıcı	39
3.1.2.2. Etüv	40
3.1.2.3. Kül Fırını	41
3.1.3. Katalizörlerin Analizinde Kullanılan Cihazlar	42
3.1.3.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analiz Cihazı	42
3.1.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Analizi Ölçüm Cihazı	43
3.1.3.3. XRD (X-Işını Difraktometresi) Analiz Cihazı	44
3.1.4. Performans Test Sistem Ekipmanları	45
3.1.4.1. Deney Düzeneği	45
3.1.4.2. Deney Motoru	46
3.1.4.3. Yükleme Ünitesi	47
3.1.4.4. Kontrol Paneli	48
3.1.4.5. Orifis Plakası ve Manometre	49
3.1.4.6. NO _x Sensörü	49
3.1.4.7. Sıcaklık Sensörü	50
3.1.4.8. Termometre Datalogger	51
3.1.4.9. İndirgeyici Pompası ve Enjektör	51
3.1.4.10. Elektronik Kontrol Sistemi	52
3.1.4.11. Bilgisayar Ekranı	53
3.1.4.12. Emisyon Ölçüm Cihazı	54
3.1.4.13. Egzoz Sistemi	55
3.1.4.14. Performans Testi Esnasında Katalizörlerin Kullanımı	56
3.1.4.15. Performans Testinde Kullanılan İndirgeyicilerin Özellikleri	57

	Sayfa
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	58
4.1. Katalizör Karakterizasyon Analizleri	58
4.1.1. SEM Analizi	58
4.1.2. BET Yüzey Alanı Analizi	63
4.1.3. XRD Analizi	65
4.2. Test Sonuçları	69
4.2.1. Motora Ait Emisyon Kontrol Sistemi Olmaksızın Yapılan Ölçümler	69
4.2.2. SCR Performans Test Sonuçları	70
4.2.2.1. 1 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO _x Dönüşüm Oranlarına Etkisi	70
4.2.2.2. 2 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO _x Dönüşüm Oranlarına Etkisi	75
4.2.2.3. 3 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO _x Dönüşüm Oranlarına Etkisi	80
4.2.2.4. 4 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO _x Dönüşüm Oranlarına Etkisi	85
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	91
5.1. Sonuçlar	91
5.2. Öneriler	93
KAYNAKLAR	94
EKLER	101
ÖZGEÇMİŞ	115

ÖZET

DOKTORA TEZİ

METAL NANO PARTİKÜLLERİN KULLANIMI İLE SEÇİCİ KATALİTİK İNDİRGEME SİSTEMİ TASARLANMASI VE TEST EDİLMESİ

Zeycan KESKİN

**TARSUS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
İMALAT MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

Danışman: Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR

Jüri

Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR
Doç. Dr. Zehra YILDIZ
Dr. Öğretim Üyesi İlker SUGÖZÜ
Doç. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Doç. Dr. Hasan SERİN

Bu çalışmada, katalitik özelliğe sahip olan farklı metal nanopartiküllerinin kullanımıyla katalizörlerin üretilmesi ve üretilen katalizörlerin tasarlanan seçici katalitik indirgeme sisteminde (SCR) test edilmesi amaçlanmıştır. Emdirme yöntemi kullanılarak Ag-Nb-Pt/Kordiyerit (ANP), Ti-V-Cu/Kordiyerit (TVC) ve Ti-V-Mo/Kordiyerit (TVM) katalizörleri üretilmiş ve bu katalizörlerin karakterizasyonu SEM, BET ve XRD analizleri yapılarak belirlenmiştir. İstenen özelliğe sahip olan katalizörler gerçek dizel motor egzoz emisyonu kullanılarak SCR test sisteminde performans testlerine tabi tutulmuştur. Testler 30000 h⁻¹ alan hızında, farklı motor yükleri altında (1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW) ve farklı sıcaklıklarda (200 °C ile 300 °C arasında) gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici olarak oksijenli hidrokarbon olan alkoller (etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bunların eşit oranda karışımı) kullanılmıştır. ANP katalizörünün performans testi yapıldıktan sonra diğer katalizörlerle kombin yapılarak ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri oluşturulmuş ve bu katalizörlerin performans testleri gerçekleştirilmiştir. Egzoz gaz sıcaklığının artışıyla bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm verimlerinin arttığı belirlenmiştir. Katalizörlerin ve indirgeyicilerin kullanımı ile %42-%90,6 arasında değişen NO_x dönüşüm oranları tespit edilmiştir. En yüksek NO_x dönüşüm verimi 1 kW motor yükü altında, 300 °C sıcaklıkta, n-bütanol kullanımıyla elde edilmiştir ve en iyi aktiviteyi ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: SCR, NO_x, Katalizör, İndirgeyici, Emisyon, Dizel Motor.

ABSTRACT

Ph. D THESIS

DESIGN OF SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION SYSTEM WITH THE USE OF METAL NANOPARTICLES AND TESTING

Zeycan KESKİN

TARSUS UNIVERSITY
GRADUATE EDUCATION INSTITUTE
DEPARTMENT OF MANUFACTURING ENGINEERING

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa Atakan AKAR

Jury

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Atakan AKAR
Assoc. Prof. Dr. Zehra Yıldız
Asst. Prof. Dr. İlker SUGÖZÜ
Assoc. Prof. Dr. Osman Murat ÖZKENDİR
Assoc. Prof. Dr. Hasan SERİN

In this study, production of catalysts using different catalytic metal nanoparticles and testing of the catalysts on selective catalytic reduction system (SCR) were aimed. Ag-Nb-Pt/Cordierite (ANP), Ti-V-Cu/Cordierite (TVC) and Ti-V-Mo/Cordierite (TVM) catalysts were produced by using impregnation method and the characterization of these catalysts was determined by SEM, BET and XRD analyzes. Performance tests of catalysts having the desired properties were carried out with the designed SCR system. Tests were performed at 30000 h⁻¹ space velocity, in different temperatures (200 °C to 300 °C) and at different engine loads (1 kW, 2 kW, 3 kW and 4 kW). Alcohols as oxygenated hydrocarbon reductant (ethanol, propanol, n-butanol, n-pentanol and their equal mixture) were used. After performing the performance test of ANP catalyst, ANP-TVC, ANP-TVM and ANP-TVC-TVM catalysts were formed with side-by-side with other catalysts and performance tests of these catalysts were performed. NO_x conversion efficiencies of all catalysts were determined depend on exhaust gas temperature. With the use of the catalysts and the reductants, NO_x conversion rates changed between 42% and 90,6%. The highest NO_x conversion efficiency was obtained by using n-butanol at 300 °C on 1 kW engine load, and the best activity was determined by the ANP-TVC-TVM catalyst.

Keywords: SCR, NO_x, Catalyst, Reductant, Emissions, Diesel Motor.

ÖNSÖZ

Hava kirliliğinin önemli bir kısmı motorlu taşıtlardan salınan kirletici emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu tez çalışmasında dizel motorlu taşıtların kirletici emisyonlarının %50'den fazlasını oluşturan NO_x emisyonlarının azaltılması hedeflenmiştir.

Tez çalışmamda desteklerini benden esirgemeyen, her türlü bilgi ve deneyimlerini paylaşan değerli tez danışman hocam Doç. Dr. Mustafa Atakan AKAR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince benden zamanını esirgemeyen ve destek sağlayan Araştırma Görevlisi Himmet Özarlan'a teşekkürü borç bilirim. Çalışmam sırasında Çukurova Üniversitesi Laboratuvarının olanaklarından yararlanmamı sağlayan personel ve öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Çalışmamda desteklerini ve güvenlerini her an yanımda hissettiğim değerli eşim Ali KESKİN'e, kızlarım Aysu KESKİN'e ve Aslı KESKİN'e, kıymetli anne ve babama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Dizel Motorlu Ağır Vasıtalar için Avrupa Birliği Emisyon Standartları	8
Tablo 2.2. Dizel Motorlu Hafif Araçlar için Avrupa Birliği Emisyon Standartları	8
Tablo 2.3. NO _x ve PM emisyonlarına EGR'nin etkisi	10
Tablo 2.4. Etanol ve bütanol tarafından NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde kordiyeritte kullanılan gümüş alümina kompozisyonlarının katalitik aktivitesi (500 ppm NO, 2000 ppm C ₁ , helyumda % 10 O ₂ , 30000 h ⁻¹)	18
Tablo 2.5. Propan ve Oktan tarafından NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde kordiyeritte kullanılan gümüş alümina kompozisyonlarının katalitik aktivitesi (500 ppm NO, 2000 ppm C ₁ , % 10 O ₂ , helyumda % 2H ₂ O, 48000 h ⁻¹)	18
Tablo 2.6. Katalizörlerin HC-SCR sistemindeki performansları	21
Tablo 3.1. ANP katalizörünün üretiminde uygulanan işlem basamakları	36
Tablo 3.2. TVC ve TVM katalizörlerinin üretiminde uygulanan işlem basamakları	38
Tablo 3.3. Vibra-Cell V750 ultrasonik karıştırıcının teknik özellikleri	40
Tablo 3.4. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikleri	41
Tablo 3.5. Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını teknik özellikleri	42
Tablo 3.6. Deney motorunun teknik özellikleri	46
Tablo 3.7. KJTRSE Termokupl Termometre Datalogger özellikleri	51
Tablo 3.8. Arduino MEGA 2560'ın özellikleri	52
Tablo 3.9. Emisyon ölçüm cihaz özellikleri	54
Tablo 3.10. İndirgeyicilerin özellikleri	57
Tablo 4.1. Yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi değerleri	63
Tablo 4.2. Kontrol sistemi olmaksızın yapılan emisyon ölçüm sonuçları	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Dizel motorlu taşıtların egzoz gazı bileşimi	4
Şekil 2.2. EGR'nin şematik olarak gösterimi	9
Şekil 2.3. Dizel oksidasyon katalizörü	11
Şekil 2.4. Farklı yapı ve şekildeki dizel oksidasyon katalizörleri	12
Şekil 2.5. Duvar akışlı partikül filtrenin şekli	13
Şekil 2.6. SCR sistemi	15
Şekil 3.1. Kordiyerit yapı	34
Şekil 3.2. ANP katalizörünün üretim aşamaları	35
Şekil 3.3. Ti, V, Cu içeren solüsyon hazırlanmasına ait resimler	37
Şekil 3.4. Ti, V, Mo içeren solüsyon hazırlanmasına ait resimler	37
Şekil 3.5. Kaplama işlemine ait resimler	38
Şekil 3.6. Vibra-Cell V750 ultrasonik karıştırıcı	39
Şekil 3.7. Memmert UNB 500 marka etüv	40
Şekil 3.8. Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını	41
Şekil 3.9. SEM analiz cihazı	42
Şekil 3.10. BET yüzey alanı ölçüm cihazı	43
Şekil 3.11. XRD analiz cihazı	44
Şekil 3.12. Deney Düzeneği (Şematik)	45
Şekil 3.13. Deney motoru	47
Şekil 3.14. Yükleme ünitesi	48
Şekil 3.15. Kontrol paneli	48
Şekil 3.16. Orifis plakasının yerleştirildiği parça ve U manometre	49
Şekil 3.17. NO _x sensörü	50
Şekil 3.18. Sıcaklık sensörü	50
Şekil 3.19. KJTRSE termokupl termometre datalogger 9682	51
Şekil 3.20. İndirgeyici pompası ve enjektör	52
Şekil 3.21. Elektronik kontrol sistemi	53
Şekil 3.22. Bilgisayar ekran görüntüsü	53
Şekil 3.23. Emisyon ölçüm cihazı	54
Şekil 3.24. Egzoz sistemi	55
Şekil 3.25. Egzoz sisteminin açılmış görünüşü	55
Şekil 3.26. Yalıtılmış egzoz sistemi	55
Şekil 3.27. Katalizörlerin sıralanışı	56
Şekil 4.1. SEM görüntüleri	58
Şekil 4.2. Kordiyerite ait EDS haritalandırma	59
Şekil 4.3. ANP katalizörüne ait EDS haritalandırma	60
Şekil 4.4. TVC katalizörüne ait EDS haritalandırma	61
Şekil 4.5. TVM katalizörüne ait EDS haritalandırma	62
Şekil 4.6. BET Doğruları	64
Şekil 4.7. Kordiyerite ait XRD grafiği	65
Şekil 4.8. ANP katalizörüne ait XRD grafiği	66
Şekil 4.9. TVC katalizörüne ait XRD grafiği	67
Şekil 4.10. TVM katalizörüne ait XRD grafikleri	68
Şekil 4.11. 1 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	70
Şekil 4.12. 1 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	71
Şekil 4.13. 1 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	72
Şekil 4.14. 1 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	73
Şekil 4.15. 1 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	74
Şekil 4.16. 2 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	75
Şekil 4.17. 2 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	76
Şekil 4.18. 2 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	77

	Sayfa
Şekil 4.19. 2 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	78
Şekil 4.20. 2 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	79
Şekil 4.21. 3 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	80
Şekil 4.22. 3 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	81
Şekil 4.23. 3 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	82
Şekil 4.24. 3 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	83
Şekil 4.25. 3 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	84
Şekil 4.26. 4 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	85
Şekil 4.27. 4 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	86
Şekil 4.28. 4 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	87
Şekil 4.29. 4 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	88
Şekil 4.30. 4 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO _x dönüşümüne etkisi	89



KISALTMALAR ve SİMGELER

Kısaltma/Simgesi	Tanım
Al ₂ O ₃	Alümina
NH ₃	Amonyak
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ x4H ₂ O	Amonyum hepta molibdat
NH ₄ VO ₃	Amonyum mono vanadat
N ₂	Azot
NO ₂	Azot dioksit
NO	Azot monoksit
NO _x	Azot oksit
Cu	Bakır
Cu(NO ₃) ₂ x3H ₂ O	Bakır nitrat trihidrat
Ag	Gümüş
AgNO ₃	Gümüş nitrat
HC	Hidrokarbon
OH	Hidroksil
HO ₂	Hidroperoksit
CO ₂	Karbondioksit
CO	Karbonmonoksit
SO ₂	Kükürt dioksit
CH ₄	Metan
Mo	Molibden
N ₂ O	Nitröz oksit
Nb	Niyobyum
NbCl ₅	Niyobyum(V)klorid
C ₂ H ₂ O ₄ x2H ₂ O	Oksalik asit
O ₂	Oksijen
PM	Partikül madde
Pt	Platin
H ₂ O	Su
Pt(NH ₃) ₄ (NO ₃) ₂	Tetraaminplatinum(II)nitrat
Ti	Titanyum
TiO ₂	Titanyum dioksit
V	Vanadyum
ANP	Ag-Nb-Pt/Kordiyerit
TVC	Ti-V-Cu/Kordiyerit
TVM	Ti-V-Mo/Kordiyerit
DOC	Dizel Oksidasyon Katalizörü
DPF	Dizel Partikül Filtresi
EGR	Egzoz Gaz Resirkülasyonu
HC-SCR	Hidrokarbon SCR
SCR	Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi
BET	Brunauer-Emmett-Teller
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	X-Işını Difraktometresi

1. GİRİŞ

İnsanlar içinde yaşadıkları ortam ile sürekli etkileşim içindedir. Nüfusun hızla artmasına bağlı olarak insanların yaşadıkları ortama karşı olumsuz etkileri artmakta ve çevre kirliliği meydana gelmektedir. Çevre kirliliği doğal kaynakların yok olmasına ve özellikle toprak, su ve hava gibi canlıların yaşamlarını devam ettirebilmeleri için gerekli olan unsurların niteliklerinin bozulmasına neden olmaktadır. Çevre kirliliği verimli toprakların azalması, su kaynaklarının tükenmesi, biyolojik çeşitliliğin azalması, yiyecek kıtlığının yaşanması gibi sorunlara yol açmaktadır.

Çevre kirliliği hava, su, toprak, gürültü kirliliği ve radyoaktif kirlilik olarak kategorilere ayrılmaktadır. Bunlardan en önemlilerinden birisi olan hava kirliliği havadaki yabancı maddelerin insan ve diğer canlıların sağlığını olumsuz yönde etkileyecek miktara ulaşması sonucu meydana gelmektedir. Motorlu taşıtların egzoz gazları, ısınma amaçlı kullanılan kömürün yanması, sanayi tesislerinin faaliyetleri hava kirliliğine neden olan en önemli etmenlerdir.

Hava kirliliğinin neden olduğu olumsuz etkilerden biri küresel ısınmadır. Küresel ısınma, atmosfere salınan sera gazlarının etkisiyle dünya ortalama sıcaklıklarının artması olarak tanımlanmaktadır. Sera gazları fosil yakıt kullanımı, tarımsal etkinlikler, sanayi ve ulaştırma gibi faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Atmosferdeki sera gazı konsantrasyonları son 50 yılda iki katına çıkmıştır. Sera gazları emisyonlarının hızla artması sonucu olarak iklim değişiklikleri meydana gelmiş, buzullar erimiş, deniz seviyesi artmış ve hava koşulları aşırı derecede sertleşmiştir. Dünya ortalama sıcaklığı son 100 yılda 0,4 ila 0,8 °C arasında artış göstermiştir [1]. Sera gazları emisyonları azaltılsa bile global ısınma uzun bir süre devam edecektir.

Sera gazları su buharı, karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), nitroz oksit (N₂O), azot oksitler (NO_x), florlu gazlardan (hidroflorokarbonlar (HFCs), perflorokarbonlar (PFCs) ve sülfürheksaflorid (SF₆)) oluşur. Sera gazları arasında yaklaşık %80 oranla CO₂ gazı en yüksek orana sahiptir [2]. Bu nedenle küresel ısınmanın en önemli sebebi CO₂ gazlarıdır. Atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu 1800'lü yıllarda 280 ppm iken bugün 350 ppm'e yükselmiştir. Gerekli önlemler alınmadığı takdirde atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun 2100 yılına kadar 970 ppm'e yükseleceği tahmin edilmektedir. Bunun sonucu olarak da dünya ortalama sıcaklığının 1,4 ila 5,8 °C yükseleceği varsayılmaktadır [3]. Böyle bir sıcaklık artışı gerçekleşirse deniz seviyesinde yükselme, yağış rejimlerinde değişme meydana gelecek ve sonuç olarak dünyanın birçok bölgesinde seller, fırtınalar görülecek, kuraklık yaşanacak ve doğal denge bozulacaktır.

Günümüzde, hava kirliliğinin temel nedenlerinden bir tanesi motorlu taşıtlardan kaynaklanan kirletici egzoz emisyonlarıdır. Her yıl yaklaşık olarak 60 milyon araba üretilmektedir ve araç sayısının 2030 yılına kadar 1,3 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir [4]. Motorlu taşıtların sayılarının sürekli artması özellikle şehirlerde hava kirliliği yönüyle önemli bir tehdit oluşturmaktadır [5]. Bu durum insanların yaşam standartlarını düşürüp sağlıklarında olumsuz etkilere neden olduğu gibi hayvanları ve bitkileri de olumsuz yönde etkilemektedir.

Dizel motorları, yüksek verimleri, yüksek dayanımları, güvenilirlikleri ve kullanım maliyetlerinin düşük olması nedeniyle özellikle ağır hizmet araç pazarında lider duruma gelmiştir. Son zamanlarda özellikle daha az yakıt tüketimi nedeniyle dizel motorların hafif hizmet araçlarındaki payı da giderek artmıştır. Dizel motor pazarının büyümesi sebebiyle çevreyle ilgili etkilerinin dikkatli biçimde değerlendirilmesi gerekmektedir [6].

Dizel motorlar çevre kirliliği açısından benzinli motorlara göre nispeten çalışma parametreleri yönüyle avantajlar sunsa da önemli oranlarda kirletici emisyonlar salmaktadırlar. Kirletici emisyonların oluşumunu hava yakıt oranı, tutuşma gecikmesi, yanma odası hava hareketleri, yanma şekli, yanma odası tasarımı, yakıt püskürtme karakteristiği ve yanma sıcaklığı gibi parametreler etkilemektedir. Neredeyse dizel motorun icadından bu yana, kirletici emisyonları azaltmak için deneysel ve teorik çalışmalar gerçekleştirilmektedir [6,7].

Dizel motor egzoz gazları çalışma şartlarına bağlı olarak değişmekle birlikte yaklaşık olarak %67 N₂, %12 CO₂, %11 H₂O, ve %9 O₂'den oluşmaktadır. Fakat dizel yakıtların yapısı ve dizel motorların çalışma koşullarına bağlı olarak kirletici emisyonlar oluşmaktadır. Dizel motor egzoz gazı içerisindeki kirletici emisyon oranları %1'den daha azdır. Dizel motor kirletici emisyonlarının arasında en yüksek oran azot oksitlere (NO_x) aittir. Partikül madde (PM) emisyonları kirletici emisyonlarının oranlarında ikinci sırada yer almaktadır. Dizel motorlardan kaynaklanan diğer kirletici emisyonlar ise karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve kükürt dioksit (SO₂)'dir. CO₂ emisyonları global ısınmada en büyük paya sahip olan sera etkisi bulunan gaz olmasına rağmen kirletici gaz olarak kabul edilmez. Çünkü yanma sürecinin kaçınılmaz sonucu olarak oluşmaktadır. Oluşum miktarı doğrudan yakıtın karbon oranına bağlıdır [4,6,8,9].

Motorlu taşıtlardan kaynaklanan çevresel kirlenmeyi azaltmak için dünyada uyulması zorunlu olan egzoz emisyon standartları bulunmaktadır. Avrupa'da egzoz emisyon standartlarını düzenleyen ilk yasa 1970 yılında çıkarılmıştır. Araç sayısının zamanla artması nedeniyle egzoz emisyonlarını düzenleyen yasalar daha sıkı hale getirilmiş ve kirletici emisyonların en aza indirilmesi hedeflenmiştir.

Uyulması zorunlu kriterlerin sağlanması için dizel motorlarda kullanılan emisyon kontrol sistemleri Dizel Oksidasyon Katalizörü (DOC), Egzoz Gaz Resirkülasyonu (EGR), Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi (SCR) ve Dizel Partikül Filtresi (DPF)'dir. DOC sistemi HC ve CO emisyonlarını, EGR ve SCR sistemi NO_x emisyonlarını, DPF sistemi ise partikül emisyonlarını azaltmak için kullanılmaktadır. Emisyon kontrol sistemleri içerisinde SCR dizel motorlu taşıtların NO_x standartlarını sağlayabilmesi için en etkili sistem olmasından dolayı son dönemde üzerinde en fazla araştırma yapılan sistemlerden bir tanesi haline gelmiştir.

Bu çalışma, katalizör özelliğine sahip farklı metal nano partiküllerin (Ag, Nb, Pt, Ti, V, Cu, Mo) kullanımı ile seçici katalitik indirgeme sistemi (SCR) katalizörü geliştirilmesi, geliştirilen katalizörün karakteristik özelliklerinin belirlenmesi ve NO_x emisyonu dönüştürme performans özelliklerinin kurulan deney sisteminde parametrik olarak araştırılmasını kapsamaktadır. Katalizör olma özelliğine sahip farklı metal nano partikülleri bal peteği şeklindeki ana yapı üzerine hazırlanan

solüsyona daldırma, kurutma ve sinterleme işlemleri uygulanarak kaplanmıştır. Kaplama işleminin ne derece başarılı olduğu SEM, BET ve XRD analizleri gerçekleştirilerek ortaya konmuştur. Başarılı kaplama sonuçları elde edilen katalizör yapılar performans testlerine tabii tutulmuştur. Performans testlerinde indirgeyici, sıcaklık ve katalizör türü parametrik olarak araştırılmıştır.



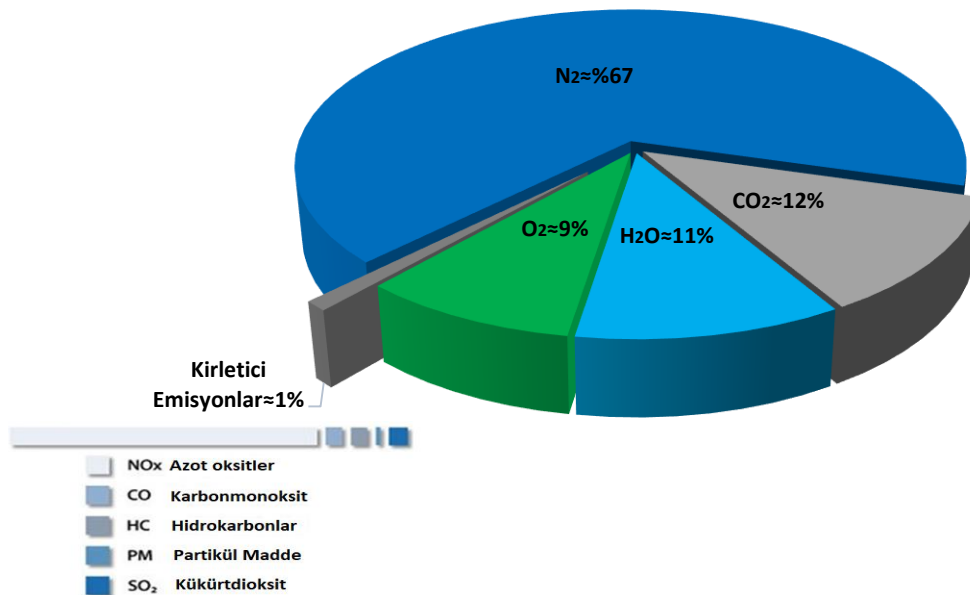
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bu bölümde dizel motorlu araçlardan kaynaklanan kirletici emisyonlar ile bunların çevreye ve insan sağlığına olan etkileri araştırılmış, kirletici emisyonların azaltılmasına yönelik kullanılan emisyon kontrol teknikleri açıklanmış, tez çalışmasıyla bağlantılı olarak daha önceden yapılmış olan çalışmalar hakkında bilgi verilmiştir.

2.1. Dizel Motorlu Araçlardan Kaynaklanan Kirletici Emisyonlar ve Etkileri

Dizel motorlar yakıt ile sıcak havanın teması sonucunda yanma işleminin kendiliğinden gerçekleşmesi prensibiyle çalışan içten yanmalı motorlardır. Dizel motorlu araçlarda, içeriye alınan hava sıkıştırılmakta (30-55 bar) sıkıştırılan hava yüksek sıcaklığa (700-900 °C) ulaşmakta ve sonrasında püskürtülen yakıtın kendiliğinden yanması sağlanmaktadır. Bu nedenle benzinli motorlarda ateşleme için gerekli olan buji ve yakıt hava karışımını sağlayan sistemlere ihtiyaç yoktur. Dizel motorlar benzinli araçlara göre %35-45 oranlarında yakıt ekonomisi sağlayan, verimi yüksek motorlardır [10].

Dizel yakıtları yaklaşık olarak %85 karbon ve %15 hidrojen içermektedir ve yanmanın tam olarak gerçekleşmesi durumunda CO₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir. Fakat dizel motorlarda hava yakıt oranı, tutuşma gecikmesi, yanma odası hava hareketleri, yanma şekli, yanma odası tasarımı, yakıt püskürtme karakteristiği, yakıt özellikleri ve yanma sıcaklığı gibi parametrelere bağlı olarak yanma tam olarak gerçekleşmemektedir. Bu nedenle CO₂ ve H₂O'nun yanı sıra karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), partikül madde (PM), kükürt oksitler (SO_x), aldehitler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve metaller gibi maddeler oluşmaktadır [11,12].



Şekil 2.1. Dizel motorlu taşıtların egzoz gazı bileşimi [6]

Dizel motor egzoz gazı içerisindeki kirletici emisyon oranları çoğunlukla %1'den daha azdır ve bu kirletici emisyonların %50'den fazlasını azot oksitler oluşturmaktadır. NO_x emisyonundan sonra kirletici emisyonları arasında ikinci sırada partikül emisyonları yer almaktadır [6].

Dizel motorlarda SO_x emisyonları yakıt içerisinde var olan kükürtün yanma esnasında oksijen ile reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır ve oluşum miktarı doğrudan yakıt içerisindeki kükürt oranına bağlıdır. SO_x emisyonları su ile reaksiyona girerek sülfürik asit oluşumuna neden olmaktadır. Son zamanlarda teknolojik gelişmelere bağlı olarak yakıt içerisindeki kükürt oranının azaltılması nedeniyle SO_x emisyonu oluşum miktarı oldukça azaltılmıştır. Bu yüzden SO_x emisyonlarını azaltmak için motor sonrası emisyon kontrol sistemleri üzerine uygulamalar bulunmamaktadır.

2.1.1. Hidrokarbonlar (HC)

HC emisyonları, yanma prosesi esnasında genellikle oksijen eksikliği ve düşük sıcaklığa bağlı olarak oluşan eksik yanma ürünüdür. Bu durumun nedenleri olarak yerel karışım oranının çok fakir veya çok zengin olması sonucu oksidasyon reaksiyonlarının çok yavaş gerçekleşmesi ve alevin ısı kayıpları nedeniyle sönmesi, yanma odasının bazı bölgelerinde yüzey/hacim oranının yüksek olması sebebiyle meydana gelen ısı kayıpları neticesinde sıcaklığın düşmesi yanmanın gerçekleşmemesi, yanma odasının soğuk cidarlarına yaklaşan alevin sönmesi, segman boşluklarında ve köşelerde biriken yakıt, tutuşma gecikmesi süresi, yakıt özellikleri, motor ayarları (enjektör ve yakıt pompası gibi) ve çalışma koşulları gibi etmenler görülebilir [6,13].

HC emisyonları alkanlar, alkenler ve aromatikler gibi birçok farklı hidrokarbon türlerinden oluşmaktadır. Egzoz gazında bulunan hidrokarbonlar yüksek sıcaklıklarda yeteri kadar oksijen bulunması durumunda reaksiyona girmeye devam ederek H_2O ve CO_2 'e dönüşebilmektedir [6].

Dizel motorların yüksek hava fazlalık katsayısı oranlarında çalışmasına bağlı olarak oluşan HC emisyon değerleri benzinli motor emisyon değerlerine göre oldukça düşüktür. Buna rağmen çevre kirliliği yönüyle önemli bir tehdit oluşturmaktadır.

HC emisyonları kanserojen etkiye sahip olup, göz ve solunum yollarında tahrişe yol açmaktadır. Hidrokarbonlar güneş ışığı varlığında NO_x ile reaksiyona girdiklerinde fotokimyasal sis olarak adlandırılan sis tabakası oluşumuna neden olmaktadır. Bu sis tabakası akciğer ile gözler için son derece zararlı olmasının yanı sıra bitkilere de zarar vermektedir [6,7,14,15].

2.1.2. Karbon Monoksit (CO)

Dizel motorlu araçlardan salınan CO eksik yanma ürünüdür. CO oluşumunun nedenleri yanma prosesi esnasında yeterli oksijen bulunmaması, gaz sıcaklığının düşük olması ve reaksiyon için yeterli sürenin olmamasıdır.

CO emisyonunun oluşumuna etki eden parametrelerden biri hava yakıt oranıdır. CO emisyonu hava fazlalık katsayısının düşük olduğu hava yakıt karışımı oranlarında artmakta, hava fazlalık katsayısının yüksek olduğu oranlarda ise azalmaktadır. Dizel motorlar yapısı gereği yüksek hava fazlalık katsayısı değerlerinde çalıştığından dolayı benzinli motorlara oranla çok daha düşük CO emisyonu salınımı yaparlar [8,16,17].

Bir hidrokarbon radikalinin (R) yanması sonucu CO emisyonunun oluşumu aşağıdaki denklemde gösterilmiştir [16].



1 nolu reaksiyonda görüldüğü gibi hidrokarbon radikali önce CO'ye dönüşmektedir. 2 nolu reaksiyonda CO'nun oksidasyonu sonucu CO₂, 3 nolu reaksiyonda ise OH radikalleri oluşmaktadır [16].

Karbon monoksit rensiz ve kokusuz bir gaz olup solunduğunda kan hücresi olan hemoglobine bağlanarak oksijen taşınmasını engellemektedir. Bu durum dikkatin dağılmasına, reflekslerin zayıflamasına ve aşırı maruz kalınması durumunda bilinç kaybına veya ölümlere neden olabilmektedir [8,16,17].

2.1.3. Partikül Madde (PM)

Dizel motorlu araçlardan kaynaklanan partikül madde emisyonu kısmen yanmış yakıt ve yağ molekülleri, yanma sonucu oluşan küller, su ve sülfatın bir araya gelmesiyle oluşan is zerrecikleridir. PM emisyonlarının büyük bir kısmını oksijenin yetersiz olduğu durumlarda kısmen yanmış yakıt molekülleri oluşturmaktadır. Partikül madde emisyonları içerik olarak yaklaşık %40 karbon, %14 SO₄, %13 kül, %25 yağ çözülebilir organik fraksiyon, %7 yakıt çözülebilir organik fraksiyondan oluşmaktadır [17].

Partikül maddelerin kütlesi önem arz etmektedir. Çünkü emisyon standartları buna göre düzenlenmektedir. Çekirdeklenme modu parçacıkları çapları 5-50 nm arasında değişen, egzoz gazının seyreltilmesi ve soğutulması sırasında oluşan ve kolaylıkla buharlaşabilen öncü parçacıklardır. Bunların sayısı çok olmasına rağmen toplam kütleye katkısı azdır. Partikül madde kütesinin büyük bir kısmını oluşturan birikim mod partikülleri karbonlu parçacıkların kümeleşmesi sonucu oluşan çapları 30-500 nm'den büyük olmasına rağmen sayıları daha az olan parçacıklardır. Partikül çapı küçüldükçe sağlık açısından tehlikesi de artar. Partikül maddelerin %90'ı solunabilir oranda küçük parçacıklardır ve çapları 2,5 µm'den daha küçüktür [7,16].

Dizel motorlarında PM emisyonu oluşumunda yanma ve genişleme zamanı, yanma sıcaklığı, yakıt kalitesi, yağ kalitesi ve tüketimi önemli faktörlerdir. Hava fazlalık katsayısının 1,3'den küçük

olduğu tam yük ve aşırı yük durumunda PM emisyonu artmaktadır. Bu durumda motor parçaları (segmanlar, piston ve supaplar gibi) üzerinde partikül maddeler birikmekte ve parçaların kullanım ömürleri kısalmaktadır [18,19].

PM emisyonları insanlarda astım, akciğer kanseri, kalp ve damar rahatsızlıklarına neden olduğu gibi suların, toprağın ve havanın kirlenmesine de neden olmaktadır [20,21]. Bu etkileri nedeniyle Avrupa Birliği tarafından alınan karara göre şehirlerde her metreküp havada bulunmasına izin verilen partiküllerin miktarı 50 mikrogram olarak belirlenmiştir [17].

2.1.4. Azot Oksitler (NO_x)

Dizel motorlu araçlarda havanın yüksek oranlarda sıkıştırılması sonrasında yakıt püskürtülmekte ve yanma işlemi kendiliğinden gerçekleşmektedir. Yanma esnasında sıcaklık 1600 °C'nin üzerine çıktığında havanın büyük bir kısmını oluşturan azot gazı ile oksijen reaksiyona girmekte ve NO_x emisyonları oluşmaktadır.

NO_x emisyonunun büyük bir kısmı yanma prosesinin başlarında piston üst ölü nokta civarında iken oluşmaktadır. Çünkü bu koşullarda maksimum yanma sıcaklığına ulaşılmaktadır [6,17]. NO_x emisyonu oluşum oranını etkileyen faktörler silindir içi maksimum yanma sıcaklığı, sıcaklığın süresi, yakıt içeriği ve oksijen miktarıdır [22].

NO_x emisyonlarının büyük bir kısmı NO ve NO₂'den oluşmaktadır. NO renksiz ve kokusuz bir gaz iken NO₂ kırmızımsı kahverengidir ve keskin bir kokusu vardır. NO_x emisyonu motor çıkışında yaklaşık olarak %80-85 oranında NO iken atmosfere salındığında havadaki oksijen ile reaksiyona girmekte ve NO₂'ye dönüşmektedir [7].

NO_x oluşum reaksiyonları Genişletilmiş Zeldovich mekanizmasıyla gösterilmektedir. Aşağıda gösterilen mekanizmada öncelikle yakıtın yanması sırasında sıcaklığın yükselmesi nedeniyle O₂ molekülü ayrışmakta ve oluşan atomik oksijen tarafından NO oluşum reaksiyonu başlatılmaktadır [16].



Düşük sıcaklıklarda hidroperoksit (HO₂) radikalleri meydana gelmekte ve bu radikaller NO₂ oluşumuna neden olmaktadır. Fakat yüksek sıcaklıklarda NO₂, aktif H ve O radikalleriyle reaksiyona girerek parçalanmaktadır [16].



NO_x emisyonlarını oluşturan NO ve NO₂ insan sağlığı açısından zararlıdır. NO'nun kandaki hemoglobin ile reaksiyona girmesiyle oluşan meta-hemoglobinin yüksek değerlere ulaşması ölümler

sonuçlanmaktadır. NO₂, NO'ya göre beş kat daha fazla toksik etkiye sahiptir ve yüksek miktarlarda maruz kalınması durumunda insanların ölümüne sebep olmaktadır. Azot oksitlerin atmosferde su ile reaksiyona girmesi sonucu nitrik asit ve asit yağmurları, yanmış hidrokarbonlarla reaksiyona girmesi sonucu ise ozon ve sis oluşmaktadır. NO_x içme suyunda nitratların artışına, buna bağlı olarak da bebeklerin beyin gelişimine zarar vererek ölümüne neden olan Mavi Bebek Sendromuna yol açmaktadır. NO_x'in sulardaki miktarının artışı yosunların hızla artmasına ve oksijenin azalmasına neden olmaktadır. Sulardaki oksijenin azalması ise balık ve suda yaşayan diğer hayvanların ölümüne sebep olarak ekosistemin dengesini bozmaktadır [7,11,23].

2.2. Dizel Motorlu Taşıtlarda Kullanılan Emisyon Kontrol Teknikleri

Motorlu araçlardan salınan kirletici emisyonlar insanlara, hayvanlara ve bitkilere zarar verdiği gibi insan yapısı binalara ve diğer teçhizatlara da zarar verebilmektedir. Bu nedenle motorlu taşıtların sebep olduğu çevresel kirlenmeyi azaltmak için dünyada çeşitli kuruluşlar tarafından belirlenen ve uyulması zorunlu olan egzoz emisyon standartları bulunmaktadır. Ülkemizde Avrupa Birliği taşıt egzoz emisyon standartları uygulanmaktadır.

Tablo 2.1. Dizel Motorlu Ağır Vasıtalar için Avrupa Birliği Emisyon Standartları [24].

	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	PM (g/kWh)
Euro I	4,5	1,1	8,0	0,61
Euro II	4	1,1	7,0	0,15
Euro III	2,1	0,66	5,0	0,13
Euro IV	1,5	0,46	3,5	0,02
Euro V	1,5	0,46	2,0	0,02
Euro VI	1,5	0,13	0,4	0,01

Tablo 2.2. Dizel Motorlu Hafif Araçlar için Avrupa Birliği Emisyon Standartları [24].

	CO (g/kWh)	HC+NO _x (g/kWh)	NO _x (g/kWh)	PM (g/kWh)
Euro I	3,16	1,13	-	0,18
Euro II	1	0,7	-	0,08
Euro III	0,64	0,56	0,50	0,05
Euro IV	0,50	0,30	0,25	0,025
Euro V	0,5	0,230	0,180	0,005
Euro VI	0,5	0,170	0,080	0,005

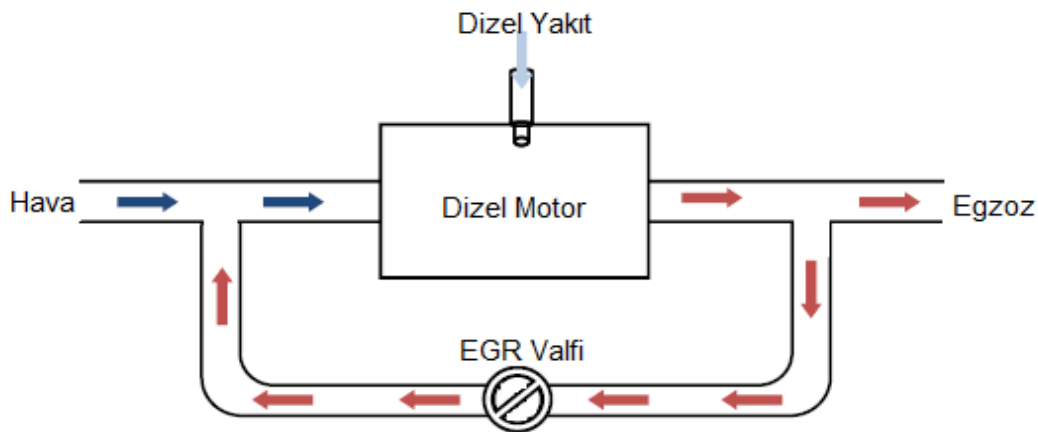
Tablo 1 ve Tablo 2’de sırasıyla dizel motorlu ağır vasıtalar ve hafif araçlar için uygulanan standartlar örnek olarak verilmiştir. Ağır vasıtalar için uygulanan standartlarda Euro I ile Euro VI karşılaştırıldığında CO, HC, NO_x ve PM emisyonları sırasıyla %66,67, %88,18, %95 ve %98,36 oranlarında azaltılmıştır. Hafif araçlar için ise uygulanan standartlar ile CO, HC+NO_x, NO_x ve PM emisyonları sırasıyla %84,18, %84,96, %84 ve %97,22 oranlarında azaltılmıştır.

Taşıtlarla ilgili standartlar ancak motor sonrası emisyon kontrol sistemleri sayesinde sağlanabilmektedir. Bu sistemler ile taşıt egzoz sistemine kirletici gazları azaltan bir mikro kimya fabrikası kurulmaktadır. Sistem dizel motora sahip taşıtlarda genelde Dizel Oksidasyon Katalizörü (DOC), Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) ve Dizel Partikül Filtresi (DPF)’den oluşur. DOC sistemi HC ve CO emisyonlarını, SCR sistemi NO_x emisyonlarını, DPF sistemi ise partikül emisyonlarını azaltmak için tasarlanmış sistemlerdir [25,26,27].

2.2.1. Egzoz Gaz Resirkülasyonu (EGR)

EGR içten yanmalı motorlarda NO_x emisyonlarını azaltma tekniğidir ve dizel motorlu araçlarda uzun zamandır kullanılmaktadır [7].

EGR sistemi egzoz gazlarının bir kısmının soğutulduktan sonra tekrar yanma odasına gönderilmesiyle uygulanmaktadır. EGR, karışım içerisindeki oksijen konsantrasyonunu azaltarak karışımın fakirleşmesini ve silindir gazlarının ısı kapasitesini yükselterek maksimum gaz sıcaklığının düşürülmesini sağlamaktadır. Böylece NO_x emisyonlarında %50’nin üzerinde azalma elde edilebilmektedir. Ancak zorunluluk arz eden standartların sağlanabilmesi sadece EGR kullanımı ile mümkün olmamaktadır [28].



Şekil 2.2. EGR'nin şematik olarak gösterimi [7].

EGR’de NO_x azalması çoğunlukla seyreltme etkisiyle (oksijen kütle konsantrasyonunda azalma) gerçekleşmektedir. Kimyasal ve termal etkinin (CO₂ ve H₂O ayrışması gibi endotermik

reaksiyonlar sırasında tüketilen ısı) NO_x azalmasına katkısı daha azdır. EGR'nin seyreltme, kimyasal ve termal etkisi Tablo 2.3'de görülmektedir [16].

Tablo 2.3. NO_x ve PM emisyonlarına EGR'nin etkisi [16]

EGR Etkisi	Tekrardan yanma odasına gönderilen gazların türleri	Yanma odasına gönderilen gazların durumu ve etkileri	NO_x 'e etkisi	PM'e etkisi
Seyreltme	O_2	Oksijen konsantrasyonunda azalma	%80-90 azalma	%80-90 artma
Kimyasal	CO_2	Termal ayrışma ve onun ürünlerinin yanmaya katılması	%5-10 azalma ^{*1}	%5-10 azalma ^{*1}
	H_2O			%5-10 artma ^{*1}
Termal	CO_2	O_2 ve N_2 'den daha yüksek özgül ısı kapasitesi	%5'den daha az azalma ^{*1}	Çok düşük
	H_2O			
Giriş Sıcaklığı ^{*2} (Sıcak EGR)	--	Yüksek giriş sıcaklığı ve düşük volümetrik verim	Artma ^{*3}	Artma ^{*3}

1*-Motor çalışma moduna bağlı olarak, 2*-Sabit kütleli dolgu debisi ve kompozisyonunda, 3*- Dolgu giriş sıcaklığı ile orantılı

Seyreltme Etkisi: Egzoz gazlarının bir kısmının tekrar yanma odasına gönderilmesiyle egzoz gazının seyreltilmesidir. Bu işlem sonucunda oksijen konsantrasyonu azalmaktadır [7].

Termal Etki: Egzoz gazı çoğunlukla havadan daha yüksek özgül ısı kapasitelerine sahip olan H_2O ve CO_2 'den oluştuğu için, silindir gazlarının özgül ısı kapasitesi daha yüksektir. Ayrıca sıcak EGR kullanılması durumunda giriş dolgu sıcaklığında bir artış olur, bu durum motorun hacimsel verimliliğini azaltır [7].

Kimyasal Etki: Yanma işlemi sırasında kimyasal reaksiyonlara aktif olarak katılan veya ayrışan seyreltici EGR gazlarını içerir. CO_2 ve H_2O ayrışması gibi endotermik reaksiyonlar yoluyla ısının tüketilmesinin etkisiyle silindir içi maksimum sıcaklığında düşüş meydana gelir [7].

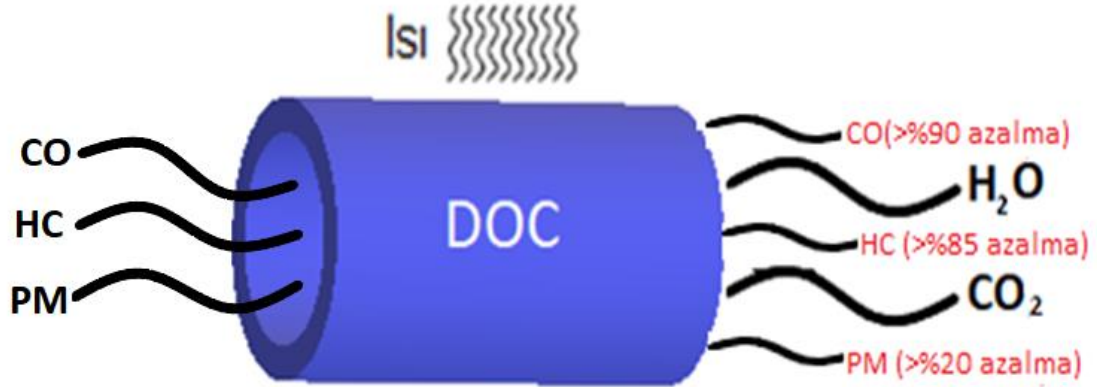
EGR kullanımı ile hava fazlalık katsayısının azalması nedeniyle is ve partikül madde emisyonlarında artış meydana gelmektedir. Silindir içindeki oksijen miktarının azalması HC ve CO emisyonlarının artmasına neden olmaktadır. EGR sistemi yakıt ekonomisi ve motor gücü açısından da olumsuz etkilere sahiptir. EGR'de bulunan yoğunlaşmış su ve sülfirik asit korozyona yol açmaktadır. EGR'nin ağır hizmet araçlarında kullanımı motorların ömürlerini olumsuz olarak etkilemektedir [29].

2.2.2. Dizel Oksidasyon Katalizörü (DOC)

Dizel oksidasyon katalizörü dizel motorlu araçlardan kaynaklanan CO, HC ve PM gibi kirletici emisyonların kontrol edilmesi amacıyla kullanılan eski yöntemlerden biridir. DOC'da üç ana reaksiyon gerçekleşmektedir [16].



Yukarıda verilen 12 ve 13. reaksiyonlarda CO ve HC'lar okside olarak CO₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir. DOC'da meydana gelen bir diğer reaksiyon ise 14 nolu reaksiyonda görüldüğü gibi NO'nun NO₂'ye okside olmasıdır. Bu reaksiyon sonucunda NO₂ konsantrasyonu artmaktadır. NO₂ konsantrasyonunun artması DPF'nin pasif rejenerasyonunu ve SCR verimini olumlu yönde etkilemektedir [16,30].



Şekil 2.3. Dizel oksidasyon katalizörü

CO ve HC'ların oksidasyonu ekzotermik reaksiyonlardır. Bu nedenle ısı açığa çıkmakta ve egzoz gaz sıcaklığı artmaktadır. Egzoz gaz sıcaklığındaki artış DPF rejenerasyonuna katkı sağlamaktadır [30].

DOC, PM emisyonlarını motorun çalışma durumuna bağlı olarak %25-50 oranında azaltabilmektedir. Bu oran egzoz gazının sıcaklığı ve bileşimi, partikül maddenin yapı ve boyutuna bağlıdır. Bununla birlikte, partiküllerin sayısında değişim olmaz ve ultra-ince partiküllerin etkisini azaltmaz [7,31].



Şekil 2.4. Farklı yapı ve şekildeki dizel oksidasyon katalizörleri [32,33,34]

Dizel oksidasyon katalizörlerinde genellikle boyuna akışlı, petek şeklindeki ana yapı (metal veya seramik) platin ve/veya paladyum gibi oksitleyici bir katalizörle kaplanmıştır.

Platin değerli bir metaldir ve dizel oksidasyon katalizörü sistemi için en aktif metaldir. Yüksek maliyetli olması ve doğada az miktarda bulunması nedeniyle platinin sinterlenme oranının düşürülerek dayanımının artırılması araştırılmaktadır. Sistemin 800 °C'ye kadar ısıtılması durumunda platinin buharlaşabilen oksitlerinin oluşumu platin katalizörlerinin bozulmasına neden olmaktadır. Platin katalizörlerinin dayanımını arttırmak için paladyum gibi ikinci bir metal kullanılabilir. Paladyum oksitleri NO'nun oksidasyonunu sağlaması açısından platine göre daha aktiftir. Paladyum oksitlenme durumunda çok düşük buhar basıncına sahiptir. 800 °C'de havada ısıtıldığında paladyum katalizörlerinin çok az miktarının sinterlendiği görülmüştür [35].

DOC'lar kükürt direcine sahip katalizörlerdir. 500 ppm'e kadar kükürt içeren yakıtlarla dahi kullanılabilir. Ancak bu durumda katalizörün verimi azalır. Yakıttaki kükürt içeriği ne kadar düşük olursa, oksidasyon katalizörü ile PM'nin ve toksik HC'ların kontrolü daha iyi sağlanır [36].

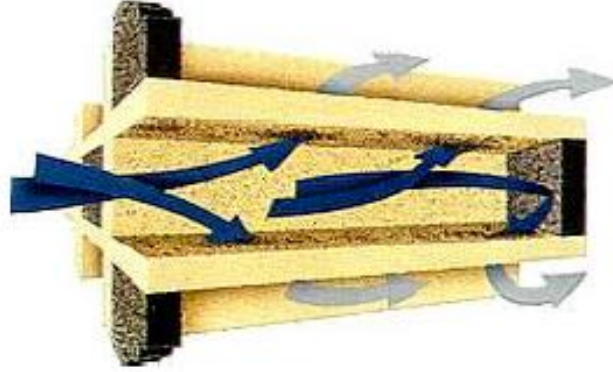
2.2.3 Dizel Partikül Filtresi (DPF)

Dizel partikül filtresi (DPF) Avrupa Standartları kapsamında Euro-4 ve sonrası çıkan normlarla uyulması zorunlu hale gelen emisyon kriterlerinin sağlanması için üretici firmalarca dizel motorlu araçlara monte edilen filtrasyon sistemidir. DPF dizel araçların egzoz sisteminde oluşan partikül madde emisyonlarının azaltılması amacıyla kullanılmaktadır.

Dizel partikül filtreleri genellikle kordiyerit ($2MgO-2Al_2O_3-5SiO_2$), silikon karpit (SiC) veya alüminyum titanat'dan (Al_2TiO_5) yapılmaktadır. Bunlar birbirine paralel kare şeklindeki kanallardan oluşmakta ve inç karedeki kanal sayısı 100-300 adet arasında değişmektedir. Kanal duvar kalınlıkları ise 300 ile 400µm arasındadır [16,30].

DPF'ler duvar akışlı veya kısmi akışlı yapıda olabilmektedir. Kısmi akışlı filtreler kanal sonları kapalı olmayan, filtreleme verimi %50-85 oranında olan metal filtrelerdir. Bu filtreler alüminyum titanat'tan yapılmaktadır. Dizel partikül filtreleri arasında yaygın olarak monolit yapı olan duvar akışlı (Wall-flow) filtreler kullanılmaktadır. Bu filtreler kordiyerit veya silikon karpitten yapılmıştır ve

gözenekli duvar boyunca egzoz gazının akışı için sonları tıkanmış kanallar içermektedir. Bu filtrelerin filtrasyon verimliliği son derece yüksektir ve %95-98 oranında filtrasyon yapabilmektedirler [7,16].



Şekil 2.5. Duvar akışlı partikül filtrenin şekli [7].

Egzoz gazı dizel partikül filtre malzemesinin gözeneklerinden geçerken katı ve sıvı partikül maddeler filtrede toplanmaktadır. Filtrede biriken partikül emisyon miktarı belli bir miktara ulaştığında egzoz geri basıncı artmaktadır. Bu durum filtre üzerinde gerilim oluşturmakta, yakıt tüketimini arttırmakta ve motor parçalarının zarar görmesine neden olmaktadır. Bu sebeple biriken partikül maddenin uzaklaştırılması gerekmektedir [16]. Partikül maddelerin DPF'den uzaklaştırılması işlemi rejenerasyon olarak ifade edilmektedir. Pasif ve aktif olmak üzere iki tip rejenerasyon vardır.

Pasif rejenerasyonda katalitik etkiye sahip demir ve seryum gibi yakıt katkı maddeleri kullanılarak partikül maddelerin alevlenme sıcaklığı egzoz gaz sıcaklığına düşürülür ve katalitik reaksiyonla yakma işlemi gerçekleştirilir. Sürekli rejenerasyon ve katalitik sürekli rejenerasyon yöntemleri pasif rejenerasyon yöntemleridir [37].

Sürekli Rejenerasyonlar (CRT): Bu sistemde duvar akışlı filtrenin yanında dizel oksidasyon katalizörü kullanılmaktadır. Dizel oksidasyon katalizörü NO emisyonlarının bir kısmını NO₂'ye dönüştürür (15 nolu reaksiyon). NO₂ daha sonra filtrede biriken PM ile reaksiyona girerek CO₂ ve NO oluşumuna neden olur (16 nolu reaksiyon) [7].



CRT sisteminin performansı egzoz gaz sıcaklığına, yakıttaki sülfür miktarına ve NO_x/PM oranına bağlıdır [37].

Katalitik Sürekli Rejenerasyonlar (CCRT): Bu sistem CRT'nin katalizörle kaplanmasıyla oluşan sistemdir ve meydana gelen reaksiyonlar aynıdır. CCRT sistemi, CRT sistemi için NO_x/PM oranının yetersiz olduğu durumlarda ve daha düşük egzoz gaz sıcaklıklarında kullanılmaktadır [7].

NO_x miktarı ve egzoz gaz sıcaklığının pasif rejenerasyonun devam edebilmesi için yeterli olmadığı durumlarda aktif rejenerasyon kullanılmaktadır. Düşük yük ve düşük devir koşullarında çalışan dizel motorlarının egzoz gaz sıcaklığı 200-300 °C civarındadır. Aktif rejenerasyonda oksijen ile filtrede biriken partikül maddelerin oksidasyonunun gerçekleştirilmesi için sıcaklığın 550-600 °C'ye

arttırılması gerekmektedir. Bunun için ya ısıtıcı kullanılmakta veya ilave yakıt enjeksiyonu yapılmaktadır. Partikül oksidasyonu için gerekli olan yüksek sıcaklıklar DPF'nin zarar görmesine neden olmakta, sistemi karmaşık ve güvensiz hale getirmektedir [16].

2.2.4 Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)

Seçici katalitik indirgeme sistemi dizel motorlu taşıtlarda NO_x standartlarının sağlanabilmesi amacıyla kullanılan ve indirgeyicinin egzoz gazına ilave edilmesi sonucu katalizör yardımıyla azot oksitlerin (NO_x), azot (N₂) ve suya (H₂O) dönüşmesini sağlayan sistemdir [9]. Dizel motorlu araçlarda SCR kullanımı ile %90'nın üzerinde NO_x indirgenmesi sağlanabilmektedir [38,39].

SCR sisteminde indirgeyici olarak çoğunlukla amonyak veya sulu üre çözeltisi kullanılmaktadır. Amonyak kullanımı insan ve hayvan sağlığı açısından tehlikelidir. Yüksek konsantrasyonda temas edilmesi durumunda cilt, göz ve solunum sisteminde tahrişe yol açar. Amonyak oda sıcaklığında gaz halindedir ve kolayca alevlenebilir. Ayrıca motor parçalarını aşındırıcı etkiye sahiptir. Amonyakın yüksek buhar basıncına sahip olması nedeniyle depolanması ve araca monte edilerek güvenli bir şekilde taşınabilmesi zordur. Bu nedenle çoğunlukla SCR sisteminde indirgeyici olarak amonyak yerine sulu üre çözeltisi (adBlue) kullanılmaktadır [7,8,9].

Sulu üre çözeltisi %32,5 üre ve %67,5 su karışımından oluşmaktadır. Sulu üre çözeltisinin egzoz gazına enjekte edilmesi sonucu ısıl çözünme gerçekleşir ve üredeki su buharlaşır [7,9]. Katı üre 133 °C'de erimeye başlar ve ısı etkisiyle ayrışma gerçekleşir. Böylece, amonyak ve izosiyanik asit oluşur.



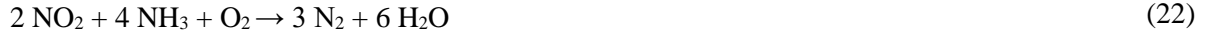
SCR katalizörü varlığında yaklaşık 400 °C'deki sıcaklıklarda izosiyanik asidin hidrolizi kolaylaşmaktadır. Gaz formunda kararlı olan izosiyanik asit 18 nolu reaksiyonda görüldüğü gibi hidroliz olarak amonyak ve karbondioksit dönüşür [7,9].



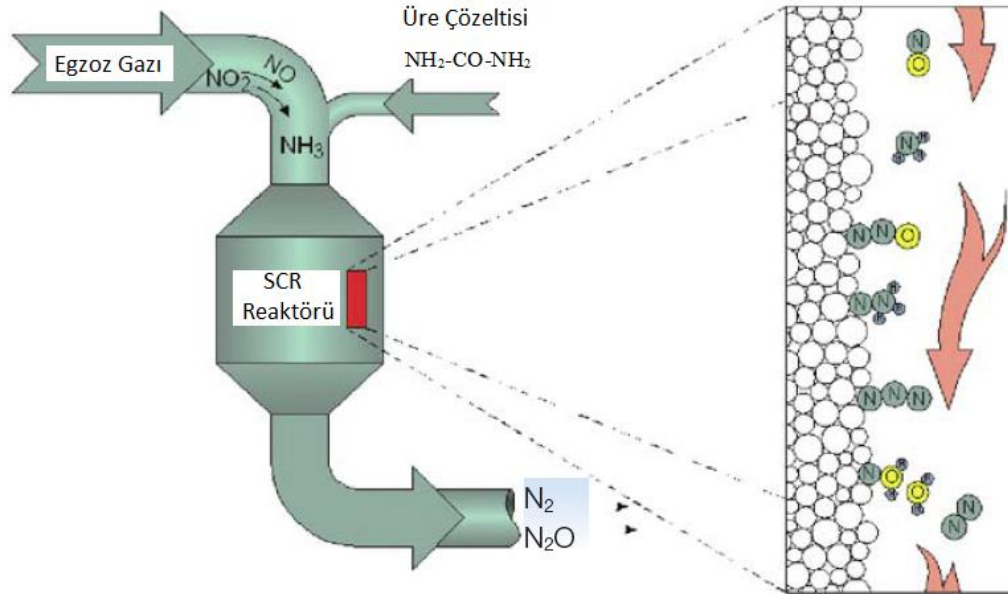
Reaksiyon 17 ve 18'de görüldüğü gibi 1 mol üreden 2 mol amonyak oluşmaktadır. Ürenin moleküler ağırlığı 60 g/mol, amonyakın ise 17 g/mol'dür. Sonuç olarak 1,76 gram üreden 1 gram amonyak oluşmaktadır [40].

SCR sisteminde amonyak NO, NO₂ ve oksijen ile reaksiyona girmektedir. Bu reaksiyonlar ortamda oksijen bulunması durumunda meydana gelmektedir. Oksijen redoks tepkimesi sırasında elektron vermekte ve böylece NO-NH₃ reaksiyonunun oranını arttırmaktadır [4].





19. reaksiyon NO, O₂ ve NH₃ arasında meydana gelmektedir. Bir emisyon kontrol sisteminde DPF yada NO'ü NO₂'e dönüştüren başka bir katalizör yok ise büyük çoğunlukla bu reaksiyon gerçekleşir. Çünkü motor çıkışında egzoz gazı içerisinde yaklaşık %90 NO ve %10 NO₂ vardır. 20. ve 21. reaksiyonlarda oksijen kullanımı yoktur ve diğer reaksiyonlara göre çok daha yavaştır. Dizel motorlarda fakir karışım yanma söz konusu olduğu için bu reaksiyonun gerçekleşme oranı oldukça düşüktür. 22. reaksiyonun hızı da düşüktür ve NO₂ oranı %50'yi geçmesi durumunda katalizör verimi azalır. 23. reaksiyonun gerçekleşebilmesi için ortamda NO ile NO₂ bulunması gerekmektedir. 23. reaksiyon diğer reaksiyonlardan çok daha hızlıdır ve daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Söz konusu beş reaksiyon değerlendirildiğinde, egzoz gazı içerisinde NO/NO₂ oranı 1 olması durumunda SCR sisteminde daha yüksek dönüşüm verimi elde edilebilmektedir [35,40,41].



Şekil 2.6. SCR sistemi [19]

SCR sisteminde indirgeyici olarak NH₃ kullanılması ile %70-98 oranında NO_x dönüşümü elde edilebilmektedir [4]. Yüksek verimin elde edilebilmesi için egzoz gazına ilave edilen üre çözeltisinin oranının kontrol edilmesi ve değişen çalışma koşullarına uygun olarak ayarlanması gerekmektedir. Üre çözeltisi miktarının yetersiz olması durumunda indirgenen NO_x miktarı azalmaktadır. Fazla miktarda kullanılması durumunda ise dışarıya sistemden amonyak salınımı olmaktadır [40].

Egzoz gazında NO₂ miktarının %50'nin üzerine çıkması durumunda SCR sisteminde amonyak ile NO₂ reaksiyona girmekte ve bunun sonucunda sera gazının yaklaşık %2'sini oluşturan N₂O oluşabilmektedir (24 ve 25 nolu reaksiyon). 450 °C'deki sıcaklıklarda amonyakla oksijenin reaksiyona girmesi de N₂O oluşumuna neden olmaktadır (26 nolu reaksiyon) [40].



Dizel egzoz gazında oksijenin fazla miktarda bulunması durumunda istenmeyen reaksiyonlar meydana gelmekte ve sonuç olarak su, nitrojen ve NO oluşabilmektedir. Bu durum 27 ve 28 nolu reaksiyonda verilmiştir.



200 °C'nin altındaki sıcaklıklarda ise amonyum nitrat ve amonyum sülfatlar oluşmaktadır (29, 30 ve 31 nolu reaksiyon). Amonyum nitrat ve amonyum sülfatların katalizörün üzerinde birikmesi katalizörün deaktivasyonuna neden olmaktadır [40].

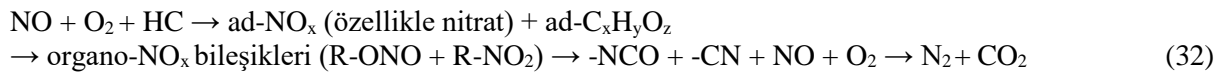


Sulu üre çözeltisi -11 °C sıcaklıkta donduğu için soğuk hava koşullarının olduğu kış aylarında kullanımı uygun değildir. Soğuk hava koşullarında amonyak kaynağı olarak amonyum format (HCO_2NH_4) kullanılmaktadır. Amonyum formatın %40'lık sulu çözeltisi -35 °C'de donmaktadır. Fakat bu çözeltinin NH_3 içeriği ürenin içeriğinden daha azdır [4].

2.2.4.1 SCR Sisteminde İndirgeyici Olarak Hidrokarbon ve Oksijenli Hidrokarbonların Kullanımı

Ağır hizmet tipi araçların SCR sisteminde amonyak kaynağı olarak kullanılan sulu üre çözeltisi araca monte edilen harici bir tankta depolanmaktadır. Bu tankın hafif hizmet tipi araçlarda kullanımı oldukça zordur. Ayrıca sulu üre çözeltisinin kullanımı için kompleks ve pahalı enjeksiyon sisteminin gerekmesi dezavantajlara neden olmaktadır. Depo ile ilgili olumsuzluklar araç yakıtının hidrokarbon indirgeyici olarak kullanılmasıyla bertaraf edilebilmektedir. NO_x 'in SCR sistemlerinde hidrokarbonlar kullanılarak indirgenmesi 1990 yılından bu yana araştırma konusu olmuştur.

HC-SCR sisteminde katalizörlerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarda öncelikle NO okside olarak NO_x 'e dönüşür ve HC'ların kısmi oksidasyonu gerçekleşir (32 nolu reaksiyon). Kısmen oksitlenmiş ara ürünlerin yapıları, HC-SCR'de kullanılan indirgeyicilere göre değişiklik gösterir ve bu ara ürünler NO_x azalması için oldukça farklı etkilere sahiptir [4,42,43].



HC-SCR sisteminin verimi uygun katalitik materyaller, uygun indirgeyici, uygun HC/NO_x oranı, sıcaklık aralığı vb. parametreler kullanılarak optimize edilebilir [4].

NO_x indirgenmesi için HC/NO_x oranı önemli bir parametredir. Genellikle, NO_x konsantrasyonuna (ppm-NO_x) göre iki ila dört kat fazla hidrokarbon (ppm-HC) kullanımı ile %80 NO_x dönüşümü elde edilebilmektedir [4].

HC-SCR'de NO_x dönüşüm oranı indirgeyicinin C-H veya C-C bağlarının yapısına, π elektronlarının erişilebilirliğine, moleküllerin konumuna vb. bağlıdır [23]. HC ve oksijenli HC indirgeyicilerin birçoğunda en etkili katalizör Ag/Al₂O₃ katalizörüdür [56,101,102].

Genel olarak, NO_x indirgeme aktivitesi hidrokarbonların karbon sayısındaki artışla artmaktadır. HC-SCR sisteminde Ag-Al₂O₃ katalizörünün NO'yu N₂'ye indirgeme aktivitesine alkanların etkisiyle ilgili yapılan araştırmalarda en iyi aktivite n-oktan kullanımıyla, en düşük aktivite metan ve etan kullanımıyla elde edilmiştir [44].

En düşük NO_x indirgeme aktivitesine sahip alkanlardan biri olan metanın reaktifliğinin çok az olması sebebiyle SCR katalizörü hazırlamak zordur. Metanın SCR sisteminde indirgeyici olarak kullanılması sonucu aşağıdaki reaksiyonların meydana geldiği düşünülmektedir [45].



Farklı C-C bağ tipine sahip etan (H₃C-CH₃), etilen (H₂C=CH₂) ve asetilenin (HC≡CH) indirgeyici olarak kullanılması durumunda Ag-Al₂O₃ katalizörlerinin NO'yu indirgeme verimi karşılaştırıldığında en iyi verim asetilen ile elde edilmiştir. Bu durum asetilenin C-H bağının daha yüksek polariteye sahip olması dolayısıyla katalizörün yüzeyinde asetilenin aktivasyonunun kolaylaşmasından kaynaklanmaktadır [44].

Eşit sayıda karbon atomu içeren hidrokarbonların SCR aktivite sırası i-parafinler (alkanlar) < aromatikler < n-parafinler < olefinler (alkenler) ≈ alkoller şeklindedir. Oksijenli hidrokarbonların kullanımıyla alkanlardan daha yüksek NO_x dönüşümü elde edilmektedir. Çünkü yüzey enolik türleri sadece oksijenli hidrokarbonların kısmi oksidasyonundan oluşmaktadır. Ag/Al₂O₃ katalizöründe enolik türler ile NO + O₂ oldukça aktiftir ve NO_x'in indirgenmesinde ana ara ürün olan izosiyanat oluşumuna yol açmaktadır. HC-SCR için asetat, nitrometan ve izosiyanat gibi ara ürünler önemlidir [8].

İndirgeyici olarak kullanılan alkollerde bütanolden (C4) daha uzun ve etanolden (C2) daha kısa zincir uzunlukları, katalizör verimini olumsuz yönde etkilemektedir [48]. Etanol, aseton ve propanol gibi oksijenli hidrokarbonlar ile %10 su buharı varlığında bile, 250-400 °C'de %80'in üzerinde NO_x dönüşümleri elde edilmektedir. Ag/Al₂O₃ katalizöründe 350 °C'de NO dönüşümü verimi 2-propanol > aseton > etanol > 1-propanol >> metanol şeklindedir [8].

Tablo 2.4'de Ag/Al₂O₃/kordiyerit katalizörünün içeriğinin %NO dönüşümüne etkisi görülmektedir. Bütanol kullanımında, %18 alümina bulunan katalizörde yüksek oranda NO

dönüşümünün elde edilmesi katalizörün gümüş oranına bağlıdır. Bütanol ile NO indirgenmesinde, Ag/%45Al₂O₃/kordiyerit katalizörüyle yüksek NO dönüşümlerinin elde edildiği sıcaklık aralığı gümüş içeriğinden etkilenmez. Gümüş oranının %1'e yükseltilmesi durumunda yüksek NO dönüşümü 260 °C'de elde edilir [44].

Etanol kullanımında %0,1-0,3 oranında gümüş içeren katalizörlerin aktivitesi yüksektir. Gümüş içeriğinde ağırlıkça %1'lik bir artış olması durumunda yüksek NO dönüşümleri elde edilen sıcaklık aralığı daralmaktadır. %0,3Ag/%48Al₂O₃ katalizörü kullanımında 320-440 °C sıcaklık aralığında %100'e yakın NO dönüşümü sağlanırken %1Ag/%48Al₂O₃ kullanımıyla bu sıcaklık aralığı 300-330 °C'e daralır. Katalizörde gümüş içeriğinin %4'ten daha yüksek olması durumunda katalizör yüzeyinde metalik nanopartiküller oluşmaktadır. Metalik nanopartiküller indirgeyicinin oksijen ile oksidasyonunu kolaylaştırır ve NO indirgenmesini azaltır [44].

Tablo 2.4. Etanol ve bütanol tarafından NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde kordiyeritte kullanılan gümüş alümina kompozisyonlarının katalitik aktivitesi (500 ppm NO, 2000 ppm C₁, helyumda % 10 O₂, 30000 h⁻¹) [44].

Aktif faz kompozisyonları	%NO dönüşümü/Dönüşüm için gerekli sıcaklık aralığı °C	
	Etanol	Bütanol
%0,3 Ag/% 18 Al ₂ O ₃	80/310-330	62/300-330
%0,3 Ag/% 37 Al ₂ O ₃	99/330-390	97/290-360
%0,3 Ag/% 45 Al ₂ O ₃	99/280-430	98/330-380
%0,6 Ag/% 45 Al ₂ O ₃	98/260-400	99/290-330
% 1,0 Ag/% 45 Al ₂ O ₃	98/260-370	99/260-300
% 1,5 Ag/% 45 Al ₂ O ₃	80/230-260	80/250-260

Tablo 2.5. Propan ve Oktan tarafından NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde kordiyeritte kullanılan gümüş alümina kompozisyonlarının katalitik aktivitesi (500 ppm NO, 2000 ppm C₁, % 10 O₂, helyumda % 2 H₂O, 48000 h⁻¹) [44]

Aktif faz kompozisyonları	%NO dönüşümü/En yüksek dönüşümün elde edildiği sıcaklık aralığı °C	
	Propan	Oktan
%0,3 Ag/% 37 Al ₂ O ₃	54/485-505	54/400-430
%0,1 Ag/% 46 Al ₂ O ₃	68/520-535	50/400-420
%0,3 Ag/% 46 Al ₂ O ₃	68/485-505	60/350-385
%0,5 Ag/% 46 Al ₂ O ₃	57/455-500	66/350-370
% 1,0 Ag/% 46 Al ₂ O ₃	30/480-505	44/350-370

Tablo 2.5’de propan ve oktan kullanımıyla farklı içeriklere sahip Ag/Al₂O₃/kordiyerit katalizörlerinin NO indirgeme aktivitesi görülmektedir. Propan kullanımında Ag/%46Al₂O₃/kordiyerit katalizörlerinde gümüş konsantrasyonunun %0,1 ve %0,3 olması durumunda NO indirgenmesi maksimuma (%68) ulaşır. Gümüş içeriği % 0,5 olursa NO dönüşümü %57’ye düşer. Gümüş oranı %1’e çıkarılırsa NO indirgenmesi %30 oranında gerçekleşir. Oktan kullanımında Ag/%46Al₂O₃/kordiyerit katalizöründe gümüş içeriğinin %0,5 olması durumunda maksimum NO dönüşümü elde edilir [44].

2.2.4.2 SCR Sisteminde Kullanılan Katalizörler

SCR sisteminde katalizör yapıların kullanılmaması durumunda amonyak ile NO_x indirgenmesi 800-900 °C’de meydana gelmektedir. 900 °C’nin üzerindeki sıcaklıklarda amonyak okside olmaktadır. Katalizör yapıların kullanılması durumunda ise amonyak ile NO_x arasındaki indirgenme reaksiyonları 150-550 °C arasındaki sıcaklıklarda meydana gelmektedir [40]. Bu nedenle SCR sisteminde katalizör kullanımı önem arz etmektedir.

SCR sisteminde destek tabaka içeren ve destek tabaka içermeyen katalizörler olmak üzere iki tip katalizör kullanılmaktadır. İki tip katalizörden aynı oranda NO_x dönüşümünün elde edilebilmesi ancak destek içermeyen katalizörlerin destek içeren katalizörlerden daha büyük olması durumunda gerçekleşmektedir. Bu durum katalizörlerin araca monte edilmesini zorlaştırmaktadır. Dolayısıyla SCR sisteminde genellikle destek tabaka içeren katalizörler kullanılmaktadır [40].

Destek tabaka içeren katalizörler alt tabaka, gözenekli oksit destek tabaka ve katalitik materyal olmak üzere üç tabakadan meydana gelmektedir. Alt tabaka balpeteği şeklinde olup seramik veya metalden yapılmaktadır. Seramik tabakalar düşük termal genleşme katsayısına sahip olmasından dolayı kordiyeritten, metal alt tabakalar ise balpeteği biçiminde ince metal levhalardan oluşmaktadır. Gözenekli oksit tabaka olarak genellikle zeolit, TiO₂, Al₂O₃, SiO₂ kullanılmaktadır. Gözenekli oksit destek tabakada yüzey alanı arttıkça verim artmaktadır. Üçüncü tabakada ise katalitik materyaller bulunmaktadır. Ana yapı üzerinde kullanılan katalitik materyaller Cu, Au, Ag, Pt, Pd, V, Mn, Cr, Co, Ni, Mo, W’dir [40,47].

TiO₂’in katalitik materyallerle kaplanması ile elde edilen katalizörler SCR sisteminde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂ yüzeyinde SO₂’nin zararlı etkisi çok düşüktür. 700 °C üzerindeki sıcaklıklarda TiO₂ anataz formundan rutil formuna dönüşür. Anataz ve rutil TiO₂’nin farklı mineral formlarıdır ve rutil formu daha düşük yüzey alanına sahiptir. Bu nedenle katalitik aktivitesi anataz formundan daha düşüktür [40].

SCR sistem katalizörlerinde ana yapı olarak kullanılan zeolit gözenekli bir yapıya sahiptir. Bakır, demir ve diğer geçiş metalleri zeolit katalizöründe kullanılan katalitik materyallerdir. İyon değişimli zeolitler fazla oksijen varlığında hidrokarbonlar tarafından NO_x indirgenmesi açısından yüksek performans gösterirler. Zeolit katalizörler vanadyum ve platin içeren katalizörlerden daha geniş sıcaklık aralığında (300-450 °C) aktiftirler. Ayrıca katalizörün deaktivasyonuna neden olan sülfür

zehirlenmesine karşı dayanıklıdırlar. Fakat hidrotermal durumlarda kararsızlık gösterirler. Bu durumda aktif katalitik bölgeleri su tarafından işgal edilir ve katalizör aktifliğini kaybeder [8,9,48].

SCR sisteminde kullanılan katalizörlerden biri de vanadyum oksittir. Vanadyum oksitin 300-400 °C sıcaklık aralığındaki aktivitesi çok iyidir. 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise aktifliği azalır. V_2O_5/TiO_2 veya $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ gibi katalitik yapılar kullanılarak %90'nın üzerinde NO_x indirgenmesi sağlanabilmektedir [4]. Ancak araca monte edilen vanadyum içerikli SCR katalizörlerinden salınan vanadyum emisyonlarının insan sağlığı açısından zararlı olmasından dolayı kullanımı sınırlandırılmıştır.

Vanadyum içerikli katalizörde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar amonyakın yüzeyde tutulmasıyla başlar. Katalizörün yüzeyinde tutulan amonyak NO ile reaksiyona girer ve NO parçalanır. Daha sonra katalizörün aktif olmayan bölgesi yeniden aktif hale gelir. Gerçekleşen bu reaksiyonlar Eley-Rideal mekanizması ile açıklanabilir (37, 38 ve 39 nolu reaksiyon) [49].



SCR sistemi için kullanılan katalizörlerden bir diğeri platin içeren katalizörlerdir ve bu katalizörler 200-250 °C sıcaklık aralığında aktiftir. Platin içerikli katalizörlerin dar bir sıcaklık aralığında aktif olmasından dolayı dizel motorlu araçlarda kullanımı uygun değildir. Ayrıca bu katalizörlerin kullanımıyla sera gazı olan N_2O oluşmaktadır. Bu durum sistem girişindeki NO konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak artmaktadır. Platin içerikli katalizörün en önemli avantajı SO_2 'ye karşı hassas olmaması ve iyi termal stabiliteye sahip olmasıdır [8,9,50].

HC-SCR sistemlerinde Pt grubu metallerin (Pt, Pd, Rh ve Ir) farklı destek materyallerde (TiO_2 , ZnO , ZrO , Al_2O_3) kullanılması birçok araştırmaya konu olmuştur. Bu katalizörlerin katalitik aktivitelerinin $Pt/Al_2O_3 > Rh/Al_2O_3 > Pd/Al_2O_3 > Ir/Al_2O_3$ şeklinde olduğu görülmüştür. N_2 oluşumu açısından en yüksek seçicilik Ir/Al_2O_3 katalizörü ile elde edilmiştir [4].

HC-SCR sistemlerinde Au içeren katalizörler O_2 ve nem varlığında C_3H_6 ile NO'nun indirgenmesinde aktiftir. Au içeren katalizörlerin aktiviteleri destek materyallerine göre değişmektedir ve bu katalizörlerin destek materyal açısından aktiviteleri $\alpha Fe_2O_3 \sim ZnO < MgO \sim TiO_2 < Al_2O_3$ şeklinde sıralanmaktadır. 427 °C sıcaklıkta en yüksek dönüşüm %70 civarında olup %0,1-0,2 Au/Al_2O_3 katalizörü ile elde edilmiştir [4].

HC-SCR sisteminde NO_x kontrolünde kullanılan $Ag-Al_2O_3$ katalizörü yüksek aktiviteye sahip olan katalizördür [51,52,53,54]. Özellikle SCR sisteminde indirgeyici olarak oksijenli hidrokarbonlar (aseton, etanol, 1-propanol, 2-propanol) ve propen kullanılması durumunda NO_x indirgenmesi açısından yüksek performansa sahiptir. İndirgeyici olarak etanol kullanılarak $Ag-Al_2O_3$ katalizörü ile 350-450 °C sıcaklık aralığında %100'e yakın NO dönüşümü sağlanmaktadır [44]. $Ag-Al_2O_3$ katalizörü SO_2 oksidasyonu için düşük aktivite göstermektedir. Termal ve hidrotermal durumlara karşı kararlıdır

[55]. Bu katalizörün düşük sıcaklıklardaki (<300 °C) aktivitesinin az olması en önemli dezavantajdır [56]. Düşük sıcaklıklarda katalizör yüzeyinde nitratlar oluşmakta ve katalizör zehirlenmektedir [16]. WO₃, MoO₃ ve Pt eklenerek Ag-Al₂O₃ katalizörünün 300 °C sıcaklıktaki aktivitesi artırılabilir.

SCR sisteminde uzun zincirli alkan olan dizel yakıtının indirgeyici olarak kullanılması durumunda Ag-Al₂O₃ katalizörü ile düşük sıcaklıklarda (<350 °C) NO_x indirgenmesi sağlanabilmektedir. Ancak dizel yakıtının indirgeyici olarak kullanılması düşük sıcaklıklarda katalizörün yüzeyinde hem karbonlu türlerin birikmesine hem de nitrat oluşumu sonucu birikmeye yol açmaktadır. NO₂⁺ ve O⁺ serbest radikallerinin reaksiyonu sonucu NO₃⁺ türü nitratlar katalizörün yüzeyinde birikmekte ve Ag-Al₂O₃ katalizörünün aktivitesi azalmaktadır [7].

HC-SCR sisteminde kullanılan alümina ile zeolit destek materyalleri ile üretilen katalizörler karşılaştırılacak olursa Cu-Al₂O₃ katalizörü Cu-ZSM-5 katalizöründen daha fazla NO_x indirgeme aktivitesi göstermektedir. Cu-Al₂O₃ katalizörünün hidrotermal kararlılığı Cu-ZSM-5 katalizöründen daha yüksektir. Ayrıca gümüş içeren alümina katalizörünün NO_x indirgeme aktivitesi bakır içeren alümina katalizörünün NO_x indirgeme aktivitesinden daha yüksektir [8].

Çeşitli katalitik materyallerin HC-SCR sisteminde farklı indirgeyicilerin kullanımıyla gösterdikleri performans ve karşılaşılan sorunlar Tablo 2.6'da gösterilmektedir.

Tablo 2.6. Katalizörlerin HC-SCR sistemindeki performansları [4].

Katalizör	İndirgeyici	Katalitik Performans		Karşılaşılan Sorunlar
		Maksimum Dönüşüm	Sıcaklık (°C)	
Cu/ZSM-5	C ₃ H ₆	Maksimum Dönüşüm	%33 (370 °C)	N ₂ O oluşumu yok
		%20'den Fazla Dönüşüm	(320-450 °C)	
Co/Al ₂ O ₃	CH ₃ OH	Maksimum Dönüşüm	%40 (370 °C)	N ₂ O oluşumu yok fakat CH ₃ OH emisyonları var
		%20'den Fazla Dönüşüm	(>290 °C)	
Ag/Al ₂ O ₃	C ₂ H ₅ OH	Maksimum Dönüşüm	%31 (460 °C)	370 °C'de N ₂ O ve aldehitlerin oluşumu
		%20'den Fazla Dönüşüm	(>370 °C)	
Pt/Al ₂ O ₃	C ₃ H ₆	Maksimum Dönüşüm:	%42 (215 °C)	Yüksek oranda N ₂ O oluşumu
		%20'den Fazla Dönüşüm	(200-270 °C)	
Pt/ZSM-5	C ₃ H ₆	Maksimum Dönüşüm	%33 (240 °C)	240 °C'de yüksek oranda N ₂ O oluşumu
		%20'den Fazla Dönüşüm	(220-270 °C)	

2.2.4.3 SCR Sisteminde Hidrojenin Etkileri

HC-SCR sisteminin düşük sıcaklıklarda yeterli aktivite gösterememesi sebebiyle pratikte kullanımda sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu sorunları çözmek amacıyla indirgeyici olarak kullanılan hidrokarbonlara hidrojen eklenmekte ve düşük sıcaklıkta NO_x indirgenme oranı artırılmaktadır [57]. Hidrojen SCR sisteminde birçok etkiye neden olmaktadır. Bu etkiler NO'nun nitrata oksidasyonu,

NO'nun NO₂'ye oksidasyonu, hidrokarbonun asetata kısmi oksidasyonu, hidrokarbonun CO_x'e oksidasyonu, NO+O₂ karışımıyla asetatin oksidasyonu, hız belirleyici basamağın arttırılması şeklindedir. Ayrıca hidrojen kullanımıyla NO_x indirgenmesi için gerekli olan aktivasyon enerjisi düşmektedir. Hidrojen, katalizör yüzeyindeki nitratların konsantrasyonlarını azaltarak nitrat zehirlenmesinin gecikmesini sağlamaktadır [8].

Hidrojen düşük sıcaklıklarda (<200 °C) dizel motorlu araçlardaki egzoz gazında bulunan NO_x'in azaltılması amacıyla indirgeyici olarak da kullanılmaktadır. H₂-SCR sistemi için en etkili katalizör platin içeren katalizörlerdir ve H₂-SCR'de meydana gelen ana reaksiyonlar 40, 41 ve 42 nolu reaksiyonlarda gösterilmektedir [39,58].



2.3. Önceki Çalışmalar

Literatürde seçici katalitik indirgeme sistemiyle ilgili olarak var olan çalışmalar katalizör malzemelerin üretimi, üretilen katalizör malzemelerin fiziksel ve kimyasal yönden analiz edilmesi ve katalizörlerin performans testine tabii tutulması konularını içermektedir. Hazırlanacak tez ile yakından ilgili olduğu düşünülen çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Ström ve arkadaşları [23] tarafından yapılan çalışmada gümüş ve indiyum içeren alümina katalizörleri üzerinde etanol, dimetil eter, asetik asit, eten ve etan'ın SCR'de NO_x dönüşümüne etkileri araştırılmıştır. NO_x indirgenmesi için çalışılan indirgeyiciler arasında önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. İndirgeyici olarak dimetil eter kullanıldığında In/Al₂O₃ katalizörünün Ag/Al₂O₃ katalizörüne kıyasla SCR aktivitesini arttırdığı belirlenmiştir. Bu farklılığın Ag/Al₂O₃ üzerinde dimetil eter yanmasının fazla olmasından ve In/Al₂O₃ katalizöründeki asidik bölgelerin fazla olmasından kaynaklandığı belirlenmiştir.

Casapu ve arkadaşları [27] tarafından yeni bir nobiya-seriya katalizörü üzerinde araştırma yapılmıştır. Üzerinde çalışma yaptıkları katalizör ile dizel motorlarda partikül emisyonlarının ve SCR sistemi ile NO_x emisyonlarının azaltılması hedeflenmiştir. Nobiya-seriya katalizörü 250 °C sıcaklıkta NO emisyonunu %72 oranında dönüştürürken 300 ila 450 °C sıcaklık aralığında tam dönüşüm sağlanmıştır. Partikül emisyonlarında da kayda değer azalmalar sağlandığı görülmüştür. Geleneksel TiO₂ katalizörü ile karşılaştırıldığında, nobiya-seriya katalizörü üre hidrolizi yönüyle benzer özellikler sergilemiştir.

Zheng ve arkadaşları [38] tarafından NH₃-SCR sisteminde Cu-SSZ-13 katalizörü kullanılarak CO, H₂ ve C₃H₆'nın etkileri araştırılmıştır. Üç indirgeyicinin standart SCR (NO+NH₃+O₂), hızlı SCR (NO+NH₃+NO₂) ve yavaş SCR'ye (NH₃+NO₂) etkilerinin farklı olduğu belirlenmiştir. H₂'nin SCR'de, NO_x indirgenmesini katalize ettikten sonra Cu⁺ katyonlarının Cu⁰'a indirgenmesini sağladığı ve bu

durumun yüksek sıcaklıklar ve düşük O_2 miktarında meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. NH_3 -SCR reaksiyonlarında propilenin NO_2 'yi NO 'ya dönüştürdüğü ve NO/NO_x oranını arttırdığı belirlenmiştir. CO 'nun sadece yavaş SCR'de arttırıcı etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. C_3H_6 veya $CO+H_2$ karışımı eklendiğinde NH_3 -SCR reaksiyonları için NO_x dönüşümünün arttığı tespit edilmiştir.

Valanidou ve arkadaşları [39] etanol tarafından NO 'nun seçici katalitik indirgenmesini araştırmak için 150-400 °C sıcaklık aralığında metal oksitler (MgO , Y_2O_3 , CuO , CeO_2 , SiO_2 , $MgO-CeO_2-Al_2O_3$) üzerinde Ag içerikli katalizörlerle çalışmışlardır. Ag/MgO , Ag/CeO_2 and Ag/Al_2O_3 geniş sıcaklık aralığında en iyi katalitik aktiviteyi göstermişlerdir. %25 MgO ve %25 $CeO_2-Al_2O_3$ katalizörlerinin N_2 ürünü ve CO_2 seçiciliği açısından optimum özelliğe sahip olduğunu belirlemişlerdir. Yüksek NO dönüşümü (%60-90), N_2 seçiciliği (%95-99) ve CO_2 seçiciliği (>%97) 150-400 °C sıcaklık aralığında $40000\ h^{-1}$ alan hızında %0,1 Ag yüklenmiş katalizörle elde etmişlerdir. Besleme gazı olarak %0,05 NO , %0,1 etanol, %5 O_2 , %5 H_2O ve gaz dengesi için He kullanmışlardır. Katalitik sistem 50 ppm SO_2 varlığında yüksek stabilite göstermiştir. %0,1 $Ag/MgO-CeO_2-Al_2O_3$ katalizörü 150-400 °C sıcaklık aralığında besleme gazında su ve SO_2 bulunması durumunda %98'dan fazla N_2 seçiciliği ve %97'den fazla CO_2 seçiciliği göstermiştir.

Rauch ve arkadaşları [41] tarafından $V_2O_5-WO_3$ içeren TiO_2 katalizörün NO_x 'in seçici katalitik indirgenmesine etkisini araştırmak amacıyla farklı konsantrasyonlardaki amonyak ile farklı sıcaklıklarda (200-400 °C) deneyler yapılmıştır. $C_{NO}:C_{NO_2}=1$ olduğunda en fazla NO_x dönüşümünün gerçekleştiği belirlenmiştir. NO_2 oranının %50 olması durumunda 300, 350 ve 400 °C sıcaklıklarda NO_x dönüşümünün %90 olduğu tespit edilmiştir. NO_2 konsantrasyonunun artması veya azalması durumunda NO_x dönüşüm veriminin azaldığı gözlenmiştir.

He ve arkadaşları [54] Ag/Al_2O_3 katalizöründe hidrokarbonlar tarafından NO_x 'in seçici katalitik indirgenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. C_3H_6 kullanarak NO_x 'in seçici katalitik indirgenmesi için $Ag-Pd/Al_2O_3$ katalizörü geliştirmişlerdir. 300-450 °C sıcaklık aralığında $Ag-Pd/Al_2O_3$ katalizörünün Ag/Al_2O_3 katalizöründen daha fazla NO_x dönüşümü gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir. İndirgeyici olarak C_2H_5OH ve katalizör olarak Ag/Al_2O_3 kullandıklarında 300-400 °C sıcaklık aralığında NO_x dönüşüm oranının %80'den fazla olduğunu belirlemişlerdir.

Wang ve arkadaşları [58] farklı gözeneklere sahip paladyum içeren iki farklı katalizörün NO 'nun seçici katalitik indirgenmesine etkilerini araştırmışlardır. $Pd/V_2O_5/TiO_2/SBA-15$ katalizörünün daha düşük yüzey alanına sahip olmasına rağmen NO dönüşüm oranının (%95), $Pd/V_2O_5/TiO_2/MCM-41$ katalizörünün NO dönüşüm oranından (%84) daha yüksek olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

Pang ve arkadaşları [59] tarafından SCR sistemi için V_2O_5/WO_3-TiO_2 katalizörünü geleneksel emdirme yöntemi ve ultrason yardımlı emdirme yöntemi ile hazırlanıp karşılaştırılmıştır. Katalizörlerin yapısal özellikleri incelendikten sonra performans özellikleri SCR sisteminde NO ve NH_3 gazı kullanılarak test edilmiştir. Katalizörlerin yapısal özellikleri ve NH_3 -SCR aktiviteleri V_2O_5/WO_3-TiO_2 katalizörlerinin ısı davranışları üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Geleneksel

yöntemle üretilen katalizörler hidrotermal muamele karşısında özelliklerini koruyamazken, ultrason yardımlı metotla üretilen katalizörlerin daha dayanıklı olduğu görülmüştür.

Vallinayagam ve arkadaşları [60] çam yağının dizel yakıtı ile %50 oranında karıştırılması ile elde ettikleri yakıtı SCR ve katalitik konvertörlü bir dizel motorunda test etmişlerdir. Yapılan testlerde dizel yakıtı değerlerine göre tam yük şartlarında motorun termik veriminde %7,5 oranında artış olurken, PM, CO, HC ve NO_x emisyonlarında sırasıyla %70,1, %67,5, %58,6 ve %15,2 oranlarına kadar azalma olmuştur. SCR ve katalitik konvertör uygulaması sayesinde çam yağının Cetan sayısının düşük olması sebebiyle egzoz emisyonları üzerindeki olumsuz etkisi azaltılmıştır.

Zhitao ve arkadaşlarının [61] yapmış oldukları çalışmada farklı oranlarda CeO₂'in TiO₂-SiO₂-WO₃ üzerine katılanması ile elde ettikleri katalizörlerle seçici katalitik indirgeme yöntemini kullanarak NO_x emisyonlarının azaltılmasını araştırmışlardır. Seryumun kullanımı TiO₂-SiO₂-WO₃'in SCR performansını iyileştirmiş ve SO₂ direncini artırmıştır. %10 CeO₂ oranı geniş bir sıcaklık aralığında en yüksek dönüşüm sağlamış ancak daha yüksek oranlarda dönüşüm oranı azalmıştır.

Liu ve arkadaşları [62] tarafından V₂O₅-WO₃/TiO₂ katalizörünü geleneksel emdirme yöntemiyle %4,5 V₂O₅ ve %10 WO₃ ile TiO₂ destek materyali kullanarak üretilmiştir. Üretimde TiO₂'in yanısıra NH₄VO₃, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·xH₂O ve H₂C₂O₄·2H₂O kimyasalları kullanılmıştır. Daldırma yöntemiyle (washcoating technology) kaplanan kordiyerit balpeteği yapısındaki katalizör 100 °C sıcaklıkta kurutulmuş 550 °C sıcaklıkta 3 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Üretilen katalizör ile yapılan motor performans testlerinde EURO IV standartlarının sağlanabildiği görülmüştür.

Pang ve arkadaşları [63] tarafından yapılan çalışmada Cu/ZSM-5 katalizörünü seryum ile modifiye ederek daha verimli NH₃-SCR sistemi geliştirmek hedeflenmiştir. Seryumun Cu/ZSM-5 katalizörüne katılanmasının ne derece etkili olduğu sistematik olarak araştırılmıştır. Ayrıca, SO₂'ye karşı toleransı, hidrotermal kararlılığı ve dayanıklılığı araştırılmıştır. TEM, XPS and XRD analizleri ile CuO nanopartiküllerin seryum eklenmiş Cu/ZSM-5 yüzeyine homojen biçimde dağılıp dağılmadığı araştırılmıştır. Seryumun katılanmasının Cu/ZSM-5 katalizörünün hidrotermal özelliğini ve SO₂'ye karşı olan direncini iyileştirdiği ortaya konmuştur.

Liu ve arkadaşlarının [64] tarafından yapılan çalışmada V-SCR katalizörüne sahip dizel motor egzoz emisyon kontrol sistemlerinden vanadyum ve tungsten yayını araştırılmıştır. Ticari olarak kullanılan katalizör sistemlerden vanadyum ve tungsten yayını 500 °C sıcaklıkta başlamış ve sıcaklık artışına bağlı olarak katlanarak artmıştır. Reaktör ve motor testi kullanarak yapılan ölçümler benzer sonuçlar vermekle birlikte motor testi ile genellikle bütün sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde daha yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Bunun motor egzoz sisteminde yer alan partikül ve buhar fazındaki emisyonlardan kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Shan ve arkadaşları [65] tarafından Ce/W molar oranı 1 olacak şekilde homojen çökeltme metodu kullanılarak silindirik kordiyerit balpeteği (300 cps) kaplanarak CeWO_x katalizörü üretilmiştir. Balpeteği yapı 100 °C sıcaklıkta kurutulduktan sonra, 500 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabii tutulmuştur. Bu kaplama işleminde yükleme yapılan katalizör miktarı 120 g/l'dir. CeWO_x

katalizörü alkali/alkalinin bozucu etkisine karşı direnç göstermiştir. Üretilen CeWO_x katalizörü ile yapılan motor performans testlerinde NO_x emisyon değeri 8,76 g/kWh'den 1,90 g/kWh değerine kadar azalmıştır. Ayrıca, DOC sistemi kullanılmadan Euro V standartları sağlanmıştır.

Kelly ve arkadaşları [66] tarafından tipik küçük bir NH₃-SCR katalizöründe NH₃ yerine indirgeyici olarak birinci, ikinci ve üçüncü derece aminlerin kullanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmada sıcaklık değişiminin etkisi parametrik olarak incelenmiştir. Amin türlerinin kullanımı ile ölçülen NO_x dönüşüm oranlarının NH₃ ile elde edilen oranlara yakın olduğu görülmüştür. Her üç amin türüyle de maksimum NO_x dönüşüm oranı 375 °C civarında ölçülmüştür.

Abu-Jrai ve Tsolakis [67] yapmış oldukları çalışmada H₂ ve CO gazlarının SCR sistemi üzerindeki etkisini deneysel olarak incelenmiştir. Gerçek egzoz gazı kullanılarak yapılan deneylerde alümina (Al₂O₃) üzerine %1 oranında Pt eklenmiş katalizör kullanılmıştır. Deneyler 200 ila 300 °C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir. Maksimum azalma oranı 260 °C sıcaklıkta elde edilmiş olup %60 civarındadır.

Shan ve arkadaşları [68] tarafından oksijen fazlalığının olduğu ortamda homojen çökeltme yöntemi kullanılarak NH₃-SCR sisteminde kullanmak için CeO₂-TiO₂ katalizörü üretilmiştir. Üretilen katalizörün mükemmel NH₃-SCR aktivitesi, yüksek N₂ seçiciliği, geniş çalışma sıcaklık aralığı ve yüksek akış hızlarında dahi iyi katalitik aktivite özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. V₂O₅-WO₃/TiO₂ ve Fe-ZSM-5 katalizörleri karşılaştırıldığında, üretilen CeO₂-TiO₂ katalizörü NH₃-SCR testlerinde daha iyi katalitik performans özelliği göstermiştir. Simüle edilmiş dizel motor egzoz sisteminde CeO₂-TiO₂ katalizörü ile 250 ila 450 °C sıcaklıklar arasında NO_x emisyonlarında %90'nın üzerindeki oranlarda dönüşüm sağlanmıştır.

Hamada ve arkadaşları [69] tarafından hidrojen (H₂-SCR) ve karbonmonoksit (CO-SCR) indirgeyicilerinin NO'nun katalitik indirgenmesine etkileri araştırılmıştır. H₂-SCR'de platin ve paladyum içeren katalizörün düşük sıcaklıklarda NO'yu N₂ ve N₂O'ya indirgeme aktivitesinin çok iyi olduğu gözlenmiştir. Sistemde kullanılan destek materyalin asitliğinin NO indirgenme aktivitesini etkilediği belirlenmiştir. Ir ve Rh içeren katalizörlerin H₂-SCR sistemindeki aktivitesinin düşük olmasına rağmen ortamda bulunan SO₂'nin bu katalizörlerin NO indirgeme aktivitesini arttırdığı belirlenmiştir. Ir ve Rh için en iyi destek maddesi SiO₂ olması nedeniyle Ir/SiO₂ ve Rh/SiO₂'nin aktivitesi arttırılmaya çalışılmış ve Li ile Zn eklenmesinin aktiviteyi arttırdığı gözlenmiştir. CO-SCR için tek aktif madde Ir'dir ve Ir/SiO₂'nin aktivitesi WO₃ ve Nb₂O₅ eklenerek arttırılmıştır. Ayrıca Ba eklenerek Ir/WO₃/SiO₂ katalizörünün aktivitesi iyileştirilmiştir.

More ve arkadaşları [70] NO_x'in indirgenmesi amacıyla Ag-Au/Al₂O₃ bimetalik katalizörünü kullanarak HC-SCR geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bimetalik Ag-Au/Al₂O₃ katalizörü, yüksek yüzey alanına sahip alümina üzerine %1 Au ve %1 Ag'nin emdirilmesiyle sentezlemişlerdir. Katalizörlerin karakteristik özellikleri çeşitli fizikokimyasal teknikler kullanarak belirlemişlerdir. Emdirme yöntemiyle hazırlanan Ag-Au/Al₂O₃ katalizörünün %1 Au/Al₂O₃ katalizörüne oranla oldukça yüksek oranda NO'yu N₂'ye indirgediğini gözlemlemişlerdir. Ön işleme tabii tutulmuş Ag-Au/Al₂O₃, Ag/Al₂O₃

ve Au/Al₂O₃ katalizörlerinin NO dönüşüm oranlarının sırasıyla %95, %83 ve %70 olduğunu tespit etmişlerdir.

Zhang ve arkadaşları [71] tarafından H₂-SCR'de Pt/HY üzerinde N₂O oluşum oranı hakkında bir araştırma yapılmıştır. H₂ (H₂-SCR) tarafından Pt/HY katalizörü üzerinde NO_x'in seçici katalitik indirgenmesi gaz karışımlarında (N₂ içinde %0-20 O₂, 1000 ppm NO_x, 5000 ppm H₂) araştırılmıştır. Pt destekli yüzeyde N₂O ürünlerinin azaldığı tespit edilmiştir ve bu durumun H₂-SCR'nin daha düşük N₂ seçiciliğine neden olduğu belirlenmiştir. Besleme gazındaki O₂ ve NO₂ artışının H₂ miktarının düşmesine ve böylece daha fazla N₂O oluşumuna neden olduğu sonucuna varılmıştır.

Väliheikki ve arkadaşları [72] tarafından WO_x içeren Ce₂Zr_{1-x}O₂ katalizörü kullanımıyla H₂-SCR'de NO_x'in seçici katalitik indirgenmesi üzerine çalışma yapılmıştır. 150-600 °C'de oksijen varlığında (520 ppm NO_x/%1 H₂/%5 O₂/%10 CO₂/He; NO:NO₂-4:1- 9:1) %3 W içeren CeO₂-ZrO₂ katalizörünün NO_x'in seçici katalitik indirgenmesine etkisi üzerine çalışılmıştır. En yüksek NO_x dönüşümü 300 °C'de W-ZrCe katalizörü ile elde edilmiştir.

Thomas [73] tarafından Ag/Al₂O₃ katalizörünün kullanımıyla C₃H₆-SCR'de NO_x'in indirgenmesinde hidrojenin rolü araştırılmıştır. Çok az miktar H₂'nin eklenmesiyle Ag/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde oldukça düşük reaksiyon sıcaklıklarında dahi NO_x'in seçici katalitik indirgenmesinin arttığı gözlemlenmiştir. Nitratların H₂ varlığında 120 °C gibi düşük sıcaklıklarda H₂ yokluğunda ise 300 °C civarında ayrıştığı belirlenmiştir. İndirgeyici olarak propen kullanılarak ve NO_x'in ayrışma biçimi izlenmiştir. Bu deneyler sonucunda H₂'nin daha düşük sıcaklıklarda NO_x ayrışma reaksiyonlarını arttırdığı belirlenmiştir.

Chansai ve arkadaşları [74] tarafından düşük sıcaklıklarda SCR'de Ag/Al₂O₃ katalizöründe metanolün etkisi araştırılmıştır. Metanolün toluen ve oktana eklenmesiyle %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde NO_x'in seçici katalitik indirgenmesini arttırdığı belirlenmiştir. Metanolün arttırıcı etkisinin eklenen metanol konsantrasyonuna bağlı olduğu ancak SCR'deki indirgeyici konsantrasyonuna bağlı olmadığı gözlemlenmiştir. Metanolün eklenmesiyle NO_x'in dönüşümünün artmasının 250-300 °C'de amonyak ve hidrojenin serbest kalmasıyla ilgili olabileceği sonucuna varılmıştır. n-oktan metanol karışımı kullanılması durumunda Ag içeren katalizörlerin yüzeyinde -NCO ürünlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir. -NCO ürünlerinin oluşumunun NO_x indirgenmesinde katalitik aktivitenin artmasında önemli rol oynadığı ve metanolün SCR reaksiyonunu önemli derecede arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Wang ve arkadaşları [75] gerçek motor koşulları altında düşük egzoz gaz sıcaklıklarında NO_x ürünlerini uzaklaştırmada kullanılacak NH₃-SCR'de Ag/Al₂O₃ katalizörünün NO₂ konsantrasyonunun artışındaki rolü üzerine çalışmışlardır. SCR'de NO₂ konsantrasyonunu arttırmak için NH₃ ve H₂'nin farklı karışımlarının SCR katalizörüne etkisini ve Ag/Al₂O₃-SCR katalizörünün yanında Pt destekli DOC kullanarak NO₂ konsantrasyonuna etkisini araştırmışlardır. H₂ ve NH₃ karışımlarının Ag/Al₂O₃ katalizöründe NO₂ ürünlerini arttırdığını gözlemişlerdir. Ag/Al₂O₃'ün yanında DOC kullanımının da NO₂ ürünlerini arttırdığı sonucuna varmışlardır.

Popovych ve arkadaşları [76] farklı oranlarda alüminasız (Si/Al=100 ve 200) AlSiBEA zeolitleri elde etmek için iki adımlı sentez yöntemi kullanmışlardır. AlSiBEA ve AgAlSiBEA'nın fizikokimyasal özelliklerini CO ve piridinle XRD, DR UV-vis, XPS, TEM ve FT-IR kullanarak araştırmışlardır. Zeolitlerin katalitik özelliklerinin hidrojen varlığında NO'nun seçici katalitik indirgenmesine etkileri üzerine çalışmışlardır. SCR'de H₂'nin iyileştirici etkisinin Ag içeren BEA zeolitlerin dealuminasızlık derecesine bağlı olduğunu belirlemişlerdir ve Lewis asidik yerlerinin konsantrasyonunun artışıyla artış gösterdiğini gözlemişlerdir.

Cha ve arkadaşları [77] CeO₂ eklenmiş V₂O₅/TiO₂ katalizörünü kimyasal buhar yoğunlaştırma (CVC) yöntemiyle hazırlamışlardır. SO₂'li ve SO₂'siz NH₃-SCR'de V₂O₅-CeO₂/CVC-TiO₂ katalizörünün etkilerini araştırmışlardır. Katalizörün SCR aktivitesinin yüksek olduğunu, SO₂ varlığında ve düşük sıcaklıklarda su buharı varlığında SCR aktivitesini arttırdığını gözlemişlerdir. Katalizörü çeşitli fizikokimyasal analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. CeO₂ eklenmesiyle katalizörün daha fazla redox-aktif bölge sağlayan Ce⁺³ iyonları içerdiğini belirlemişlerdir.

Xu ve arkadaşları [78] tarafından NH₃'le NO'nun düşük sıcaklıkta seçici katalitik indirgenmesini belirlemek için MnO_x/CeO₂ katalizörü kullanılmıştır. Katalizör üretiminde çökeltme metodu kullanılmıştır. 50000 h⁻¹ alan hızında 80-150 °C sıcaklık aralığında %100 NO dönüşümü gerçekleştiği, 80 °C'de ise katalizörün aktivitesini kaybettiği belirlenmiştir. MnO_x/CeO₂ katalizörü üzerinde NH₃-SCR'de meydana gelen reaksiyonda ara ürün olarak [NH₃...NO] kompleksi oluşmuştur ve bu ara ürün N₂ ile H₂O'nun oluşum hızını belirleyici basamak olmuştur.

Yuan ve arkadaşları [79] tarafından Cu içeren ZSM-5 sentezlemek amacıyla bakır kaynağı olarak EDTA-Cu kullanılmıştır ve one-pot metodundan yararlanılmıştır. İzomorfik olarak yer değiştirmiş Cu-ZSM-5'nin geleneksel emdirme yöntemi kullanılarak elde edilen Cu-ZSM-5'e göre NH₃ ile NO_x'in seçici katalitik indirgenmesinde çok daha iyi bir reaktif olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Liu ve arkadaşları [80] tarafından oksijen varlığında H₂-SCR'de NO_x'in seçici katalitik indirgenmesi açısından Pt/TiO₂ ve WO₃ eklenmiş Pt/TiO₂ katalizörlerinin etkileri araştırılmıştır. WO₃'ün eklenmesiyle Pt/TiO₂ katalizörünün düşük sıcaklıktaki aktivitesinin arttığını ve optimum yüklemenin %2 olduğu belirlenmiştir. CO veya CO₂ varlığında Pt/TiO₂ katalizörünün aktivite kaybına uğramasına rağmen Pt-WO₃/TiO₂ katalizörünün deNO_x aktivitesinin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Pan ve arkadaşları [81] tarafından In/H-BEA katalizöründe metan, propan ve metan-propan karışımlarının 250-550 °C sıcaklık aralığında NO_x indirgenmesine etkileri araştırılmıştır. CH₄-SCR'de 450 °C üzerindeki sıcaklıklarda In/H-BEA katalizörünün aktivitesinin yüksek olmasına rağmen 425 °C'nin altındaki sıcaklıklarda en fazla NO_x dönüşümü C₃H₈-SCR ile sağlanmıştır. Metan ve propan karışımıyla CO₂ seçiciliği artırılmıştır. Propan/metan'ın 1/2 oranında karıştırılmasıyla In/H-BEA katalizöründe T₅ (325 °C) ve T₉₀ (500 °C) sıcaklıklarında en fazla NO_x indirgenmesinin gerçekleştiği belirlenmiştir.

Gu ve arkadaşları [82] tarafından düşük sıcaklıklarda farklı indirgeyiciler kullanılarak HC-SCR'de hidrojen ilavesinin etkileri araştırılmıştır. Hem laboratuvar ortamında hem de gerçek koşullarda

motor testleri yapılmıştır. H_2/NO_x ve HC_1/NO_x molar oranları değiştirilerek dizel motor testlerinde kullanılmıştır. Laboratuvar ortamında HC-SCR ile NO_x indirgeme veriminin hidrojen eklenmesiyle arttığı belirlenmiştir. Hidrojenin olmadığı durumlarda 315 °C’de heptan kullanımıyla en yüksek NO_x indirgeme veriminin %43 olduğu tespit edilmiştir. Hidrojen eklenerek en yüksek NO_x indirgeme verimi (315 °C’de %58) dodekan ile elde edilmiştir. NO_x indirgeme veriminin hidrojen ile arttığı, yakıtların zincir uzunluğu ve yapısının önemli olduğu belirlenmiştir ve uzun zincirli doymuş hidrokarbonların hidrojen ilavesiyle en yüksek NO_x indirgeme verimi sağladığı sonucuna ulaşılmıştır. Motor testlerinde ise indirgeyici olarak dizel yakıtı kullanılmıştır ve 315 °C’de NO_x indirgeme veriminin %79 ve 245 °C’de NO_x indirgeme veriminin %76 olduğu tespit edilmiştir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça NO_x indirgeme veriminin arttığı sonucuna ulaşılmıştır.

Liu ve arkadaşları [83] tarafından Cu katkılı $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_{2,8}$ katalizörü hidrotermal metod kullanılarak üretilmiş ve SCR sisteminde propilen kullanımıyla NO_x indirgenme aktivitesinin çok iyi olduğu belirlenmiştir. Katalizör üretimi sırasında fizikokimyasal özellikleri dikkate alınmıştır. Hidrotermal metod kullanılarak hazırlanan katalizörün yüzeyinde CuO dağılımı yüzeyde tutulan oksijen miktarıyla artış göstermiştir. Birlikte çöktürme metodu ile hazırlanan Cu katkılı $Ti_{0,5}Zr_{0,5}O_{2,8}$ katalizörü morfolojisi düzensizdir ve SCR aktivitesi hidrotermal yöntemle hazırlanan katalizörün aktivitesinden daha düşüktür.

Xu ve arkadaşları [84] tarafından H_2 -SCR’de saf ve Pd katkılı aluminat spinel katalizörlerin [(MAI_2O_4 ve $MAI_{1,95}Pd_{0,05}O_4$) M:Cu, Co, Zn] NO’nun seçici katalitik indirgenmesine etkileri üzerine araştırma yapılmıştır. Pd katkılı aluminat spinellerin SCR performansının saf aluminat spinellerin SCR performansından çok daha iyi olduğu belirlenmiştir. Co-AlPd, Zn-AlPd ve Cu-AlPd katalizörlerinin NO dönüşümünün sırayla %95, %90,5 ve %84, oysa Co-Al, Zn-Al ve Cu-Al oksitlerin NO dönüşümlerinin %77, %76 ve %67 olduğu gözlenmiştir. Egzoz gazına %3 H_2O eklenmesiyle Co-AlPd katalizörünün NO indirgemesi azalmış, fakat H_2O konsantrasyonunun %5’e yükseltilmesiyle NO indirgemesi artmıştır. SO_2 varlığında da NO dönüşüm verimi azalmıştır.

Li ve arkadaşları [85] H_2 -SCR’de Pt/MgO, Pt/ γ - Al_2O_3 , Pt/ ZrO_2 ve Pt/HZSM-5 katalizörlerinin NO_x indirgenmesine etkileri üzerine çalışma yapmışlardır. Ana yapının asitliği ve bazlığı Pt katalizörünün H_2 -SCR aktivitesini ve N_2 seçiciliğini etkilemiştir. HZSM-5 asidik bir ana yapı olduğu için Pt/HZSM-5’in N_2 seçiciliğinin ve H_2 -SCR aktivitesinin yüksek olduğu tespit edilmiştir. Pt/MgO ve Pt/ γ - Al_2O_3 katalizörlerinin N_2 seçiciliğinin düşük olduğu belirlenmiştir.

Abu-Jrai ve arkadaşları [86] tarafından simüle edilmiş REGR kullanımıyla %1Pt/ Al_2O_3 katalizörünün performansına etkileri araştırılmıştır. Düşük yüklerde, düşük egzoz gaz sıcaklıklarında (<250 °C) %1’lik Pt/ Al_2O_3 SCR katalizörünün NO_x indirgeme performansı H_2 etkisiyle arttığı belirlenmiştir. Fazla yüklerde ise NO_x emisyonlarının indirgenmesinde katalizörün performansında H_2 ’nin herhangi bir etkisinin bulunmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeninin fazla yüklerde %1Pt/ Al_2O_3 üzerinde HC-SCR tarafından optimum NO_x indirgenmesinin yüksek egzoz gaz sıcaklıklarında (>250 °C) meydana gelmesi olduğu tespit edilmiştir.

Pieterse ve arkadaşları [87] tarafından CH_4 'ın indirgeyici olarak kullanımı ile NO_x 'in katalitik dönüşümü simüle edilmiş egzoz gazı ve fakir karışimli gerçek motor egzoz gazı şartlarında araştırılmıştır. Pd-MOR katalizörünün simüle edilmiş egzoz gaz kullanımıyla CH_4 'ın NO_x 'in seçici katalitik indirgenmesinde çok aktif olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte CH_4 'ın SCR ile dönüşümü tamamlanmamıştır. Bu dönüşümü SCR ve oksidasyon katalizörü kullanarak tamamlanabilmiştir. Yüksek CH_4 -SCR aktivitesi gerçek egzoz gazı kullanımında elde edilmiştir. 400 °C ve altındaki sıcaklıklarda ise CH_4 dönüşümünün simüle edilmiş gazla yapılan testlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. 400 °C'de gerçek egzoz gaz akışında katalizörün ilk gün deaktive olduğu gözlenmiştir. Deaktivasyonun katalizör yüzeyinde sülfür bileşiklerinin tutunmasından kaynaklandığı tespit edilmiştir.

Lopez ve arkadaşları [88] iki otobüs yapmışlar ve farklı yakıtlar ile farklı teknolojiler kullanarak test etmişlerdir. SCR+üre teknolojisinin kullanımıyla CO_2 ve NO_x emisyonları açısından EGR+DPF teknolojisinin daha iyi performans gösterdiğini tespit etmişlerdir. CO ve PM emisyonları açısından EGR+DPF teknolojisinin daha iyi performans gösterdiğini belirlemişlerdir. Yakıt olarak B20, B100 ve dizel yakıtı karşılaştırıldığında B20 ve B100 yakıtının kullanımıyla yakıt tüketiminin arttığını ve daha fazla NO_x emisyonlarının oluştuğunu fakat daha az PM üretildiğini tespit etmişlerdir.

Oliveira ve arkadaşları [89] tarafından bakır ve demir esaslı zeolitler ve mordenit yapıları SCR'de kullanarak NO_x dönüşüm verimlerine olan etkileri araştırılmıştır. Çeşitli hızlarda ve çeşitli konsantrasyonlardaki oksijen, SO_2 , H_2O , NO ve NH_3 miktarına bağlı olarak laboratuvar ortamında yapılan deneyler yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda 400 °C'den sonra hem vanadyum esaslı hem de demir esaslı katalizörlerin maksimum NO_x dönüşümü gerçekleştirdiği ve vanadyum esaslı katalizörlerin NO_x dönüşümünün %95-99 oranında olduğu belirlenmiştir. Mordenit katalizörlerinde ise 400 °C'den sonra NO_x dönüşüm oranında düşüş meydana geldiği gözlenmiştir.

Yun ve arkadaşları [90] tarafından indirgeyici olarak NH_3 kullanımıyla V_2O_5 katalizörünün NO_x dönüşümüne etkileri dizel motorlu ağır hizmet araçlarında test edilmiştir. NO_x dönüşümüne araç hızı ile O_2 , H_2O , NO_2 ve NH_3 konsantrasyonları gibi parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Araç hızı arttıkça SCR De NO_x performansının düştüğü, ayrıca 500 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda NO_x dönüşümünün azaldığı belirlenmiştir. Oksijen konsantrasyonunun %2'den az olması durumunda NO_x dönüşümünün azaldığı, oksijen konsantrasyonunun %2'den fazla olması durumunda ise NO_x dönüşümüne etkisinin olmadığı gözlenmiştir. H_2O konsantrasyonundaki artışla SCR De NO_x performansı azalmıştır. NO_x 'deki NO_2 oranının 0'dan %50'ye yükselmesiyle NO_x dönüşümü artmıştır. NH_3/NO_x oranı 0'dan 1'e yükseldiğinde SCR De NO_x performansı artmış fakat bu oran 1'den fazla olduğunda NO_x dönüşümü azalmıştır.

Xu ve arkadaşları [91] tarafından LNT (lean NO_x traps)+SCR sistemi kullanılarak dizel emisyon kontrolüyle ilgili çalışmalar yapılmıştır. LNT+SCR sisteminin kullanımıyla hem LNT hem de SCR katalizörünün dayanımı artmıştır. Sistemde daha düşük miktarda platin kullanarak LNT katalizörü elde edilmiştir. SCR katalizörü sayesinde hidrokarbon oksidasyon verimi artmıştır.

Wang ve arkadaşları [92] tarafından hidrotermal sentez tekniğiyle hazırladıkları hidroflorürlü ve hidroflorürsüz CuSAPO-34/kordiyerit katalizörlerin SCR sisteminde NO_x dönüşümüne etkileri araştırılmıştır. CuSAPO-34 kordiyerit katalizörünün hazırlanması aşamasında HF ilavesinin kristalizasyonu hızlandırdığı ve kristalizasyon oranını arttırdığı belirlenmiştir. Hidroflorürün kullanımıyla BET yüzey alanı, katalizörün CuSAPO-34 yükleme miktarı ve gözenek hacmi artmıştır. 24 saat kristalizasyon süresince HF'li katalizör yükleme miktarı %20,3 ve HF'siz katalizör yükleme miktarı %13,6 olarak tespit edilmiştir. HF eklenerek hazırlanan katalizörlerin NO_x dönüşüm verimi artmıştır. HF eklenmeden hazırlanan katalizörün aktivite gösterdiği sıcaklık aralığı 440-540 °C iken HF eklenerek hazırlanan katalizörün aktivite aralığının 340-600 °C'ye genişlediği tespit edilmiştir. HF ile hazırlanan katalizörler 650 °C'de %25 H₂O ile yaşlandırma işlemine karşı dayanıklıdır. Ayrıca HF ile hazırlanan katalizörlerin 12 saat kristalizasyon süresinde NO_x dönüşüm verimleri yaklaşık %96 iken HF'siz hazırlanan katalizörlerde bu verim %80 olarak belirlenmiştir.

Moreno-Tost ve arkadaşları [93] tarafından bakır esaslı PPH katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Bu katalizörlerin ağır hizmet araçlarından kaynaklanan NO_x emisyonlarının kontrolüne etkilerini araştırmak için indirgeyici olarak üre kullanılmıştır. Katalizörlerin %14 H₂O ve 100ppm SO₂ varlığında NO_x indirgeme veriminin iyi olduğu gözlenmiştir. Ayrıca CuZSM5 katalizörüyle karşılaştırıldığında daha iyi performans gösterdiği belirlenmiştir.

Stanciulescu ve arkadaşları [94] tarafından birincil amin hidrokarbonların zincir uzunluğunun dizel motorlardan kaynaklanan NO_x'in seçici katalitik indirgenmesine etkileri araştırılmıştır ve amonyakla karşılaştırılmıştır. Bu amaçla metilamin, etilamin, propilamin ve bütilamin kullanılmıştır. Metilamin ile yapılan deneylerde NO_x dönüşüm verimi %50 iken bütilamin kullanımıyla bu verimin %26'ya düştüğü belirlenmiştir. Hidrokarbon zincir uzunluğunun artmasıyla NO_x dönüşüm veriminin düştüğü sonucuna varılmıştır. Aynı sayıda karbon içeren birincil aminlerin, ikincil ve üçüncül aminlere göre daha aktif indirgeyiciler olduğu gözlenmiştir.

Wang ve arkadaşları [95] Cu-SSZ-13 katalizörünü hidrotermal yöntemle hazırlamış ve fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Kristalizasyon zamanının, sentez aşamasında HF eklenmesinin ve katalizörün yaşlanmasının NO_x indirgenme reaksiyonuna etkilerini araştırmışlardır. Kristalizasyon zamanı arttıkça kordiyerit üzerindeki Cu-SSZ-13 yükleme miktarı artmıştır. Kristalizasyon zamanı 72 saat olduğunda yükleme miktarı %17,8'dir. 50 saat 720 °C'de yaşlanmaya maruz bırakılan katalizörün NO_x indirgeme veriminin %80'den fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Katalizöre HF ilavesinin katalitik aktiviteyi arttırdığını belirlemişlerdir.

Komatsu ve arkadaşları [96] tarafından düşük sıcaklıklarda HC-SCR'de platin grubu içeren katalizörlerin NO_x dönüşümüne etkisi araştırılmıştır. Çalışmada ana yapı olarak mezopor materyaller kullanılmıştır. Katalizörlerin 150-200 °C sıcaklıkta çok aktif olduğu ve katalizörlerde hidrotermal yaşlanma ve SO_x deaktivasyonu gibi problemlerin oluşmadığı gözlenmiştir.

Brookshear ve arkadaşları [97] tarafından SCR sisteminde indirgeyici olarak izobütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkileri araştırılmıştır. Deneylerde %2Ag/Al₂O₃ katalizörü

kullanılmıştır ve deneyler 150-550 °C sıcaklık aralığında, 10000-35000 h⁻¹ alan hızında gerçekleştirilmiştir. 500 ppm NO, %5 H₂O, %10 O₂ içeren yapay egzoz gazı ve indirgeyici olarak 375-1500 ppm izobütanol (C₁:N oranı 3-12) kullanılmıştır. Ayrıca %24 ve %48 oranında izobütanol-benzin karışımı karşılaştırılmıştır. İzobütanol kullanarak 300-400 °C sıcaklık aralığında %90 NO_x dönüşümü elde edilmiştir. İzobütanol-benzin karışımı kullanımıyla, 10000 h⁻¹ alan hızında ve C₁:N oranı 12 olduğunda %90'ın üzerinde NO_x dönüşümü sağlanmıştır. İzobütanol ve etanol kullanımıyla Ag/Al₂O₃ katalizöründeki NO_x dönüşümü birbirine yakındır. Etanol-benzin karışımı ile elde edilen NO_x dönüşümü izobütanol-benzin karışımı ile elde edilen NO_x dönüşümünden daha fazladır.

Johnson ve arkadaşları [98] tarafından etanol kullanılarak 200-550 °C sıcaklıklarda, 30000-140000 h⁻¹ alan hızında %2 Ag/γ-Al₂O₃ katalizörünün NO_x indirgeme etkisi araştırılmıştır. 400 °C sıcaklıkta %85 NO_x dönüşümü elde edilmiştir. 250 °C'de NO'nun %80'den fazlasının NO₂'ye okside olduğu fakat NO_x dönüşümünün %15 oranında olduğu tespit edilmiştir. Etanol oksidasyonunun NO_x indirgenmesinden daha düşük sıcaklıklarda meydana geldiği belirlenmiştir. 250 °C sıcaklıkta etanol, NO ve O₂ arasında meydana gelen reaksiyonda etanol %80 oranında okside olmaktadır. Ortamda NO bulunmaması durumunda etanol ile O₂ arasında meydana gelen reaksiyonda etanol oksidasyonu %15 oranındadır. Etanol kullanılmaması durumunda ise NO'nun NO₂'ye oksidasyonu gerçekleşmemektedir.

Deng ve arkadaşları [99] tarafından alümina destekli gümüş katalizörleri elde etmek için ıslak emdirme, yarı ıslatma metodu ve susuz öğütme yöntemleri kullanılmıştır. En yüksek NO_x indirgenmesi ıslak emdirme ve yarı ıslatma metodu kullanarak üretilen Ag/Al₂O₃ katalizörleri ile elde edilmiştir. Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin üretiminde suyun etkisini belirlemek ve katalizör hazırlama parametrelerini optimize etmek için örnekler XRD, BET, XAS, DRIFTS ve NMR analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlara göre ıslak emdirme ve yarı ıslatma metoduyla üretilen Ag/Al₂O₃ katalizörünün geniş yüzey alanına sahip olduğu, Ag'nin yüzeyde iyi dağılım gösterdiği ve okside olduğu gözlenmiştir. DRIFTS analizi ile ıslak emdirme ve yarı ıslatma metoduyla üretilen katalizörlerin yüzeyinde enolik ara ürünlerin baskın olduğu, susuz öğütme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerde ise aktif olmayan asetat ara ürünlerinin baskın olduğu belirlenmiştir. NMR analizi ile ıslak metotların alümina yüzeyinde hidroksil grupları ile Ag⁺ protonlarının yer değiştirmesini arttırdığı ve böylece Ag'nin daha iyi dağılım gösterdiği ve aktif Ag-O-Al oluştuğu tespit edilmiştir.

Zhang ve arkadaşları [100] tarafından değişik miktarda Ag yüklü Ag/Al₂O₃ katalizörleri kullanarak C₂H₅OH tarafından NO_x'in seçici katalitik indirgenmesi araştırılmıştır. %4 Ag/Al₂O₃ katalizörü en iyi aktiviteyi göstermiş ve en yüksek NO_x dönüşümü elde edilmiştir. CO ve yanmamış toplam hidrokarbonları uzaklaştırmak için Ag/Al₂O₃ katalizörünün arkasına %10 Cu/Al₂O₃ oksidasyon katalizörü monte edilmiştir. Böylece emisyon değerlerinin Euro III normlarına uygun olduğu belirlenmiştir.

Yu ve arkadaşları [101] tarafından C₂H₅OH'un indirgeyici olarak kullanımı ile Ag/Al₂O₃ katalizöründe NO_x'in indirgenme mekanizmaları üzerine çalışılmıştır. Bunun için DRIFTS çalışmasında 2,3 dihidrofuran kullanılmıştır. Ag/Al₂O₃ yüzeyinde enolik ürünlerinin oluşumu ve

reaktivitesi üzerine yoğunlaşmıştır. Yüzeyde izosiyanat (NCO) türlerinin oluşumunda önemli rol oynayan, fazla oksijen varlığında $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ üzerinde $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'ın kısmi oksidasyonundan oluşan enolik türlerine rastlanmıştır.

He ve arkadaşları [102] tarafından yapılan çalışmada etanol ile NO_x 'in indirgenmesinde $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin aktivitelerinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Dört katalizör arasında NO_x indirgenmesi için en yüksek dönüşüm oranı $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile elde edilmiştir. Aktivite testi ve karakterizasyon sonuçlarına göre NO_x indirgenmesi için aktif gümüş türü Ag^+ iyonlarıdır. FT-IR sonuçlarına göre $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{AgCl}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri tarafından NO_x indirgenmesi için aktif ara ürünlerin oluşumu (enolik ve $-\text{NCO}$ türleri) ve Ag^+ iyonlarının dağılımı arasında pozitif ilişki vardır.

Dong ve arkadaşları [103] tarafından simüle edilmiş dizel egzoz gazındaki NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla etanol ve $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılmıştır. Gerçek egzoz gazı simüle edilenlerden çok daha komplikedir. Bu nedenle öncelikle katalizörlerin performansı motor test sisteminde kontrol edilmiştir ve PM emisyonlarının katalizöre etkileri araştırılmıştır. Daha sonra $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cu}/\text{TiO}_2+\text{Pt}/\text{TiO}_2$ katalizörü birleştirilmiştir. 350-450 °C sıcaklık aralığında 30000 h^{-1} alan hızında ve taze katalizör kullanımıyla %90'ın üzerinde NO_x dönüşümü elde edilmiştir. Etanol dozunun artmasıyla NO_x dönüşümü artmış fakat CO ve toplam hidrokarbon emisyonları da artış göstermiştir. Giriş sıcaklığı 400 °C, alan hızı 50000 h^{-1} 'den daha az ve etanol ile NO_x mol oranı $n\text{E}:n\text{NO}_x=1,5$ olduğunda %70'in üzerinde NO_x dönüşümü elde edilmiştir. Yaşlanma testinde katalizör yüzeyinde sülfür adsorbe olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle katalizör aktivasyonu azalmıştır. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü partikül maddedeki SOF'nin azaltılmasında etkili olabilir fakat kuru is üzerinde hiçbir etkiye sahip değildir. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile giriş sıcaklığı 410 °C'nin altındayken sülfat azalmış giriş sıcaklığı 470 °C'nin üzerindeyken sülfat artmıştır. ESC testine dayanarak motor emisyonlarının motor sonrası sistem kullanımıyla EURO III normuna uyabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Can ve arkadaşları [104] tarafından etanol ile NO_x indirgenmesi için $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri kullanılmıştır. Bunun için beş adet alümina seçilmiştir. Üç tanesi hazır temin edilmiş ve ikisi sol gel veya çöktürme yöntemiyle laboratuvar ortamında sentezlenmiştir. Destek maddeleri %2 Ag ile kaplanmış ve etanol ile test edilmiştir. $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün aktivitesinin kullanılan alüminaya bağlı olduğu belirlenmiştir.

Flura ve arkadaşları [105] tarafından etanol ile NO_x indirgenmesini araştırmak için alümina destekli gümüş katalizörü kullanılmıştır. Bu amaçla etanolden elde edilen indirgeyicilerin (CO, C_2H_4 ve CH_3CHO) etkisi de araştırılmıştır. CO, NO_x azaltımı için aktif değildir. CO_2 sadece $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kullanımı ile ve yüksek sıcaklıkta (550 °C) gözlenmiştir. Etanol alümina üzerinde düşük sıcaklıkta ($T \leq 300$ °C) aktivedir, ancak $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kullanımında N_2 sadece NO ve O_2 ile elde edilir. Asetaldehit, düşük sıcaklık aralığında oluşan bir ara üründür. Daha yüksek sıcaklıkta CH_3CHO , Al_2O_3 üzerinde etkili bir NO_x indirgeyicidir.

Literatürdeki konular seçici katalitik indirgeme sistemiyle ilgili olarak katalizör malzemelerin üretimi, üretilen katalizör malzemelerin fiziksel ve kimyasal yönden analiz edilmesi ve katalizörlerin performans testine tabii tutulması konularını içermektedir. Yapılan çalışmalarda farklı katalizör türleri araştırılmış, katalizörlerin hangi parametrelerde optimum performans gösterdiği konuları üzerine yoğunlaşmıştır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

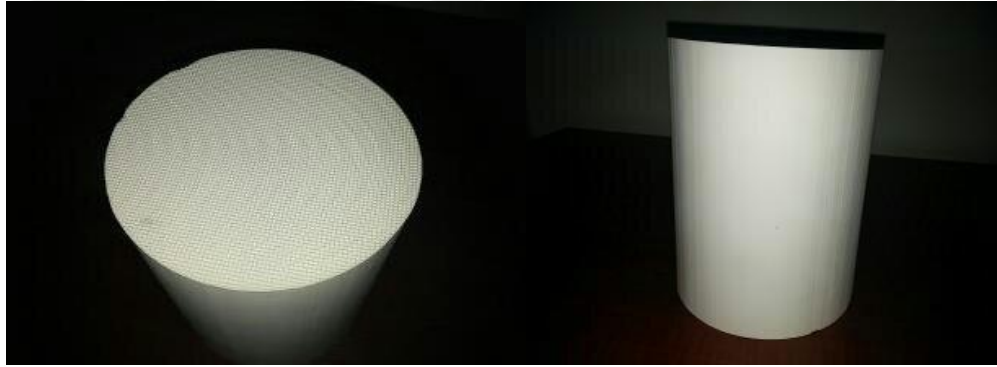
Bu bölümde kordiyerit materyallerin çeşitli metal nanopartikülleri ile kaplanmasıyla elde edilen katalizörlerin üretim basamakları ve katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan cihazların özelliklerine yer verilmiştir. Ayrıca tasarlanan SCR deney düzeneği ve bu düzende bulunan cihazların özellikleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

3.1. Materyal

3.1.1. SCR Katalizörlerinin Elde Edilmesi

SCR katalizörlerinin üretimi Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında yapılan çalışmalarla gerçekleştirilmiştir.

SCR katalizörlerinin üretiminde ana yapı olarak kordiyerit ($2Al_2O_3-5SiO_2-2MgO$) kullanılmıştır ve bu materyaller hazır olarak temin edilmiştir. Kordiyerit materyaller düşük termal genleşme katsayısına sahip olması ve maliyetinin diğer materyallere kıyasla daha düşük olması nedeniyle tercih edilmiştir. Kordiyerit malzemeler inç karede 400 adet kare şeklinde gözeneğe sahip olan yapılardır.



Şekil 3.1. Kordiyerit yapı

SCR katalizörlerinin üretimi amacıyla $\text{Ø}103 \times 130$ mm boyutlara sahip olan kordiyerit malzemeler hacimleri 200 cm^3 olacak şekilde parçalara ayrılmıştır. Kordiyerit malzemelerden artan daha küçük parçalar ise SEM, BET ve XRD analizinin yapılması için kullanılmıştır.

Kordiyeritin yaklaşık $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ olan yüzey alanının artırılması amacıyla malzemeler oksalik asit ile ön muameleden geçirilmiş ve kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

Katalizör üretimi emdirme yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve bunun için iki farklı solüsyon hazırlama metodu kullanılmıştır.

Gümüş esaslı katalizör üretiminde ilk olarak katalitik etki göstermesi beklenen maddeleri içeren solüsyon hazırlanmıştır. Bu amaçla 500 ml distile suyun içine 30 g gümüş nitrat (AgNO_3), 2 g niyobyum(V)klorid (NbCl_5) ve 1 g tetraaminplatinum(II)nitrat ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$) eklenmiş ve ultrasonik karıştırıcı kullanılarak maddelerin çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen solüsyona ön muameleden geçirilerek kaplamaya hazır hale getirilen kordiyerit parçalardan biri daldırılmış ve işlem sonunda tıkanan gözenekler hava tabancası kullanılarak açılmıştır. Kaplanan kordiyerit parça 110 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat kurutulduktan sonra 550 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilerek gümüş, niyobyum ve platin içeren katalizör elde edilmiş ve ANP katalizörü olarak adlandırılmıştır.



Şekil 3.2. ANP katalizörünün üretim aşamaları

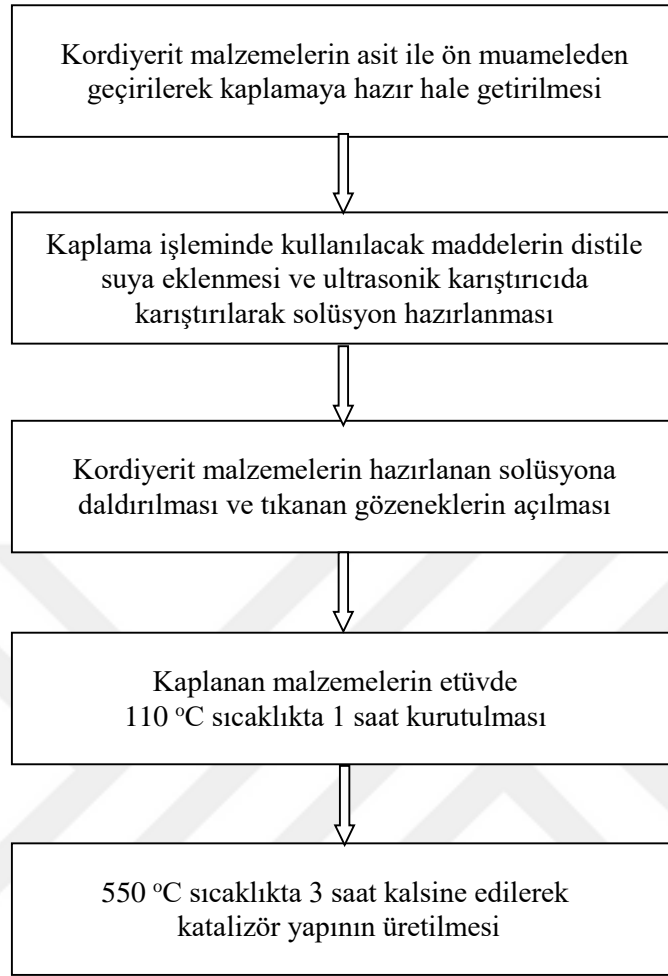
SEM, BET ve XRD analizinin yapılabilmesi için hazırlanan solüsyona küçültülen kordiyerit parçaları daldırılmış ve ANP katalizörü üretim aşamasındaki işlem basamakları aynen uygulanmıştır.

Gümüş esaslı katalizör üretiminde kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Gümüş nitrat (AgNO_3): Merck olup 169,87 g/mol molekül ağırlığına, 4,35 g/cm³ yoğunluğa sahiptir.

Niyobyum(V)klorid (NbCl_5): Sigma-Aldrich olup %99 saflıkta, 270,17 g/mol molekül ağırlığında, 2,75 g/cm³ yoğunluktadır.

Tetraaminplatinum(II)nitrat ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$): Sigma-Aldrich olup 387,21 g/mol molekül ağırlığındadır ve $\geq\%50$ Pt içermektedir.

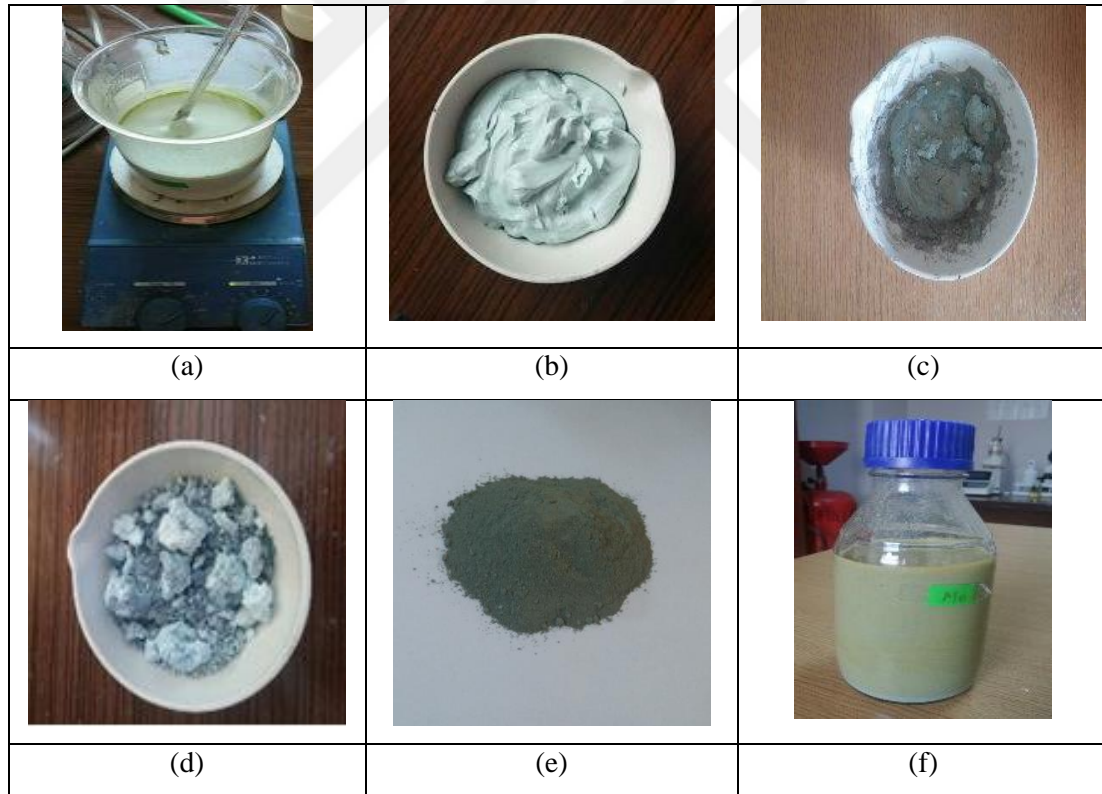
Tablo 3.1. ANP katalizörünün üretiminde uygulanan işlem basamakları

Titanyum esaslı katalizörlerin üretimi için molar miktarları toplamı 1 olacak şekilde 0,05 M Vanadyum (V), 0,05 M Bakır (Cu), 0,9 M Titanyum (Ti) ve V molar miktarının iki katı kadar oksalik asit kullanılmıştır. Yapılan hesaplamalar doğrultusunda 5,89 g amonyum mono vanadat (NH_4VO_3), 2,74 g bakır nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ve 17,53 g oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 500 ml distile suya eklenmiş ve ultrasonik karıştırıcı yardımıyla maddelerin çözünmesi sağlanmıştır. Hazırlanan karışıma 100 g TiO_2 eklenerek manyetik karıştırıcıda 90 °C sıcaklıkta sürekli karıştırılmış ve bu işleme koyu bir kıvam elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Koyu bir kıvama gelen karışım, içindeki suyun tamamen uzaklaştırılması amacıyla 110 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat kurutulmuştur. Daha sonraki aşamada ise 550 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiş ve akabinde toz katalizör elde etmek amacıyla öğütülmüştür. Bu yöntemle elde edilen toz katalizörden 40 g alınarak 500 ml distile suya eklenip karıştırılmış ve Ti, V, Cu içeren solüsyon hazırlanmıştır.



Şekil 3.3. Ti, V, Cu içeren solüsyon hazırlanmasına ait resimler

Aynı yöntem kullanılarak Titanyum (Ti), Vanadyum (V) ve Molibden (Mo) içeren solüsyon hazırlanmıştır. Solüsyon hazırlamada 5,89 g amonyum mono vanadat (NH_4VO_3), 11,14 g amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{x}4\text{H}_2\text{O}$), 17,53 g oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\text{x}2\text{H}_2\text{O}$) ve 100 g titanyumdioksit (TiO_2) kullanılmıştır. Ti, V, Cu içeren solüsyon hazırlama yönteminde uygulanan işlem basamakları takip edilerek Ti, V, Mo içeren solüsyon elde edilmiştir.



Şekil 3.4. Ti, V, Mo içeren solüsyon hazırlanmasına ait resimler (a. Karışım hazırlanmış hali, b. Karışımın ısıtılarak macun kıvamına getirilmiş hali, c. Fırınlanma sonrası hali, d. Kalsinasyon sonrası hali, e. Öğütülmüş hali, f. Solüsyon hazırlanmış hali)

Daha sonraki aşamada ise ön muameleden geçirilerek kaplamaya hazır hale getirilen kordiyerit parçalar hazırlanan solüsyonlara daldırılmış ve daldırma esnasında kapanan gözenekler hava

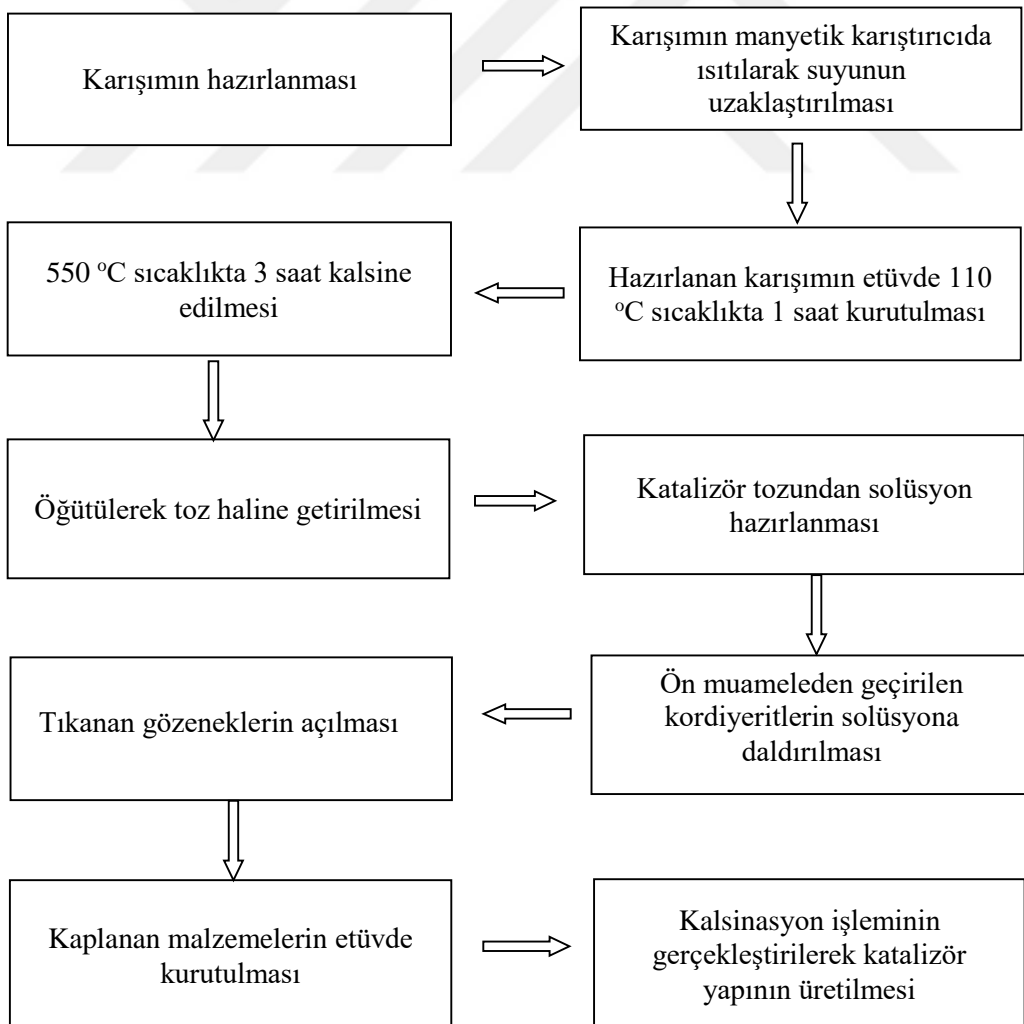
tabancasıyla açılmıştır. Kaplanan kordiyeritler 110 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat kurutulduktan sonra 550 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilerek katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir. Ti, V, Cu içeren katalizör TVC olarak Ti, V, Mo içeren katalizör ise TVM olarak adlandırılmıştır.

Aynı işlem basamakları SEM, BET ve XRD analizlerinin yapılacağı kordiyerit parçalarına da uygulanmıştır.



Şekil 3.5. Kaplama işlemine ait resimler

Tablo 3.2. TVC ve TVM katalizörlerinin üretiminde uygulanan işlem basamakları



Titanyum esaslı solüsyon hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler şunlardır:

Amonyum mono vanadat (NH_4VO_3): Merck olup 116,97 g/mol molekül ağırlığındadır.

Amonyum hepta molibdat ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$): Merck olup 1235,86 g/mol molekül ağırlığına, 62,498 g/cm³ (20 °C) yoğunluğa sahip olan kimyasal maddedir.

Oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$): Merck olup 126,07 g/mol molekül ağırlığında, $\geq\%$ 99 saflıkta olan kimyasal maddedir.

Titanyum dioksit (TiO_2): Merck olup 79,866 g/mol molekül ağırlığında, 4,23 g/cm³ yoğunluktadır.

Bakır (II) nitrat trihidrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$): Merck olup 241,6 g/mol molekül ağırlığına sahiptir ve $\geq\%$ 98 saflıktadır.

3.1.2. SCR Katalizörlerinin Üretiminde Kullanılan Cihazların Özellikleri

3.1.2.1. Ultrasonik Karıştırıcı

Katalizörlerin üretiminde kullanılmak üzere solüsyon hazırlanması sırasında Vibra-Cell V750 marka ultrasonik karıştırıcı kullanılmıştır. Ultrasonik karıştırıcıya ait resim Şekil 3.6'da, teknik özellikleri ise Tablo 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.6. Vibra-Cell V750 ultrasonik karıştırıcı

Tablo 3.3 Vibra-Cell V750 ultrasonik karıştırıcının teknik özellikleri

Güç Kaynağı	Net Güç Çıkışı	750 Watt
	Frekans	20 KHz
	Boyutlar (Y x G x D)	235 x 190 x 340 mm
	Ağırlık	6,8 kg
Konventör	Çap	63,5 mm
	Uzunluk	183 mm
	Ağırlık	900 g
	Kablo Uzunluğu	1,8 m
Standart Prop	Uç Çapı	13 mm
	Kapasite	10 ml-250 ml
	Uzunluk	136 mm
	Ağırlık	340 g
	Materyal	Titanyum alaşımı Ti-6A-4

3.1.2.2. Etüv

Katalizörler ön muamele ve kaplama sonrası kurutma işlemi Memmert UNB 500 marka etüv kullanılarak yapılmıştır. Etüve ait görüntü Şekil 3.7’de teknik özellikleri ise Tablo 3.4’de yer almaktadır.



Şekil 3.7. Memmert UNB 500 marka etüv

Tablo 3.4. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikleri

Model	UNB 500
Oda Geniřliđi (mm)	560
Oda Yüksekliđi (mm)	480
Oda Derinliđi (mm)	400
Fırın Geniřliđi (mm)	710
Fırın Yüksekliđi (mm)	760
Fırın Derinliđi (mm)	550
Oda Hacmi (litre)	108
Ağırlık (kg)	50
Güç (W)	2000
Ayar Hassasiyeti	0,5 °C

3.1.2.3. Kül Fırını

Katalizörlerin sinterlenmesi amacıyla Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını kullanılmıştır. Kül fırınına ait resim Şekil 3.8’de teknik özellikler ise Tablo 3.5’de verilmiştir.

**Şekil 3.8.** Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını

Tablo 3.5. Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını teknik özellikleri

Kullanılabilir Hacim	6,3 litre
İç Ebat (G x Dx Y)	210 x 200 x 150 mm
Maksimum Sıcaklık	1100 °C
Maks. Sıcaklığa Ulaşma Süresi	65 dakika
Maksimum Güç	1,5 kW
Kontrol	Honeywell DC 1010 mikroprosesör kumandalı PID
Besleme	220 VAC 50 Hz şehir şebeke ceryanı
Dış Ebatlar (G x D x Y)	550 x 580 x 650 mm

3.1.3. Katalizörlerin Analizinde Kullanılan Cihazlar

3.1.3.1. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) Analiz Cihazı

Üretilen katalizörlerin SEM analizi Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (Çümerlab) yapılmıştır ve bu analizde Quanta FEG 650 marka cihaz kullanılmıştır. Cihaza ait resim Şekil 3.9’da görülmektedir.

**Şekil 3.9.** SEM analiz cihazı

SEM, elektronik ve optik sistemlerin bir arada kullanılarak yüksek büyütmelemlerle analizlerin yapılabildiği cihazlardır. SEM cihazlarında elektron demetinin numunenin yüzeyi ile yaptığı etkileşimler sonucu meydana gelen sinyallerin toplanması ve incelenmesi ile görüntü elde edilmektedir. SEM cihazı ile incelenen malzemelerin elementel analizi nitel ve nicel olarak tespit edilebilmekte ve malzemelerin yüzey özellikleri, morfolojisi, topografisi, şekli, boyutu, kristal yapısı ile ilgili bilgiler elde edilebilmektedir.

Quanta FEG 650 marka olan SEM cihazı ile 6-1.000.000x arası büyütmelemlerle analizler gerçekleştirilebilmektedir. Bu cihaz ile sıvı özellik taşımayan numunelerin analizi yapılabilmektedir. İletken olmayan numuneler yaklaşık 2Å/saniye incelikte iletken malzemeyle kaplanmakta ve böylece incelenebilir hale getirilmektedir. Cihazda bulunan EDX spektrometresi kullanılarak numunede seçilen noktasal ve çizgisel analizler yapılabilmekte, elementel haritalama yapılarak nitel ve nicel elementel analizler elde edilebilmektedir.

3.1.3.2. BET (Brunauer-Emmett-Teller) Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı

Katalizörlerin BET yüzey alanı analizleri Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (Çümerlab) yapılmıştır ve Sorptometer 1042 marka cihaz kullanılmıştır. 6 adet örnek haznesine sahip olan bu cihaz ile minimum 0,01 mm²/g değerindeki yüzey alanlarının tespiti yapılabilmektedir.



Şekil 3.10. BET yüzey alanı ölçüm cihazı

Yüzey alanı analizleri, düşük basınçlarda numune yüzeyine tek bir moleküler tabaka halinde adsorblanması için gerekli gaz miktarının tayini esasına dayanmaktadır. Yüze adsorplanan tek bir gaz molekülünün kapladığı alanın tespit edilmesiyle ve yüze adsorplanan gazların toplam molekül sayısının yardımıyla toz veya katı maddelerin yüzey alanı hesaplanabilmektedir. Bu hesaplamalarda Brunauer-Emmett-Teller metodu kullanılmaktadır.

3.1.3.3. XRD (X-Işını Difraktometresi) Analiz Cihazı

Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (Çümerlab) PANalytical Empryan XRD markalı cihaz kullanılarak XRD analizi yapılmıştır.



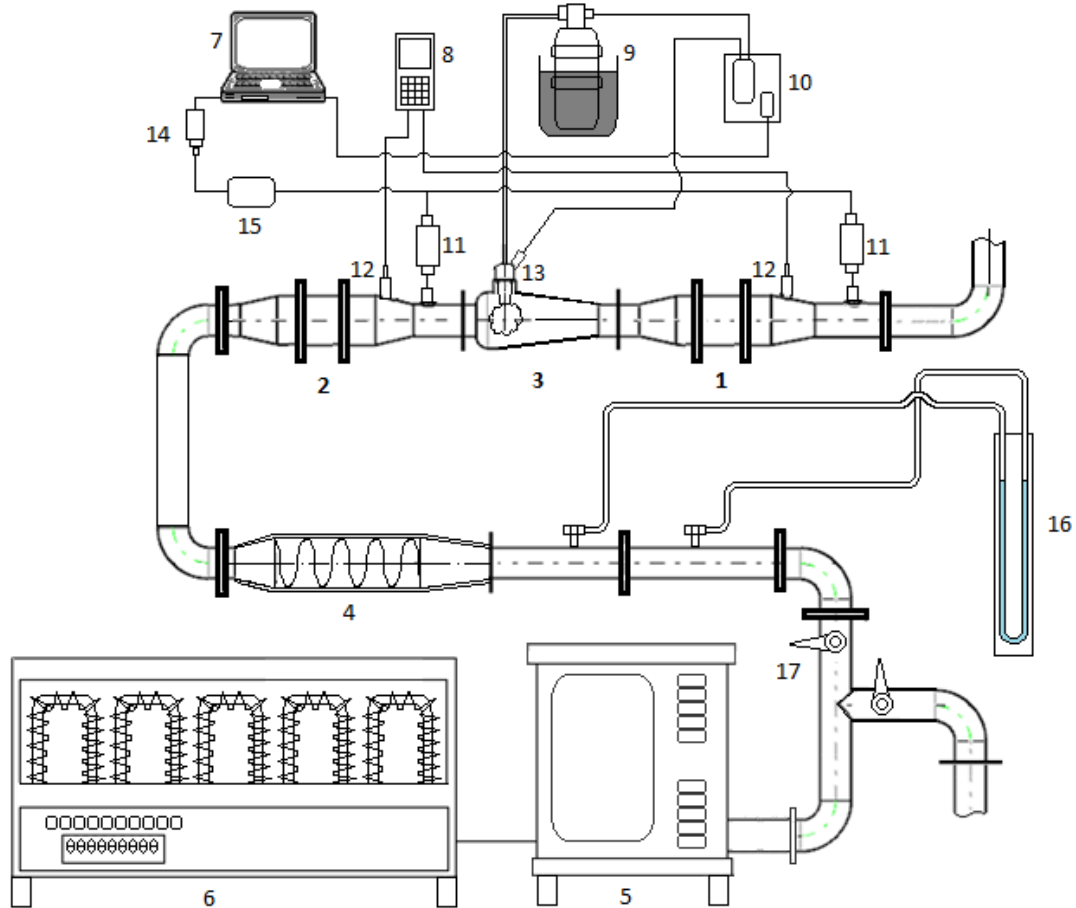
Şekil 3.11. XRD analiz cihazı

XRD analizi ile malzemelerin kırınım desenlerinden yararlanılarak malzemelerdeki fazlar, fazların miktarı, kristal boyutu ve yapısal değişimler ile ilgili bilgiler elde edilmektedir. Belirli dalga boyuna sahip X ışını kristal fazlarla etkileşerek kırılmaktadır. Her kristal fazın atomik dizilimine bağlı olarak kendine özgü kırınım deseni oluşmaktadır. Oluşan kırınım desenlerinden yararlanılarak malzemelerin analizi yapılmaktadır. XRD ile atom numaraları düşük elementlerin dışındaki elementler analiz edilebilmektedir. Analiz sırasında malzemeler zarar görmemektedir. Çok düşük miktardaki numunelerin dahi analizi gerçekleştirilebilmektedir.

3.1.4. Performans Test Ekipmanları

3.1.4.1. Deney Düzenegi

Performans test düzenegi Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında kurulmuştur. Şekil 3.12’de düzenegin şematik olarak gösterimi yer almaktadır.



Şekil 3.12. Deney Düzenegi (Şematik)

Deney düzeneginin şematik görünümündeki kısımlar şu şekildedir: 1-SCR (Seçici Katalitik İndirgeme Katalizörü), 2-DOC (Dizel Oksidasyon Katalizörü), 3-Karışım Odası 4-Egzoz Gazı Isıtma Fırını, 5-Dizel Motor, 6-Güç Yükleme Ünitesi, 7-SCR Kontrol Ünitesi, 8-Termometre Datalogger, 9-İndirgeyici Sıvı, 10- Enjektör Püskürtme Kontrol Ünitesi, 11-NO_x Sensörü, 12-Sıcaklık Sensörü, 13-Enjektör, 14-NO_x Veri Dönüştürücü, 15-24 V Güç Kaynağı, 16-Debimetre (İnce levhalı orifis yöntemi), 17-Vanalar

3.1.4.2 Deney Motoru

SCR katalizörlerinin NO_x indirgeme veriminin araştırılması amacıyla kullanılan egzoz gaz numunesi AKSA A2CRX08 marka iki silindirli V tipi dizel motordan elde edilmiştir. 3000 devir/dakika sabit devirde çalışan deney motorunun görünümü Şekil 3.13'te verilmiştir. Motorun teknik özellikleri Tablo 3.6'da belirtilmektedir.

Tablo 3.6. Deney motorunun teknik özellikleri

Model	APD 12EM
Frekans (Hz)	50
Prime Güç (KVA)	8,8
Stanby Güç (KVA)	9,6
Voltaj (V)	230
Hız (devir/dk)	3000
FAZ	Tek
Güç Faktörü (cos ^φ)	1
Yağ Kapasitesi (L)	4
Su Kapasitesi (L)	6,4
Yakıt Depo Kapasitesi (L)	15
Yakıt Sarfıyatı (L/h)	4
Elektrik Sistemi	12VDC
Silindir Hacmi (cm ³)	794
Stroke (mm)	79
Soğutma Sistemi	Su
Sıkıştırma Oranı	23/1



Şekil 3.13. Deney motoru

3.1.4.3. Yükleme Ünitesi

Farklı yüklerde egzoz gazı NO_x konsantrasyonu değiştiğinden dolayı testler 1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW yüklerde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan yükleme ünitesi her biri 1 kW yükleme sağlayan 10 tane rezistanstan oluşmaktadır. Yükleme ünitesine ait görüntü Şekil 3.14'de yer almaktadır. Sistemin motordan çektiği güç miktarı sistem üzerinde bulunan ampermetre ve voltmetre ile kontrol altında tutulmuştur.



Şekil 3.14. Yükleme ünitesi

3.1.4.4. Kontrol Paneli

Sıcaklığın katalizör performansına etkilerinin araştırılması amacıyla testler 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın istenen değere getirilmesi ve egzoz gazının sisteme girişi durduğunda ısı girişinin kesilmesi kontrol panelinde bulunan algılayıcı uyarılmak suretiyle sağlanmaktadır. Kontrol paneline ait resim Şekil 3.15’de görülmektedir.



Şekil 3.15. Kontrol paneli

3.1.4.5. Orifis Plakası ve Manometre

Egzoz gaz debisi orifis kullanılarak ölçülmektedir. Orifis dijital ve U manometreye bağlıdır. Sisteme giren gaz akışı kesildiğinde dijital manometre üzerinden alınan basınç değeri sayesinde ısıtma kesilmektedir. Orifise bağlı U manometre ile alan hız ayarı yapılmaktadır. Orifis 10000 h^{-1} ila 50000 h^{-1} arasında ölçüm kapasitesine sahiptir.



Şekil 3.16. Orifis plakasının yerleştirildiği parça ve U manometre

3.1.4.6. NO_x Sensörü

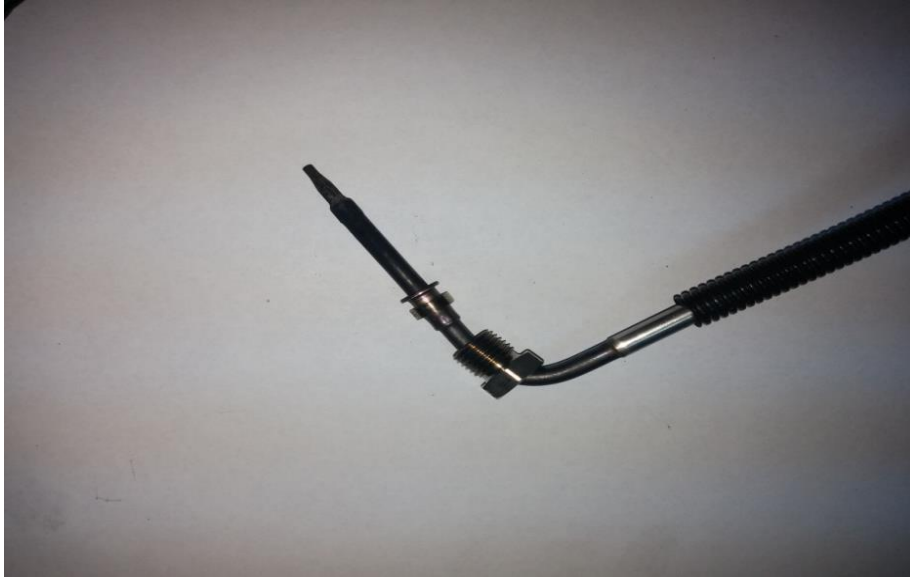
Performans test düzeneğinde SCR katalizöründen önce ve sonra olmak üzere iki adet NO_x sensörü kullanılarak % NO_x dönüşüm oranları tespit edilmiştir. Sensör haberleşme sisteminde CAN J1939 protokolü kullanılmaktadır. NO_x sensörüne ait resim Şekil 3.17'de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. NO_x sensörü

3.1.4.7. Sıcaklık Sensörü

Şekil 3.18’de SCR sisteminde kullanılan K tipi termokupl sıcaklık sensörü görülmektedir. Sıcaklık sensörü ile -200 °C ile 1370 °C sıcaklık aralığında ölçüm yapılabilmektedir.



Şekil 3.18. Sıcaklık sensörü

3.1.4.8. Termometre Datalogger

Sıcaklık ölçümleri için kullanılan KJTRSE termokupl termometre datalogger 9682 Şekil 3.19'da gösterilmektedir. Cihaz ölçüm aralıkları ve özellikleri Tablo 3.7'de verilmektedir.

Tablo 3.7. KJTRSE Termokupl Termometre Datalogger özellikleri

K Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	-200~1370 °C
J Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	-200~760 °C
T Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	-200~390 °C
R Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	0~1760 °C
S Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	0~1760 °C
E Tipi Termokupl Sıcaklık Ölçüm Aralığı	-200~736 °C
Hassasiyet	0,1 °C
LCD ekran boyutu	26x45 mm
Çalışma Sıcaklığı	0-50 °C
Boyutlar	170x70x40 mm
Ağırlık	210 g
Güç	4 adet AAA pil veya 9 V adaptör

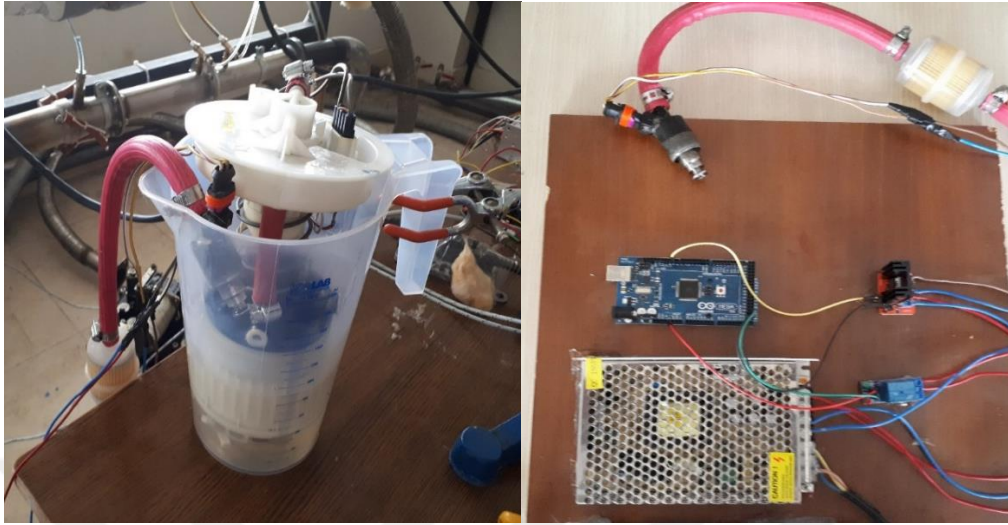


Şekil 3.19. KJTRSE termokupl termometre datalogger 9682

3.1.4.9. İndirgeyici Pompası ve Enjektör

İndirgeyici sıvı karışım odasına pompa ve enjektör yardımıyla gönderilmektedir. İndirgeyici pompası enjektöre indirgeyiciyi 5 bar basınçla püskürtmektedir. Elektro hidrolik enjektör 200 mili saniye zaman periyodu içerisinde 5 ile 200 mili saniye süre açık tutulabilmektedir. Enjektör püskürtme

debisi matlab programı ile bilgisayar ekranından kontrol edilmektedir. İndirgeyici pompasına ve enjektöre ait resim Şekil 3.20’de gösterilmektedir.



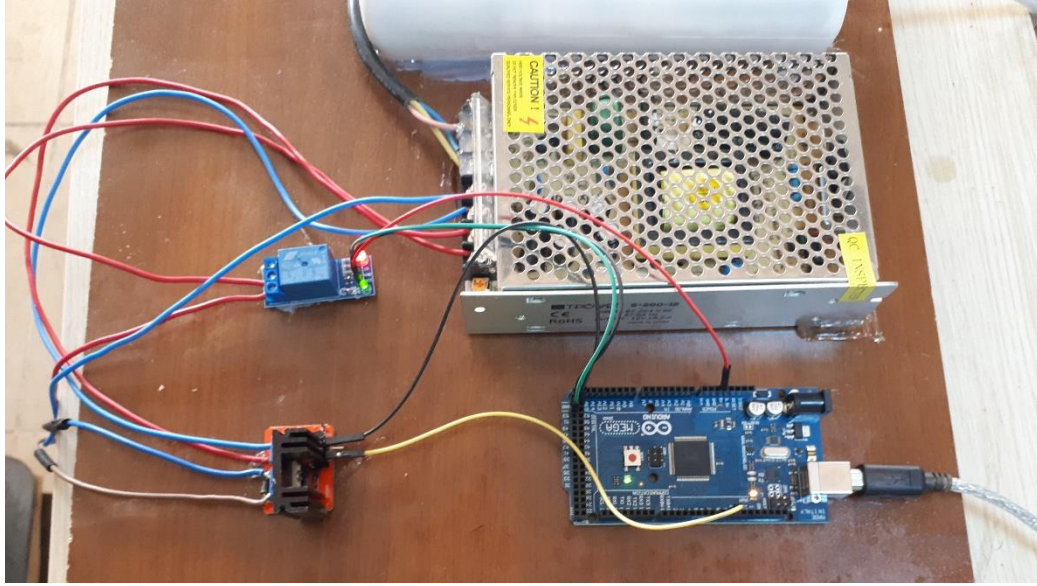
Şekil 3.20. İndirgeyici pompası ve enjektör

3.1.4.10. Elektronik Kontrol Sistemi

Elektronik kontrol sistemi Arduino MEGA 2560 mikrokontrolcü platformu ve diğer elektronik parçalardan oluşmaktadır. Kontrol sistemi, 5 bar basınçta sıvı pompalama özelliğine sahip bir elektrikli pompaya ve bir elektro hidrolik enjektöre kumanda etmektedir. Sistem matlab paket programı üzerinde yapılan yazılım ile denetlenmektedir. Arduino MEGA 2560’ın özellikleri Tablo 3.8’de yer almaktadır. Şekil 3.21’de elektronik kontrol sistemine ait görüntüye yer verilmektedir.

Tablo 3.8. Arduino MEGA 2560’ın özellikleri

Mikrodenetleyici	ATmega2560
Çalışma Gerilimi	5 V
Besleme Voltajı (Önerilen)	7-12 V
Besleme Voltajı (Limit)	6-20 V
Dijital I/O Pinleri	54 (14’lü PWM çıkışı)
Analog Giriş Pinleri	16
I/O Pinlerinin Akımı	40 mA
3.3 V Pini Akımı	50 mA
Flash Bellek	256 KB (8KB’ını bootloader kullanıyor)
SRAM	8 KB
EEPROM	4 KB
Clock Frekansı	16 MHz



Şekil 3.21. Elektronik kontrol sistemi

3.1.4.11. Bilgisayar Ekranı

Kontrol sistemi bilgisayar ekranında bulunan matlab paket programı üzerinde yapılan yazılım kodlarıyla kontrol edilmektedir. Püskürtme debisi bilgisayar ekranından ayarlanmaktadır. SCR katalizöründen önce ve sonra ölçülen NO_x değerleri matlab programı ile belirlenip bilgisayara kaydedilmektedir. Bilgisayar ekranına ait resim Şekil 3.22’de gösterilmektedir.



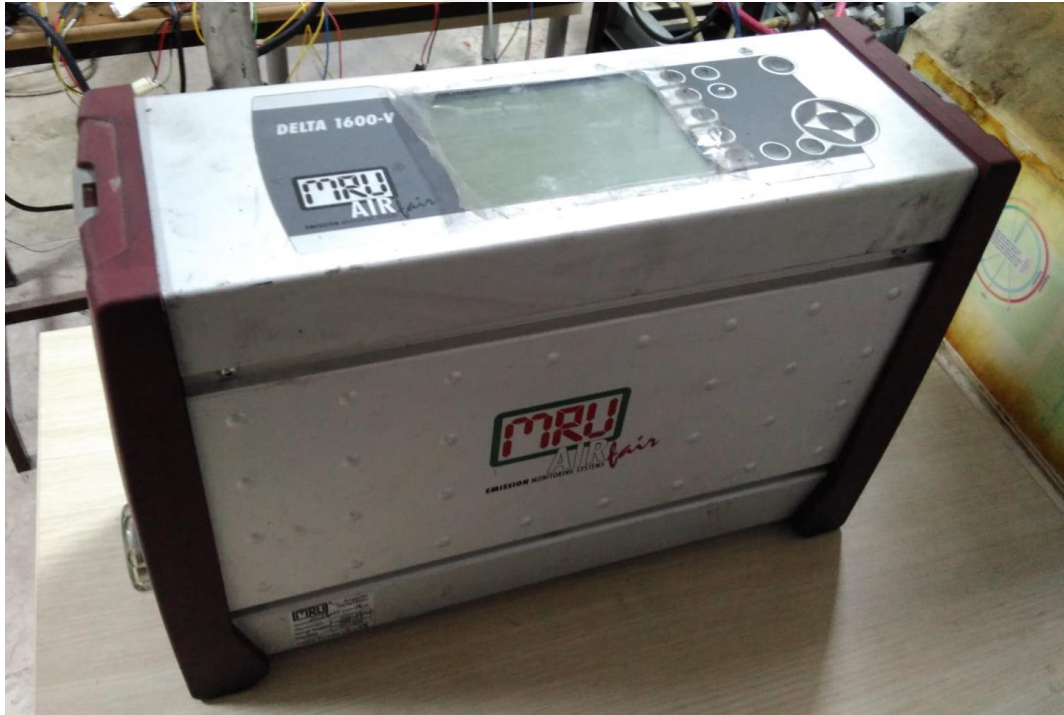
Şekil 3.22. Bilgisayar ekran görüntüsü

3.1.4.12. Emisyon Ölçüm Cihazı

Emisyon ölçümleri için MRU DELTA 1600-V egzoz gaz analizörü kullanılmıştır. Cihaza ait görüntü Şekil 3.23’de yer almaktadır. Cihazın özellikleri ve cihaza ait ölçüm aralığı Tablo 3.9’da verilmektedir.

Tablo 3.9. Emisyon ölçüm cihaz özellikleri

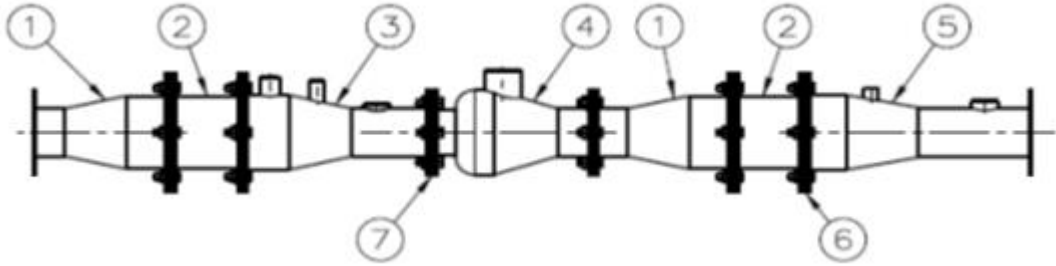
CO	% 0-10
CO ₂	% 0-20
O ₂	% 0-22
NO	0-4.000 ppm
NO ₂	0-1.000 ppm
C _x H _y	0-20.000 ppm
Ağırlık	yaklaşık 10 kg
Boyutlar	530x490x310 mm



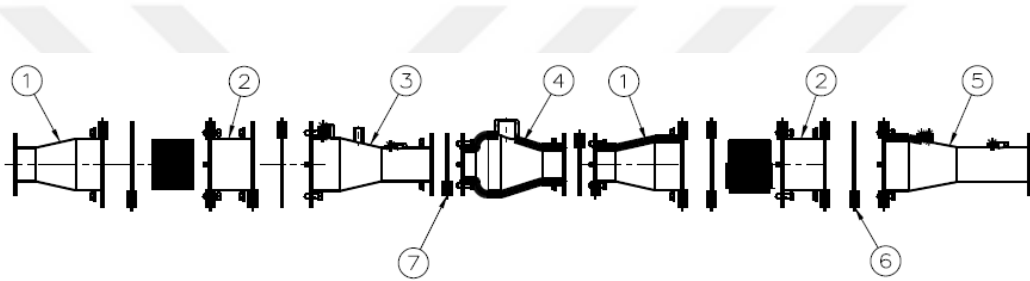
Şekil 3.23. Emisyon ölçüm cihazı

3.1.4.13. Egzoz Sistemi

Şekil 3.24 ve Şekil 3.25’de seçici katalitik indirgeme sistemi deney düzeneğinde tasarlanan egzoz sistemine ait görüntüler bulunmaktadır. Egzoz sistemine ait çizimler EK 1’de yer almaktadır.



Şekil 3.24. Egzoz sistemi



Şekil 3.25. Egzoz sisteminin açılmış görünüşü

Görüntülerde yer alan numaralandırılmış kısımlar şu şekildedir: 1- Katalizör girişi, 2- Katalizör kovani, 3- Sıcaklık ve NO_x sensör yuvasının bulunduğu kısım, 4- Karışım odası, 5- Egzoz gazı çıkış ünitesi, 6-7-Conta

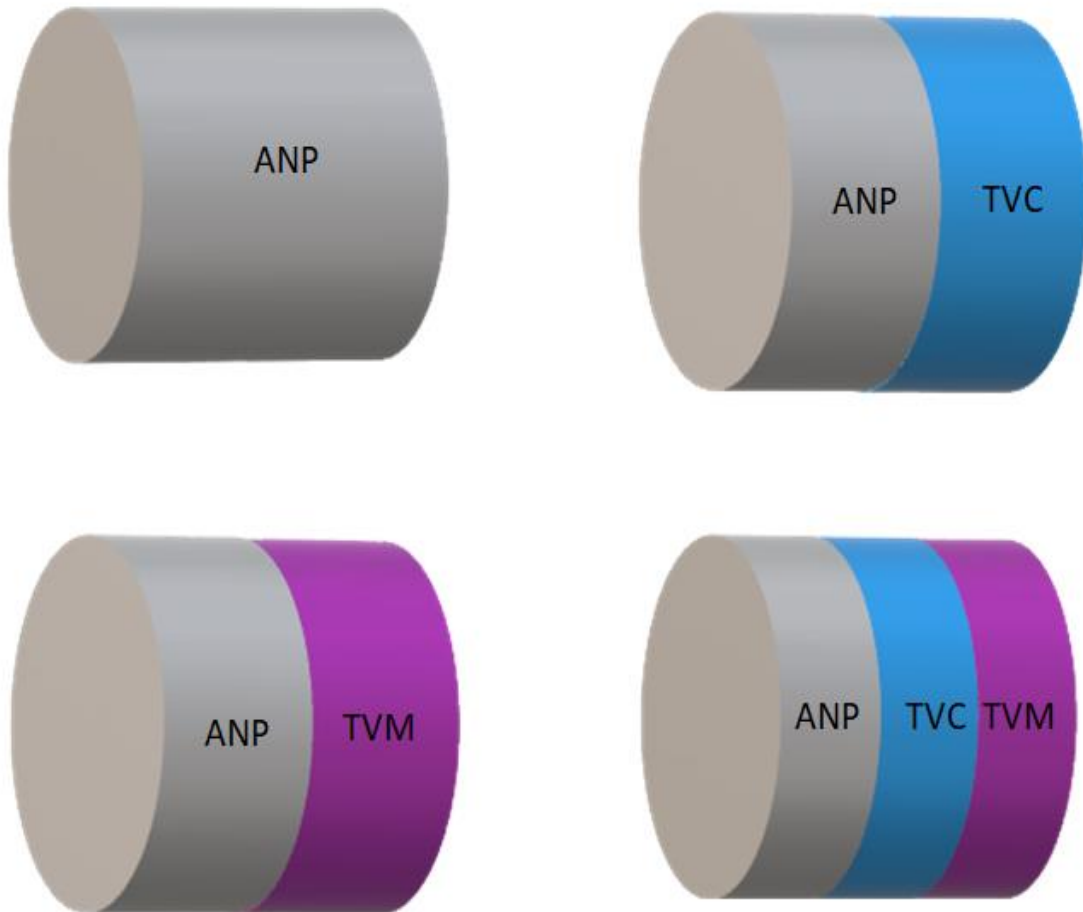


Şekil 3.26. Yalıtılmış egzoz sistemi

Egzoz gazının istenen sıcaklığa getirilmesinin ardından soğumadan analizlerin yapılabilmesi amacıyla sistem yalıtılmıştır. Yalıtılmış sisteme ait görüntü Şekil 3.26'da yer almaktadır. Egzoz sisteminde kullanılan bütün ekipmanlar uygun yerlere monte edilmiştir. Analiz sırasında kaçak olmaması için katalizörler cam yünü ile sarılarak kovana yerleştirilmiştir.

3.1.4.14. Performans Testi Esnasında Katalizörlerin Kullanımı

Performans testleri 30000 h^{-1} alan hızında gerçekleştirilmiş olup, katalizör, sıcaklık, yük ve indirgeyici türünün etkileri parametrik olarak araştırılmıştır. Testler $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, 1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW yüklerde gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici olarak etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bu alkollerin eşit oranda karışımı kullanılmıştır. Testlerde kullanılan katalizörler ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM şeklinde kombin edilmiştir. Her katalizörden eşit miktarda kullanılarak katalizör kombinlerinin hacimleri 200 cm^3 olacak şekilde ayarlama yapılmıştır. Testlerde kullanılan katalizörlerin sıralanışı Şekil 3.27'de görülmektedir.



Şekil 3.27. Katalizörlerin sıralanışı

3.1.4.15. Performans Testinde Kullanılan İndirgeyicilerin Özellikleri

SCR performans testlerinde indirgeyici olarak etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bu alkollerin eşit oranda karışımı kullanılmış olup özellikleri Tablo 3.10'da verilmektedir.

Tablo 3.10. İndirgeyicilerin özellikleri

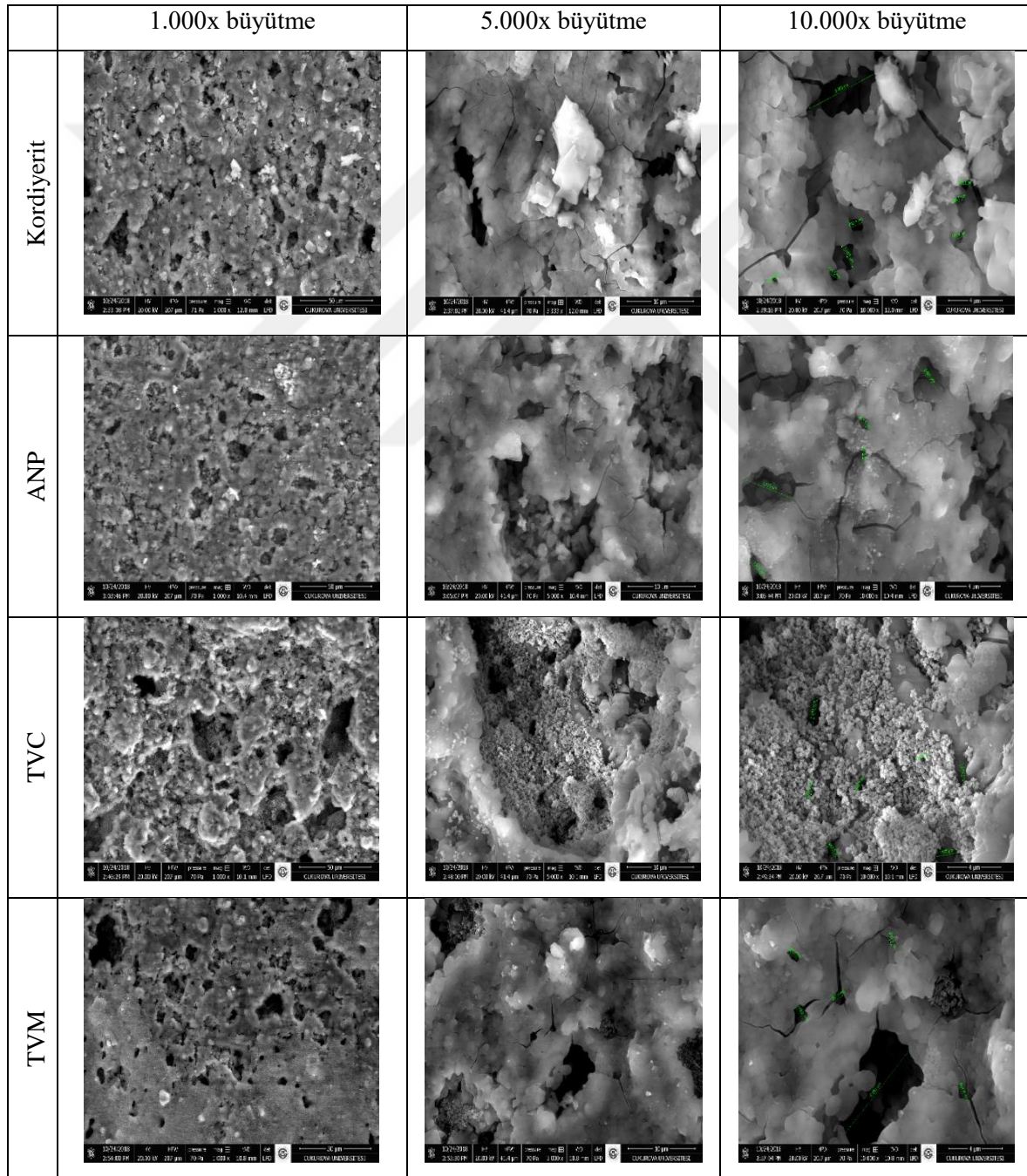
	Etanol	Propanol	n-Bütanol	n-Pentanol
Tutuşma Sıcaklığı	425 °C	360 °C	340 °C	300 °C
Kaynama Noktası	78,3 °C (1013 hPa)	96,5-98 °C (1013 hPa)	116-118 °C (1013 hPa)	138 °C (1013 hPa)
Erime Noktası	-114,5 °C	-127 °C	-89 °C	-78 °C
Parlama Noktası	12 °C	15 °C	34 °C	47 °C
Molekül Ağırlığı	46,07 g/mol	60,1 g/mol	74,12 g/mol	88,15 g/mol
Yoğunluk	0,790-0,793 g/cm ³ (20 °C)	0,80 g/cm ³ (20 °C)	0,81 g/cm ³ (20 °C)	0,815 g/cm ³ (20 °C)
Saflik Derecesi	≥ %99,9	≥ %99	≥ %99,5	≥ %98,5
pH Değeri	7(10 g/l, H ₂ O, 20 °C)	7 (200 g/l, H ₂ O, 20 °C)	7 (70 g/l, H ₂ O, 20 °C)	-
Buhar Basıncı	59 hPa (20°C)	19 hPa (20 °C)	6,7 hPa (20 °C)	2,04 hPa (20 °C)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Katalizör Karakterizasyon Analizleri

4.1.1. SEM Analizi

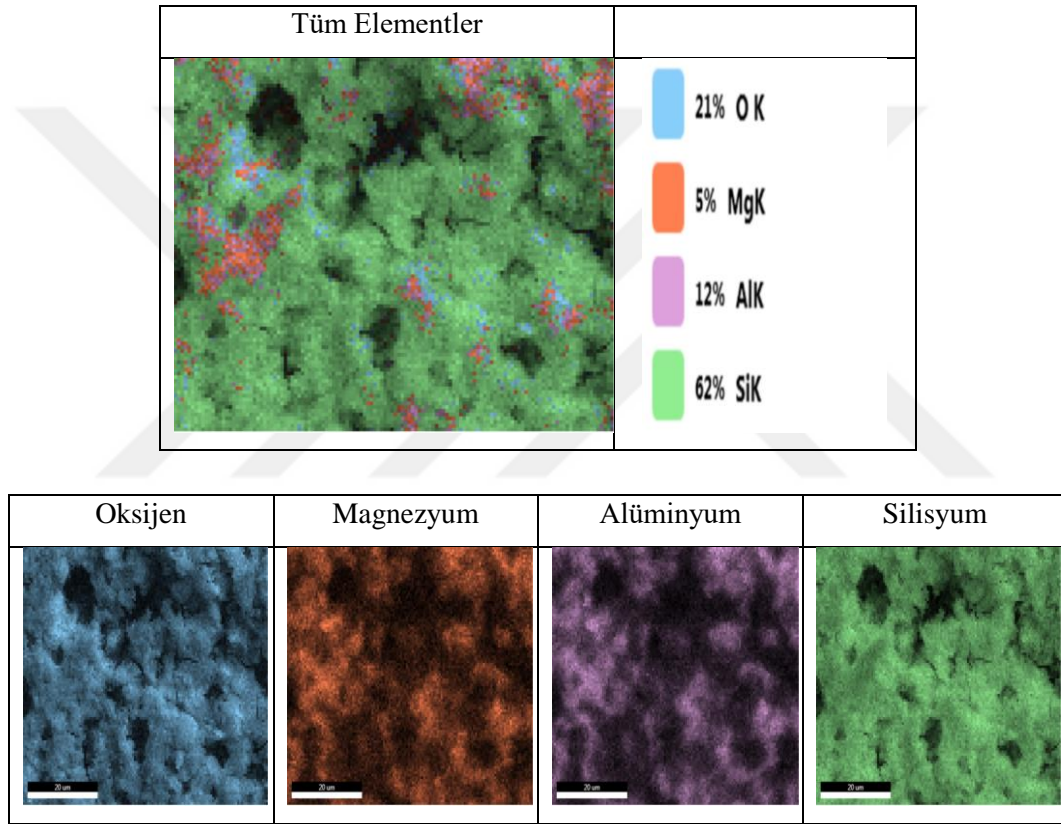
SEM analizi yapılacak numunelerin incelenebilmesi amacıyla yüzeyleri iletken özelliğe sahip olan altın ile kaplanmıştır. Kaplama kalınlığı 1-1,2 nm arasındadır. SEM cihazındaki görüntüler 1.000, 5.000 ve 10.000x büyütmelerle alınmıştır. Bu analizlere ait görüntüler Şekil 4.1’de verilmektedir.



Şekil 4.1. SEM görüntüleri

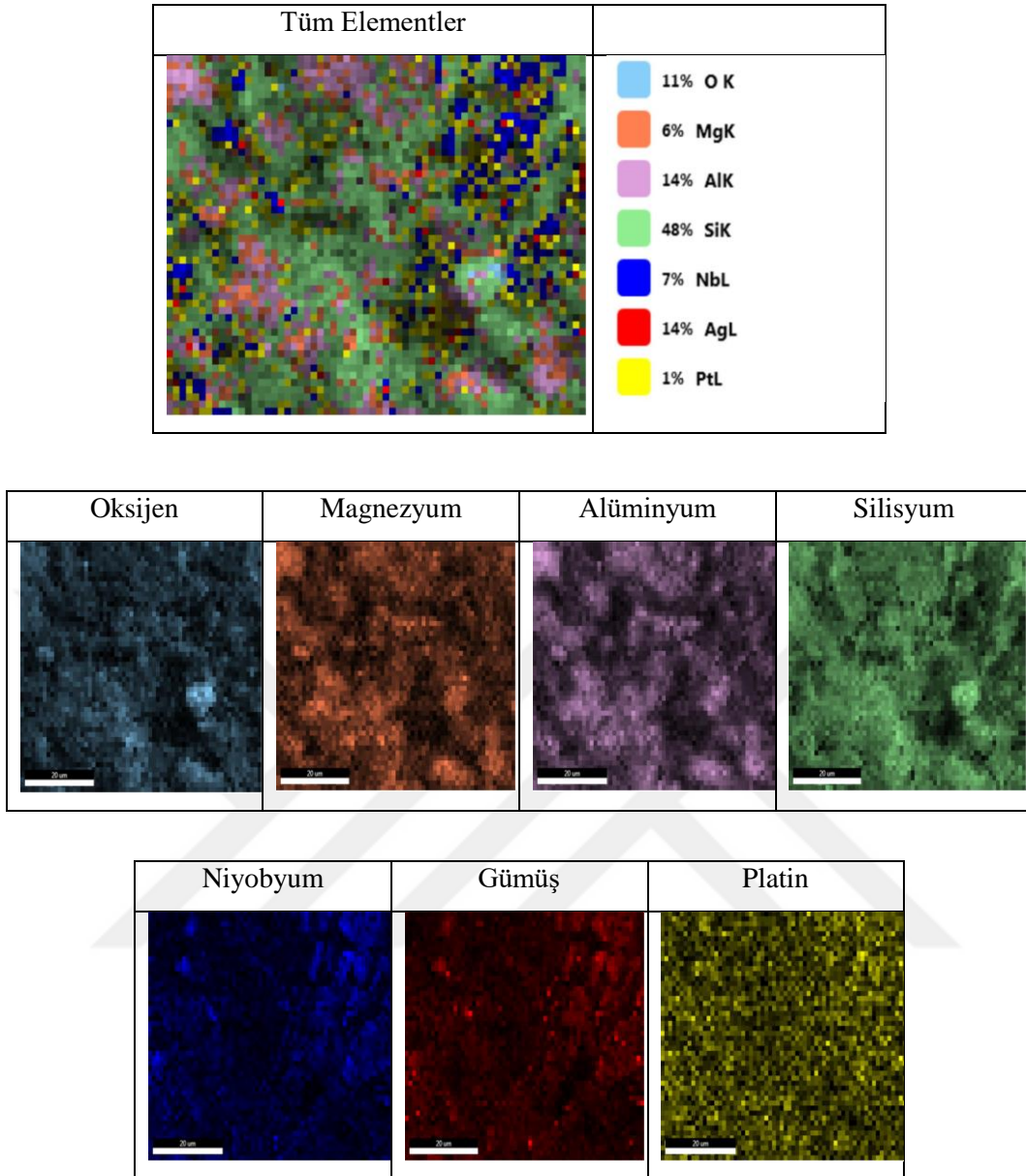
Numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde kordiyeritin kaplama öncesindeki gözenekli yapısının kaplama sonrasında da devam ettiği görülmektedir. Yapılan inceleme sonucunda katalitik etki etmesi beklenen maddelerin yüzeye ve gözeneklere homojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca ısı işleminden dolayı kaplamada kullanılan elementlerin kümeleşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. SEM görüntüleri ile yüzeyde çeşitli yerlerde parlamalar olduğu belirlenmiştir. Yüzeyde görülen bu parlamalar oksijen atomlarından kaynaklanmış olabilir.

SEM cihazında yapılan EDS analizi ile analitik haritalama (mapping) yapılmış ve elementel analiz gerçekleştirilmiştir. EDS analizleri SEM görüntüleri üzerinde seçilen bir bölgede 2500x büyütmeyle alınmış olup Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4 ve Şekil 4.5’de yer almaktadır.



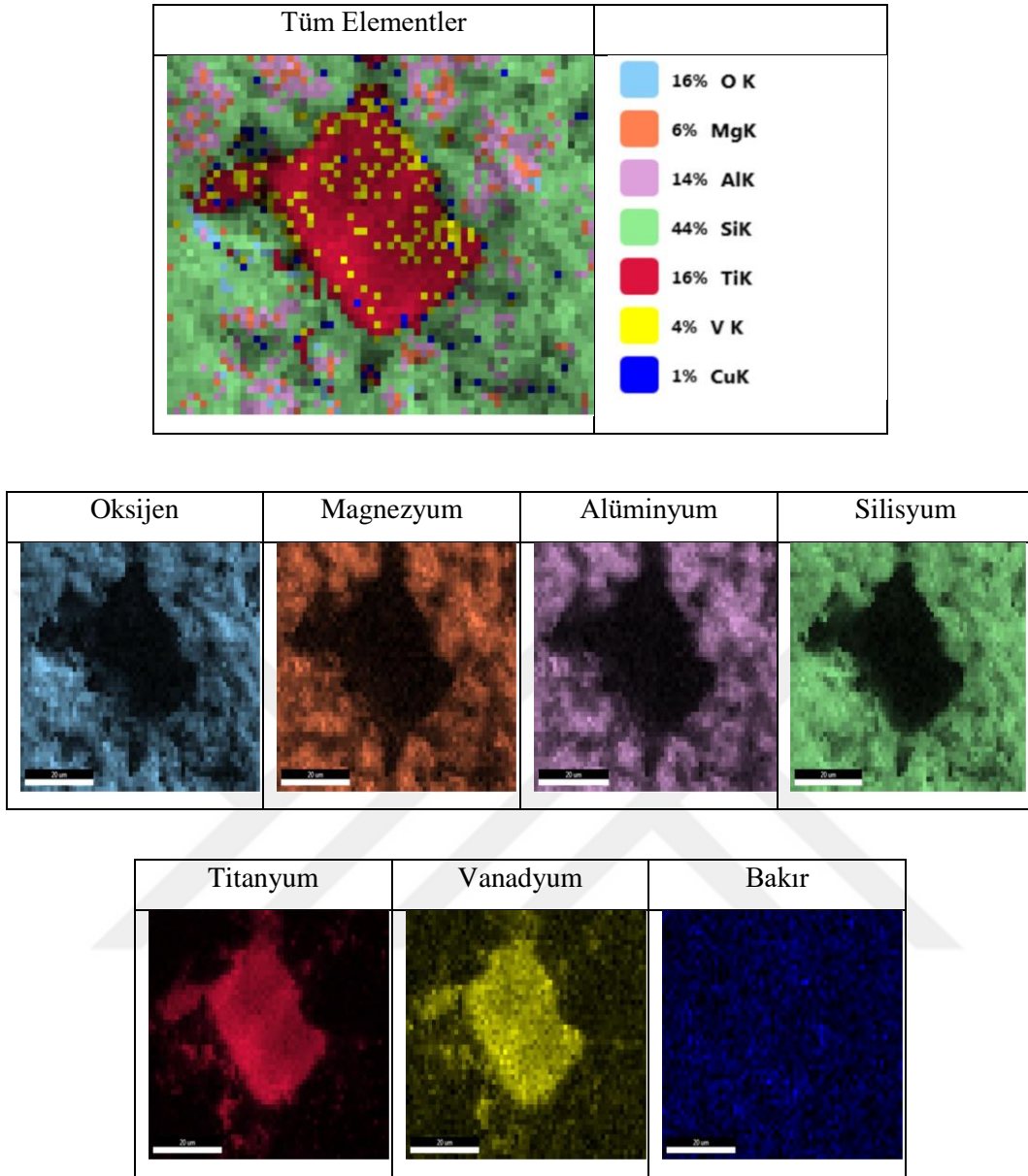
Şekil 4.2. Kordiyerite ait EDS haritalandırma

Şekil 4.2’deki EDS haritalandırma görüntülerinde kordiyeritin içeriğini oluşturan oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin yüzeye ve gözeneklere homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Görüntüde en yüksek orana sahip element Si’dir. Bu durum literatüre uygundur. Yapıda herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır.



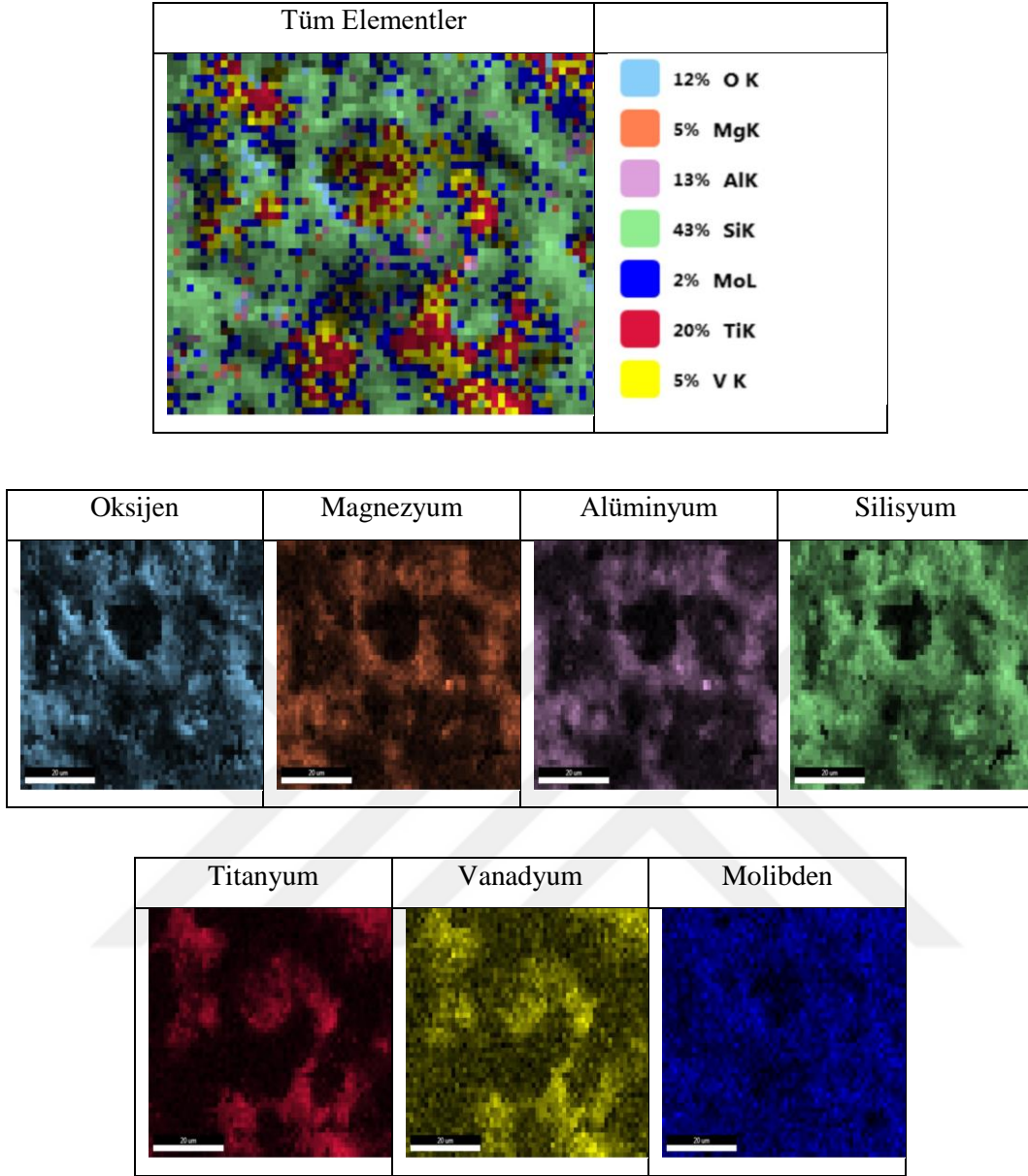
Şekil 4.3. ANP katalizörüne ait EDS haritalandırma

ANP katalizörüne ait EDS haritalandırma görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Görüntülerde kordiyeritin yapısında bulunan O, Mg, Al ve Si elementlerinin değişik oranlarda katalizörün yapısında da bulunduğu görülmektedir. Kaplama sonucu katalitik etki göstermesi beklenen Ag, Nb ve Pt elementlerinin yüzeye ve gözeneklere nüfuz ederek homojen dağılım gösterdiği belirlenmiştir. Görüntülerde herhangi bir safsızlığa rastlanmamıştır.



Şekil 4.4. TVC katalizörüne ait EDS haritalandırma

TVC katalizörüne ait EDS haritalandırma görüntüleri Şekil 4.4'de verilmektedir. Görüntülerde kordiyeritin yapısında bulunan O, Mg, Al ve Si elementlerinin yanı sıra kaplamada kullanılan Ti, V ve Cu elementlerinin de mevcut olduğu görülmektedir. Katalitik etki göstermesi beklenen V ve Cu elementleri yüzeye ve gözeneklere homojen olarak dağılmıştır. Ti ise yer yer kümeleşme eğilimindedir. Bu durumun ısıl işlemden kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapıda safsızlık bulunmamaktadır.



Şekil 4.5. TVM katalizörüne ait EDS haritalandırma

Şekil 4.5'de TVM katalizörüne ait EDS haritalandırma görüntüleri yer almaktadır. Görüntülerde hem kaplama işleminde kullanılan elementlerin hem de kordiyeritin yapısında bulunan elementlerin yüzeye ve gözeneklere homojen bir şekilde dağıldığı görülmektedir. Kordiyeritin yapısında bulunan Si elementinin oranının bütün katalizörlerde olduğu gibi TVM katalizöründe de yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katalizörün yapısında safsızlık bulunmamaktadır. Veriler katalizör üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğini göstermektedir.

4.1.2. BET Yüzey Alanı Analizi

Kordiyerit ve üretilen katalizörlerin BET yüzey alanları ve gözenek boyutları azot gazı kullanılarak tespit edilmiştir. Yüzey alanları 0,05-0,3 bağıl basınç (P/P_0) aralığının en az üç noktasında adsorbe olmuş gaz hacminin ölçülmesi ve verilerin BET eşitliğinde kullanılmasıyla tespit edilmektedir. Gözenek boyutları ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metoduna göre belirlenmektedir. Numunelerin yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacimleri ile ilgili veriler Tablo 4.1’de görülmektedir.

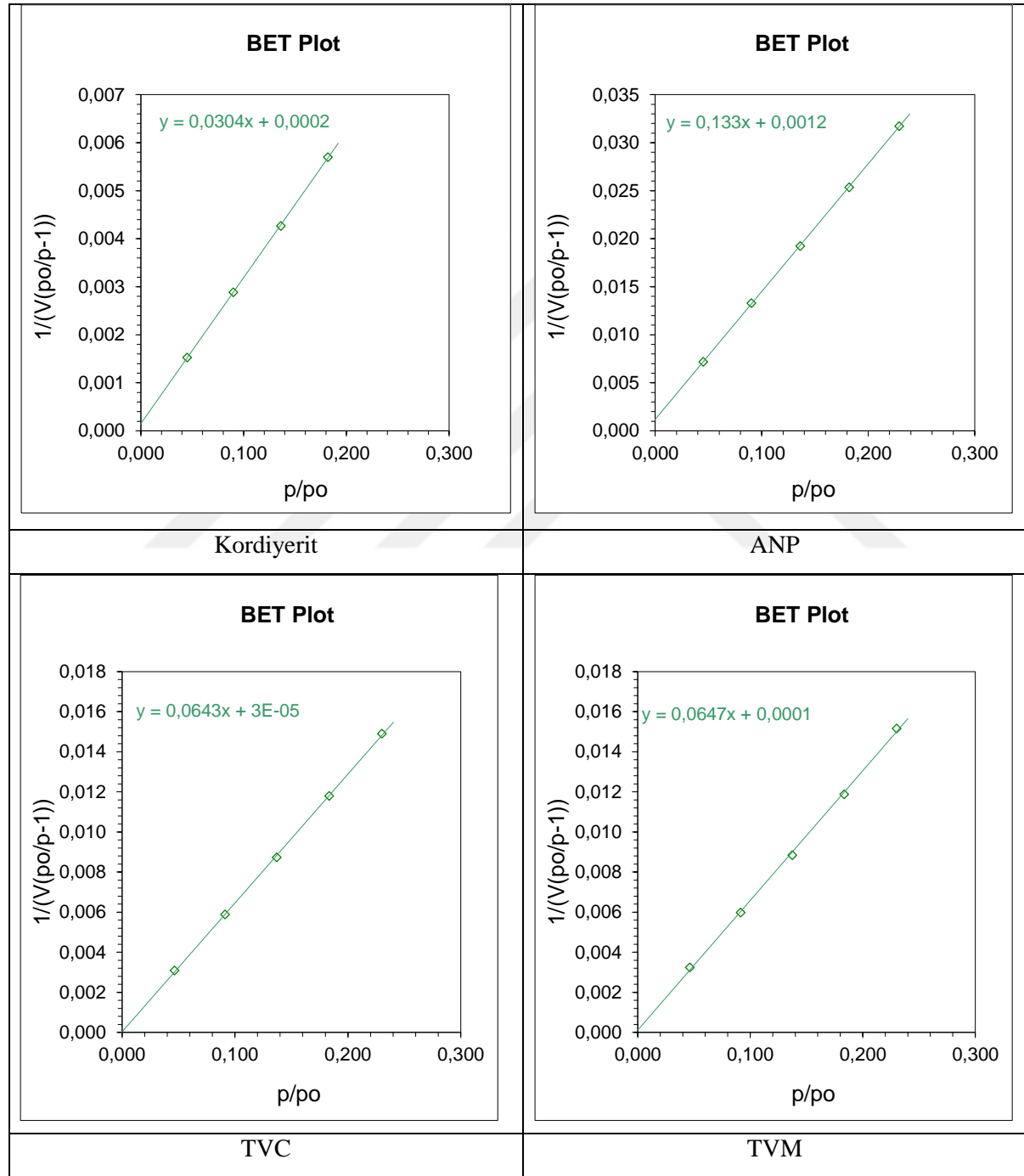
Tablo 4.1. Yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi değerleri

		Kordiyerit	ANP	TVC	TVM
BET yüzey alanı (m^2/g)	Asitle Muamele Edilmeyen	0,4568	0,6046	0,5655	0,5099
	Asitle Muamele Edilen	143,821	32,704	68,272	67,767
Langmuir yüzey alanı (m^2/g)	Asitle Muamele Edilmeyen	0,6105	0,8206	0,7513	0,6727
	Asitle Muamele Edilen	188,364	43,474	90,108	91,417
Mikro gözenek alanı (m^2/g)	Asitle Muamele Edilmeyen	0,183	0,412	0,168	0,118
	Asitle Muamele Edilen	27,867	0,485	25,567	17,996
Mikro gözenek hacmi (mm^3/g)	Asitle Muamele Edilmeyen	0,951	1,807	1,169	1,109
	Asitle Muamele Edilen	9,819	0,171	9,009	6,341

Tablo 4.1’de verilen BET yüzey alanı sonuçlarına göre asit muamelesi ile kordiyeritin yüzey alanı 319 kat, ANP’nin yüzey alanı 53 kat, TVC’nin yüzey alanı 136 kat ve TVM’nin yüzey alanı 134 kat artış göstermiştir. En yüksek yüzey alanına sahip katalizör TVC katalizörüdür. En düşük yüzey alanı ANP katalizörüne aittir. Yüzey alanının az olması Pt elementinin atom yapısının büyük olmasından kaynaklanmaktadır.

Langmuir yüzey alanı analizi, adsorplanan gazın tek tabaka halinde adsorbe olduğu, tüm yüzeye homojen biçimde dağıldığı ve adsorbe olan gazların kendi aralarında etkileşmediği varsayımına dayanmaktadır. Asit muamelesi sonucu kordiyerit ile ANP, TVC ve TVM katalizörlerinin Langmuir yüzey alanı sırasıyla 308, 53, 120 ve 136 kat artış göstermiştir.

Gözeneklerin yüzey alanları ve hacimleri BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metoduyla tayin edilmektedir. BJH analizleri adsorpsiyon ve desorpsiyon teknikleri kullanılarak yapılmaktadır. Tablo 4.1’de asit muamelesi sonucu kordiyerit, ANP, TVC ve TVM yapılarının mikro gözenek alanlarında yaklaşık olarak sırayla 152, 1,2, 152 ve 152 kat artış olduğu görülmektedir. Asit muamelesi ile üretilen katalizörlerin hem mikro gözenek alanları hem de mikro gözenek hacimleri kordiyerite göre daha düşük değerdedir. Gözenek hacmi azaldıkça yüzey alanı da azalmaktadır.



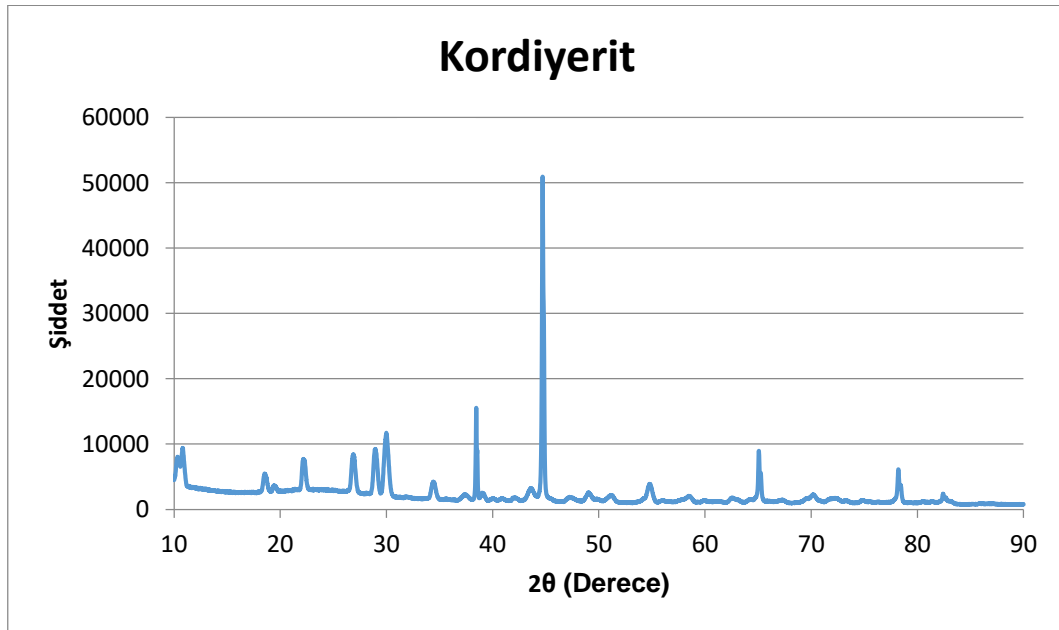
Şekil 4.6. BET doğruları

BET doğruları yüzey alanı hakkında bilgi veren doğrulardır. BET doğruları $0,05 < P/P_0 < 0,3$ aralığındaki bağıl denge basıncının adsorplama kapasitelerinin belirlenmesiyle elde edilmiştir. BET eşitliği $1/[V(P_0/P)-1] = 1/V_m C + [C-1(P/P_0)]/V_m C$ şeklindedir. Bu denklemde V adsorbe edilen azot gazı miktarını, P/P₀ bağıl basıncı, V_m tek tabaka kapasitesini (1g adsorplayıcının yüzeyinin tek tabaka olarak kaplanması için gerekli madde miktarı) göstermektedir. C sıcaklığa bağlı olan bir sabittir. Bağıl basınç değerlerine karşı $1/[V(P_0/P)-1]$ değerlerinin grafiğe geçirilmesiyle çizilen BET doğruları Şekil 4.6'da gösterilmiştir. BET doğrusunun eğimi $(C-1)/V_m C$, BET doğrusunun kayması ise $1/V_m C$ değerleridir. Yüzeyin adsorplama gücü ne kadar çok olursa C o kadar büyük olmaktadır ve $1/V_m C$ terimi yaklaşık 0 olmaktadır. C'nin çok büyük olması durumunda BET doğrusunun eğimi olan $(C-1)/V_m C$ teriminde 1 ihmal edilmekte ve $1/V_m$ şeklinde ifade edilmektedir. Böylece monomoleküler (tek tabaka) kapasitesi bulunmaktadır ve bu verilerin kullanımıyla özgül yüzey alanı hesaplanmaktadır. Katalizörlerin BET doğrularının eğiminden yararlanarak en yüksek yüzey alanına sahip katalizörün TVC, en düşük yüzey alanına sahip katalizörün ise ANP katalizörü olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçların Tablo 4.1'deki veriler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

4.1.3. XRD Analizi

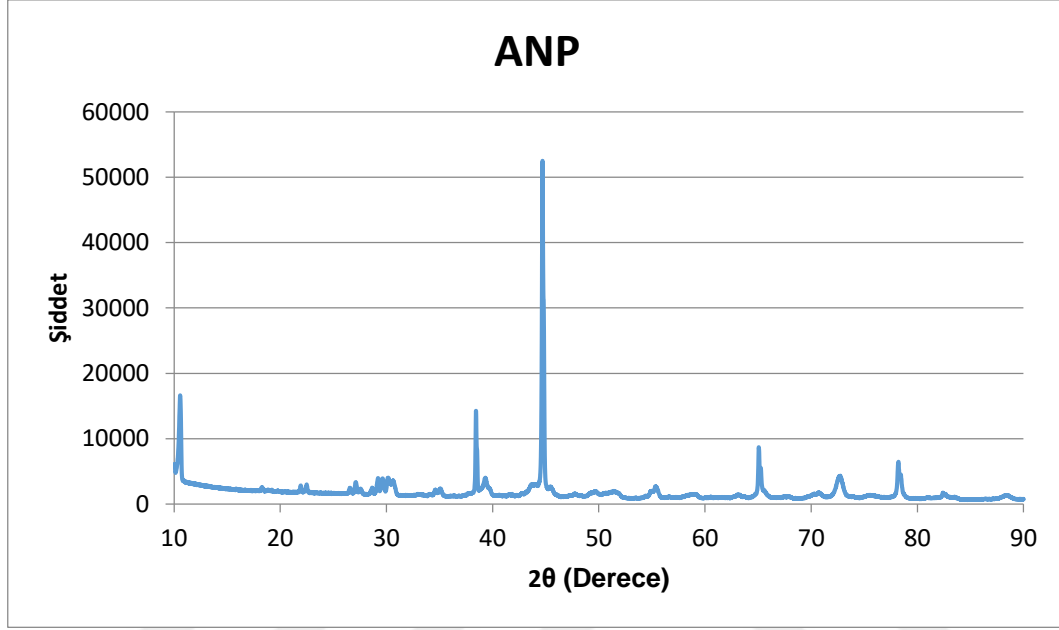
Katalizörlerin üretimi sırasında uygulanan işlemler yapısal değişimlere neden olmaktadır. Bu değişimler XRD analizi ile belirlenmektedir.

Kordiyerit malzemenin ve katalizörlerin XRD grafikleri Şekil 4.7, Şekil 4.8, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da görülmektedir. XRD grafiklerindeki piklerin analizi referans değerlerinden faydalanılarak yapılmıştır.



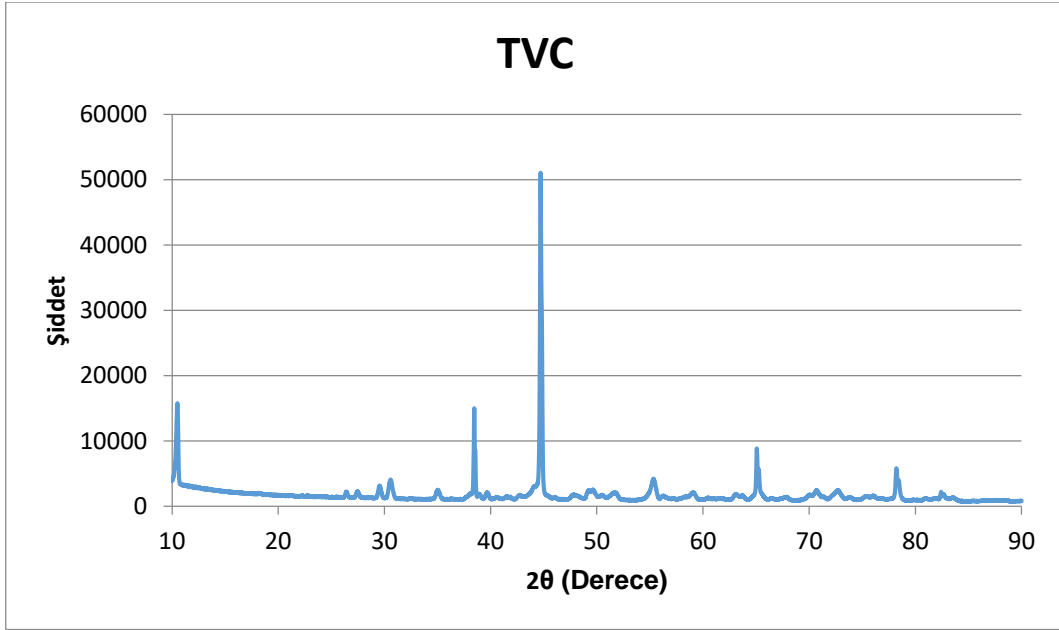
Şekil 4.7. Kordiyerite ait XRD grafiği

Kordiyerite ait XRD deseni Şekil 4.7’de görülmektedir. Desende ortorombik yapı fazındaki kordiyerit ($\text{HAl}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$) ve kübik yapı fazındaki alüminyum (Al) pikleri bulunmaktadır. $2\theta \approx 38^\circ$, 45° , 65° , 78° açı değerlerindeki şiddetli pikler Al’ye aittir ve bu piklerin oranı % 26,5’tir. Bileşik halinde bulunan kordiyerite ait piklerin oranı ise %73,5’tir ve bu piklerin en şiddetli olduğu açılar yaklaşık olarak $10,5^\circ$, 22° , $26,5^\circ$, 29° ’dir.



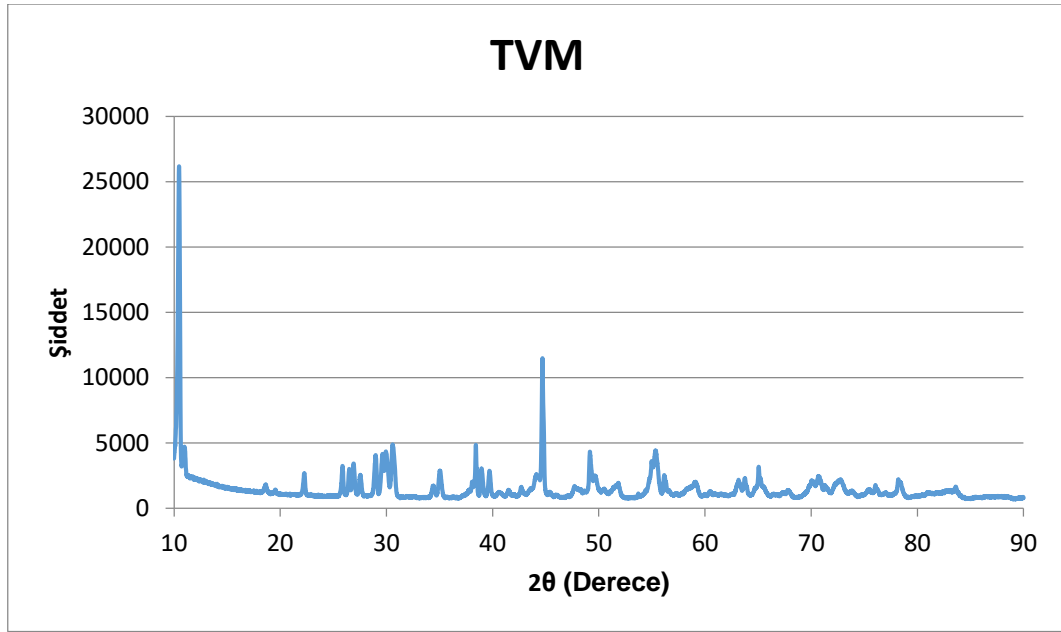
Şekil 4.8. ANP katalizörüne ait XRD grafiği

ANP katalizörüne ait XRD deseni Şekil 4.8’de görülmektedir. Grafikte ortorombik yapısında bulunan kordiyerit ($\text{HAl}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$), kübik yapısında bulunan gümüş platin (Ag_3Pt), niyobyum platin (Nb_3Pt), gümüş alüminyum ($\text{Ag}_{1.2}\text{Al}_{2.8}$) ve monoklinik yapısında bulunan koesit (SiO_2) bileşiklerine ait pikler görülmektedir. Ag_3Pt , Nb_3Pt , $\text{Ag}_{1.2}\text{Al}_{2.8}$ ve SiO_2 bileşiklerine ait pik oranları sırasıyla %0,1, %1,3, %32,4 ve %12,5’dir. Kaplama sonrası yeni bileşiklerin oluşumu nedeniyle kordiyerite ait pik oranı % 53,7’ye düşmüştür. $\text{Ag}_{1.2}\text{Al}_{2.8}$ bileşiğine ait piklerin $38,5^\circ$, $44,7^\circ$, 65° , $78,2^\circ$ açı değerlerinde, SiO_2 bileşiğine ait piklerin $26,5^\circ$, 29° açı değerlerinde şiddetleri fazladır. $38,7^\circ$, 45° , $65,5^\circ$, $78,7^\circ$ açı değerlerinde gözlenen pikler Ag_3Pt bileşiğine, $24,6^\circ$, $35,1^\circ$, $39,3^\circ$, $43,3^\circ$, $68,7^\circ$ açı değerlerinde gözlenen pikler ise Nb_3Pt bileşiğine aittir. ANP katalizörüne ait XRD grafiğinde gözlenen pikler katalitik etki etmesi beklenen elementlerin bağ yapılarak bileşik oluşturduğunu göstermektedir.



Şekil 4.9. TVC katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 4.9’da TVC katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD deseninde tespit edilen bileşikler ve bu bileşiklere ait piklerin oranları alüminyum silikon ($Al_{3,85}Si_{0,15}$) %57,3, kordiyerit ($Al_4Mg_2O_{18}Si_5$) %30,9, bakır titanyum (Cu_3Ti) %1,9 ve vanadyum dioksit (VO_2) %9,9’dur. $Al_{3,85}Si_{0,15}$ kübik, $Al_4Mg_2O_{18}Si_5$ hekzagonal, Cu_3Ti ortorombik ve VO_2 tetragonal kristal yapısına sahiptir. $2\theta \approx 10,5^\circ, 21,5^\circ, 26^\circ, 28,5^\circ, 29,5^\circ$ açı değerlerindeki pikler $Al_4Mg_2O_{18}Si_5$ ’e, $2\theta \approx 40^\circ, 41,5^\circ, 45^\circ$ açı değerlerindeki pikler Cu_3Ti ’a aittir. $Al_{3,85}Si_{0,15}$ ’a ait pikler $38,5^\circ, 44,5^\circ, 65^\circ, 78^\circ$ açı değerlerinde, VO_2 ’e ait pikler ise $27,5^\circ, 37^\circ, 55^\circ$ açı değerlerinde şiddetlidir. Kaplama öncesinde %73,5 pik oranına sahip olan kordiyeritin kaplama sonrasındaki pik oranı %30,9’a düşmüştür. Bu durum kaplamada kullanılan metallerin bağ yapması sonucu oluşan bileşiklerin pik oranından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.10. TVM katalizörüne ait XRD grafikleri

Şekil 4.10'da TVM katalizörüne ait XRD deseni yer almaktadır. Desende kordiyerit ($\text{HA1}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$), vanadyum (II) oksit (VO), molibden oksit (MoO_3), titanyum (III) vanadat (TiVO_4) bileşiklerine ait piklere rastlanmıştır. Bu bileşiklerin pik oranları sırayla %75,9, %21,5, %1 ve %1,6'dır. $\text{HA1}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$ ortorombik, VO kübik, MoO_3 ortorombik, TiVO_4 tetragonal kristal yapısındadır. $2\theta \approx 10,5^\circ$, 22° , 27° , 29° , 30° açı değerlerinde gözlenen pikler $\text{HA1}_4\text{Mg}_2\text{O}_{18}\text{Si}_5$ 'e, $2\theta \approx 38^\circ$, 44° , 64° açı değerlerindeki pikler ise VO bileşiğine aittir. MoO_3 bileşiği $2\theta \approx 12,8^\circ$, $23,4^\circ$, $25,8^\circ$, $27,4^\circ$, 39° , TiVO_4 bileşiği ise $2\theta \approx 27,5^\circ$, $36,2^\circ$, $54,5^\circ$ açı değerlerinde şiddetli piklere sahiptir. TVM katalizörüne ait XRD deseninde pik şiddetlerinde değişiklik tespit edilmiştir. Pik şiddetlerindeki değişim bazı fazların bozularak yeni fazların oluşmasından kaynaklanmaktadır.

Kordiyerit ile ANP ve TVM katalizörlerine ait XRD analizlerinde değişen oranlarda ortorombik yapı fazında bulunan kordiyerit piklerine rastlanmıştır. TVC katalizöründe ise hekzagonal yapı fazında kordiyerit pikleri mevcuttur. TVM katalizöründe kordiyerite ait pik şiddeti kaplama öncesi ile kaplama sonrasında farklılık göstermektedir. Pik şiddetindeki değişim yeni fazların oluşumundan kaynaklanmaktadır. Katalizörlere ait XRD desenlerinde kaplamada kullanılan katalitik etki etmesi beklenen metallerin bağ yaparak kristal yapı oluşumuna katıldığı sonucuna varılmıştır.

4.2. Test Sonuçları

4.2.1. Motora Ait Emisyon Kontrol Sistemi Olmaksızın Yapılan Ölçümler

Deney sisteminde kullanılan motora ait emisyon kontrol sistemi olmaksızın yapılan ölçüm sonuçları Tablo 4.2’de verilmektedir. Bu ölçümler 1 kW, 2 kW, 3 kW, 4 kW yüklerde yapılmıştır.

Tablo 4.2. Egzoz emisyon kontrol sistemi olmaksızın yapılan test motoru emisyon ölçüm sonuçları

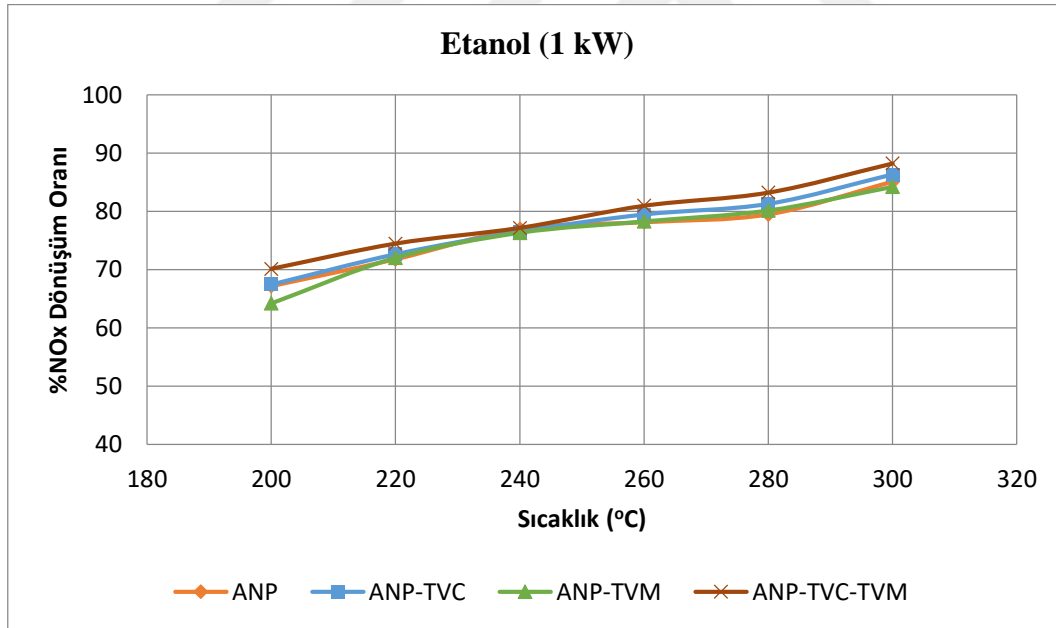
Emisyon \ Yük (kW)	0	1	2	3	4
O ₂ (%)	15,75	14,93	14,14	13,73	13,47
CO ₂ (%)	3,65	4,27	4,88	5,11	5,44
CO (%)	0,061	0,048	0,039	0,033	0,032
NO (ppm)	175	247	327	371	366
NO _x (ppm)	184	263	344	387	380
NO ₂ (ppm)	9	16	17	16	14
SO ₂	0	0	0	0	0
Propan	117	116	114	114	115
Hekzan	64	64	63	63	63
C _x H _y	64	64	63	63	63
K (1/m)	0,049	0,051	0,056	0,066	0,148
N (%)	2,1	2,2	2,4	2,8	6,2

4.2.2. SCR Performans Test Sonuçları

Üretilen katalizörler SCR performans testine tabii tutularak NO_x dönüşüm oranları belirlenmiştir. Testler ANP katalizörü ile TVC ve TVM katalizörü kombin edilerek, 30000 h^{-1} alan hızında, $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $300 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, farklı yüklerde (1 kW, 2 kW, 3 kW, 4 kW), farklı indirgeyiciler (etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bu alkollerin eşit oranda karışımı) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Katalizör kombinleri oluşturulurken her bir katalizörden eşit miktarda kullanılmış ve oluşturulan katalizörlerin hacimleri 200 cm^3 olacak şekilde ayarlanmıştır.

4.2.2.1. 1 kW Motor Yükü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO_x Dönüşüm Oranlarına Etkisi

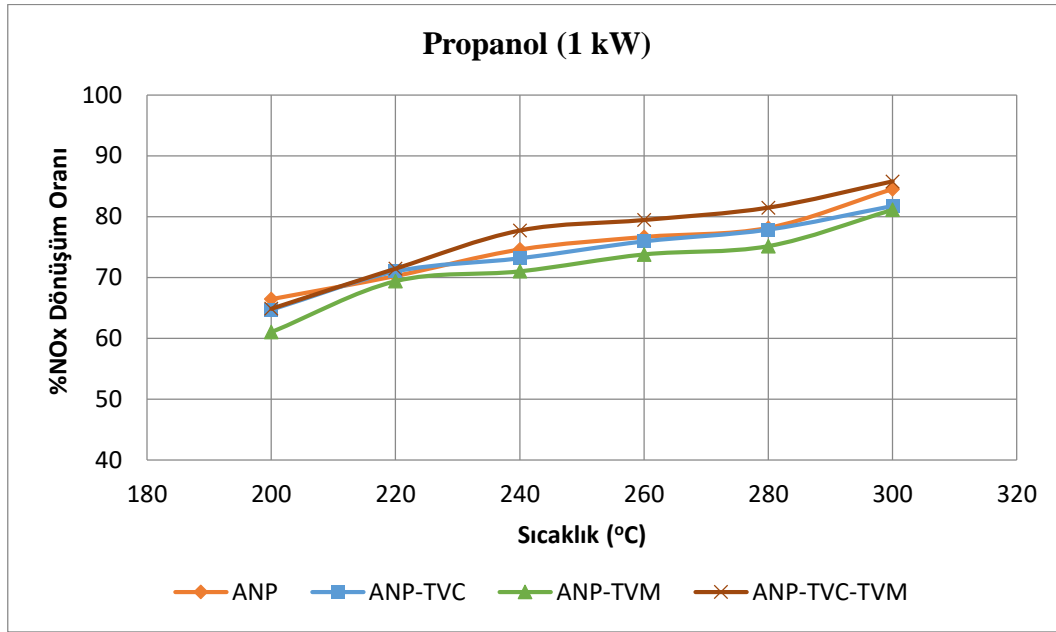
1 kW motor yükü altında yapılan testlerde indirgeyici olarak etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bunların eşit oranlarda karışımı kullanılmıştır. ANP katalizörünün NO_x dönüşüm oranlarına etkisi belirlendikten sonra ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranlarına etkileri araştırılmıştır. Elde edilen verilerin grafikleri ve yorumları aşağıda yer almaktadır.



Şekil 4.11. 1 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

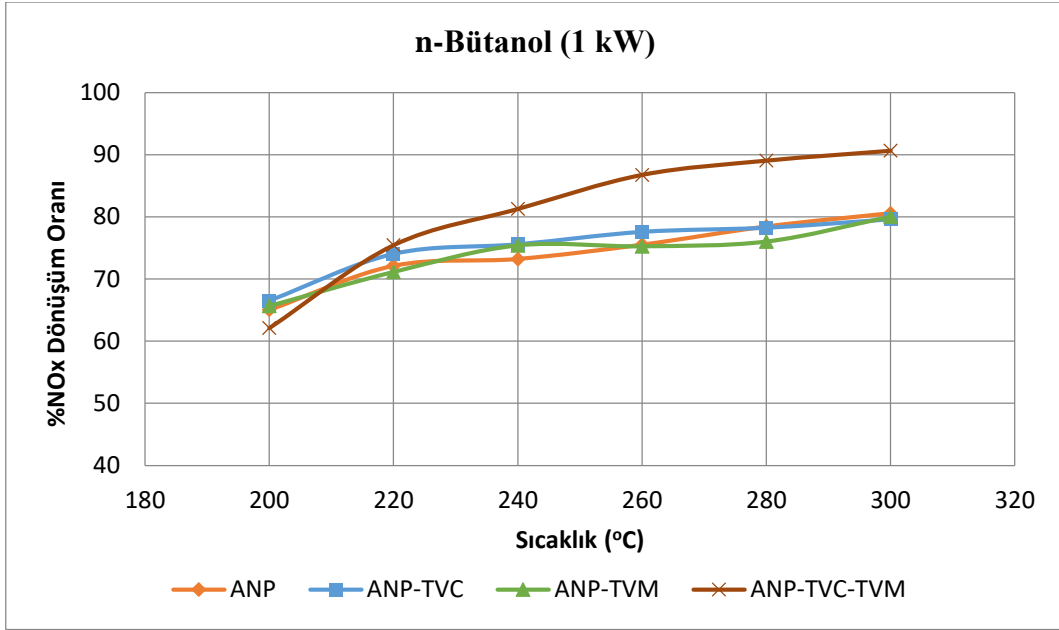
Şekil 4.11’de 1 kW motor yükü altında ve 30000 h^{-1} ’de indirgeyici olarak etanolün kullanılmasıyla elde edilen NO_x dönüşüm oranlarının sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. Katalizörler ile yapılan testlerde sıcaklık artışına bağlı olarak NO_x dönüşüm oranlarının arttığı görülmektedir. NO_x dönüşüm oranındaki artış sıcaklık artışıyla katalitik aktivitenin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin kullanımıyla elde edilen ortalama

NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %76,5, %77,3, %75,9 ve %79,1'dir. Bütün katalizörler ile maksimum NO_x dönüşümü 300 °C'de ölçülmüş olup bu değerler ANP için %85,1, ANP-TVC için %86,4, ANP-TVM için %84,2 ve ANP-TVC-TVM için %88,3'dür. 240 °C sıcaklıkta bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları birbirine çok yakındır. ANP-TVM katalizörü hem 200 °C hem de 300 °C sıcaklıkta en düşük aktiviteyi göstermiştir. Bütün sıcaklıklarda en iyi verim üç katalizörün kombin edildiği ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir.



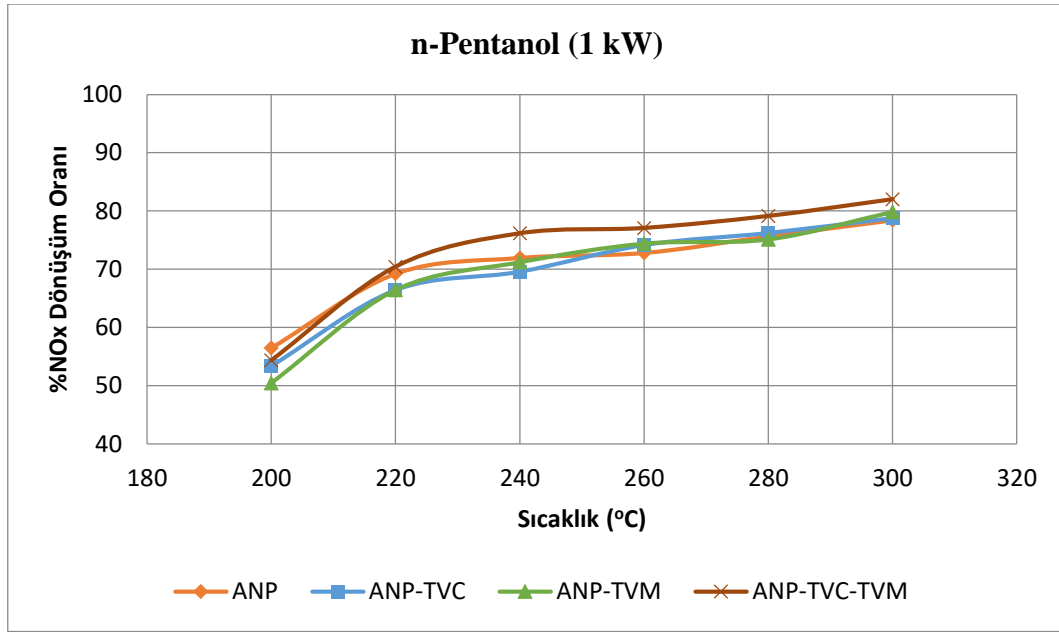
Şekil 4.12. 1 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.12'de 1 kW motor yükü altında indirgeyici olarak propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkileri görülmektedir. Sıcaklık artışıyla NO_x dönüşüm oranı artmakta ve en fazla NO_x dönüşümü 300 °C sıcaklıkta elde edilmektedir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin maksimum NO_x dönüşüm oranları sırayla %84,5, %81,7, %81,1 ve %85,8'dir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x dönüşüm oranları ise sırasıyla %75,1, %74, %71,9 ve %76,8'dir. Sıcaklık artışı üçlü katalizör kombininin aktivitesinin daha fazla iyileşmesini sağlamış ve hem maksimum NO_x dönüşümü hem de en yüksek ortalama NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. ANP-TVC-TVM katalizörünün 300 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranı en yüksek iken 200 °C sıcaklıkta en yüksek NO_x dönüşüm oranı ANP katalizörüne aittir. Bu durumun Pt içerikli katalizörlerin katalitik aktivitesinin düşük sıcaklıklarda daha iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. ANP-TVM katalizörünün bütün sıcaklıklardaki verimi en düşük seviyededir.



Şekil 4.13. 1 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

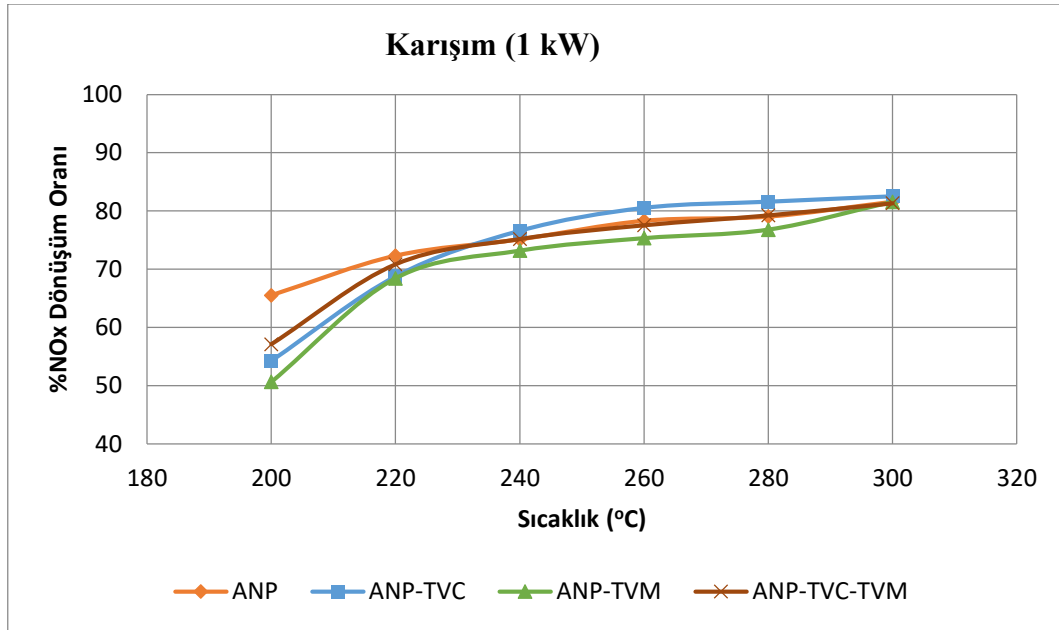
1 kW motor yükü altında indirgeyici olarak n-bütanol kullanılarak yapılan testlerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları Şekil 4.13'de görülmektedir. En yüksek NO_x dönüşümü 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. ANP, ANP-TVC ve ANP-TVM katalizörlerinin maksimum NO_x dönüşüm oranları sırayla %80,6, %79,6 ve %80'dir. 300 °C sıcaklıkta en iyi performansı ANP-TVC-TVM katalizörü sergilemiş olup NO_x dönüşüm oranı %90,6'dır. Vanadyumun katalitik aktivitesinin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olması nedeniyle üç katalizör kombininden oluşan katalizörün 300 °C sıcaklıkta daha fazla NO_x dönüşüm oranına sahip olduğu düşünülmektedir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x dönüşüm oranları sırayla %74,1, %75,3, %73,9 ve %80,9'dur. Ortalama NO_x dönüşüm oranı açısından en iyi değer ANP-TVC-TVM katalizörüne aittir. 200 °C sıcaklıkta en iyi performans ANP-TVC katalizörü ile elde edilmiştir ve NO_x dönüşüm oranı %66,5'dir. Pt içeriğinin azalmasına bağlı olarak ANP-TVC-TVM katalizörünün 200 °C sıcaklıktaki aktivitesinin diğer katalizörlere nazaran daha düşük olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.14. 1 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.14’de 1 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımıyla katalizörlerin NO_x dönüşüm oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi görülmektedir. 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığındaki ortalama NO_x dönüşüm oranı ANP katalizörü için %70,7, ANP-TVC katalizörü için %69,8, ANP-TVM katalizörü için %69,6 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %73,2’dir. Sıcaklık artışı bütün katalizörlerin aktivite artışına neden olmuştur ve her katalizör için maksimum NO_x dönüşüm oranı 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için maksimum NO_x dönüşümü sırayla %78,4, %78,8, %79,8 ve %82’dir. Hem maksimum NO_x dönüşümü hem de ortalama NO_x dönüşümü açısından en iyi performansa ANP-TVC-TVM katalizörü sahiptir. Bu katalizör 200 °C sıcaklık hariç bütün sıcaklıklarda en iyi aktiviteyi göstermiştir. 200 °C sıcaklıkta en iyi aktivite ANP katalizörüne ait iken en kötü aktivite ANP-TVM katalizörüne aittir. Sıcaklık 200 °C’den 220 °C’ye yükselince bütün katalizörlerin aktivitesinde hızlı bir artış görülmüştür.

n-Pentanol ile elde edilen NO_x dönüşüm oranları diğer indirgeyicilere göre daha düşük seviyededir. n-Pentanolün zincir uzunluğunun etanol, propanol ve n-bütanolün zincir uzunluğundan daha fazla olması katalitik aktivitenin azalmasına neden olmuştur. Bu durum literatür ile bağdaşmaktadır [48].



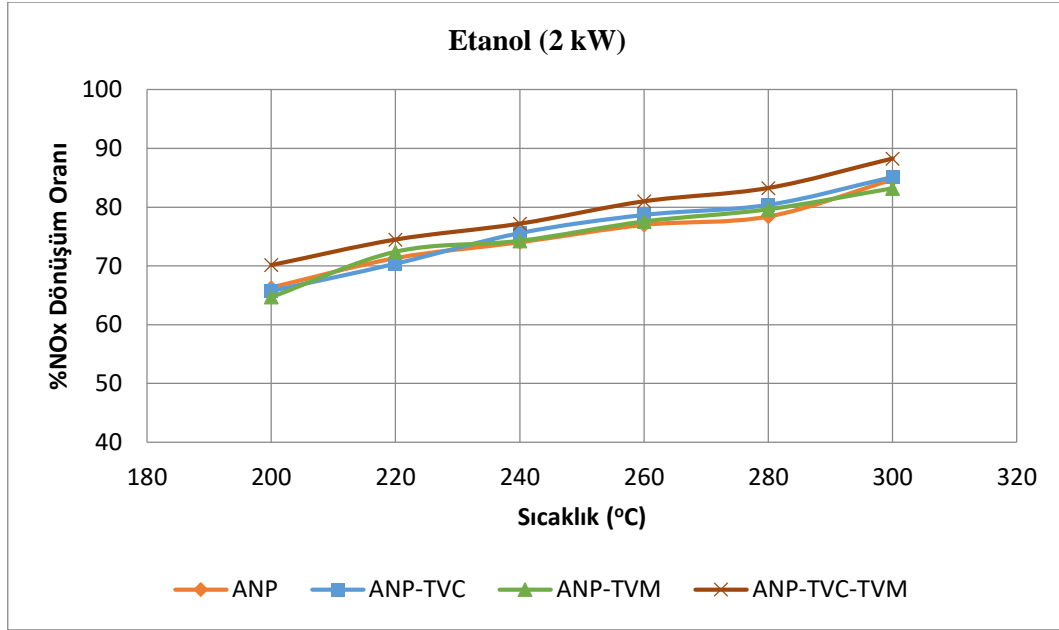
Şekil 4.15. 1 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

1 kW motor yükü altında etanol, propanol, n-bütanol ve n-pentanolün eşit oranda karışımının indirgeyici olarak kullanıldığı testlerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranlarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi Şekil 4.15’de görülmektedir. Sıcaklık artışıyla NO_x dönüşümü artmakta ve 300 °C sıcaklıkta en yüksek değere ulaşmaktadır. 300 °C sıcaklıkta ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranları sırayla %81,6, %82,5, %81,6 ve 81,3’dür. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırayla %75,3, %74,1, %71 ve 73,5’dir. Maksimum NO_x dönüşümü ANP-TVC katalizörü ile sağlanmış olmasına rağmen en yüksek ortalama NO_x dönüşümü ANP katalizörü ile elde edilmiştir. Bu durum düşük sıcaklıkta ANP katalizörünün daha iyi performans göstermesinden kaynaklanmaktadır.

1 kW yükte n-bütanol dışında bütün indirgeyicilerin kullanımıyla 200 °C sıcaklıkta en kötü performansı ANP-TVM katalizörü göstermiştir. Propanol, n-pentanol ve karışımın kullanımında 200 °C sıcaklıkta en iyi performans ANP katalizörüne aittir. Bu durum Pt katalizörünün düşük sıcaklıkta iyi aktivite göstermesinden kaynaklanmış olabilir [8,9,67]. Karışım haricinde diğer indirgeyicilerle yapılan testlerin hepsinde 300 °C sıcaklıkta en yüksek NO_x dönüşüm oranı ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. Katalizörlerin yan yana getirilerek SCR sistemine yerleştirilmesi aktivite artışına neden olmuştur. Bu durum vanadyumun 300 °C sıcaklıktaki aktivitesinin yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde katalizör yapı içerisinde gümüş oranı yükseldikçe NO_x dönüşüm oranı azalmaktadır [44,54]. ANP-TVC-TVM katalizörü bu açıdan değerlendirildiğinde çalışma yapılan diğer katalizörlere nazaran daha düşük oranda gümüş içermesi daha yüksek NO_x dönüşüm verimi elde edilmesinin ana nedeni olabilir.

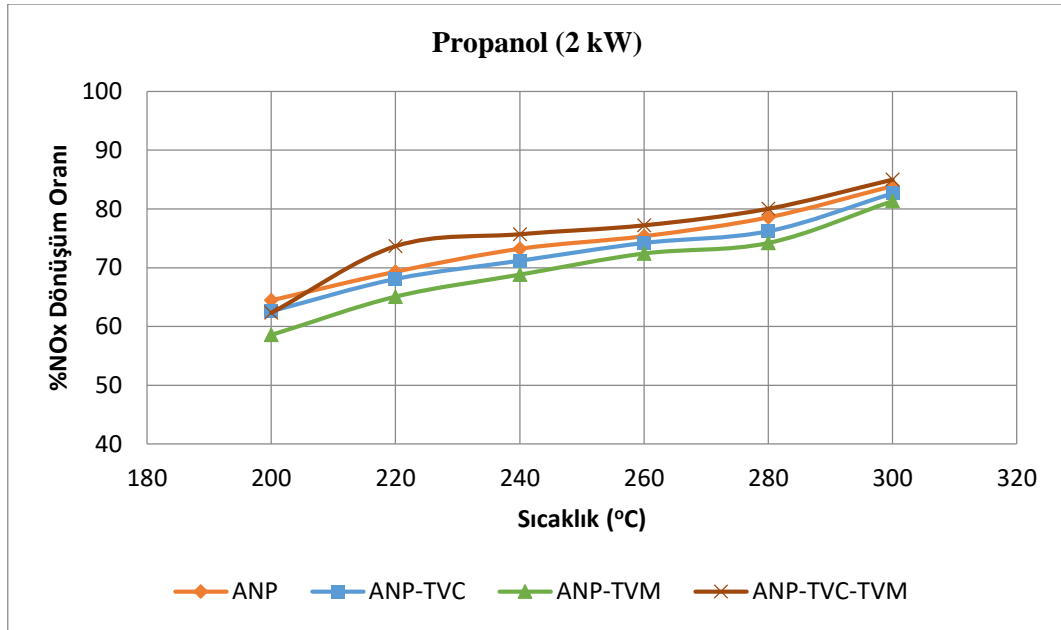
4.2.2.2. 2 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO_x Dönüşüm Oranlarına Etkisi

2 kW motor yüğü altında, 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında, 30000 h⁻¹ alan hızında etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bunların karışımının indirgeyici olarak kullanıldığı testlerde ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranları aşağıda verilmiştir.



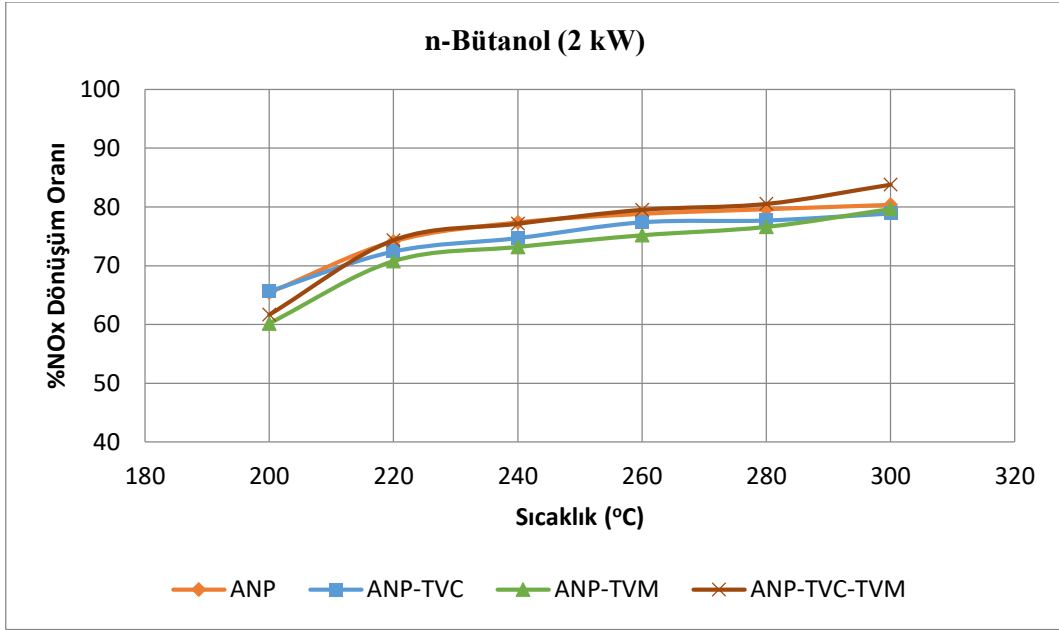
Şekil 4.16. 2 kW motor yüğü altında etanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.16'da indirgeyici olarak etanol kullanımıyla 2 kW motor yüğü altında katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları görülmektedir. 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla katalizörlerin performansında iyileşme meydana gelmiş ve NO_x dönüşüm oranları artmıştır. Bütün katalizörlerde maksimum NO_x dönüşümü 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu değer ANP katalizörü için %84,7, ANP-TVC katalizörü için %85,1, ANP-TVM katalizörü için %83,2 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %85,2'dir. Ortalama NO_x dönüşümleri ANP için %75,3, ANP-TVC için %76, ANP-TVM için %75,3 ve ANP-TVC-TVM için %78,1'dir. Hem maksimum NO_x dönüşümü açısından hem de ortalama NO_x dönüşümü açısından en iyi performans ANP-TVC-TVM katalizörüne aittir. Veriler ışığında bütün sıcaklıklarda üç katalizörün kombininden oluşan katalizörün veriminin daha iyi olduğu sonucuna varılmıştır. ANP-TVM katalizörü hem 200 °C sıcaklıkta hem de 300 °C sıcaklıkta en kötü performansı göstermiştir.



Şekil 4.17. 2 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

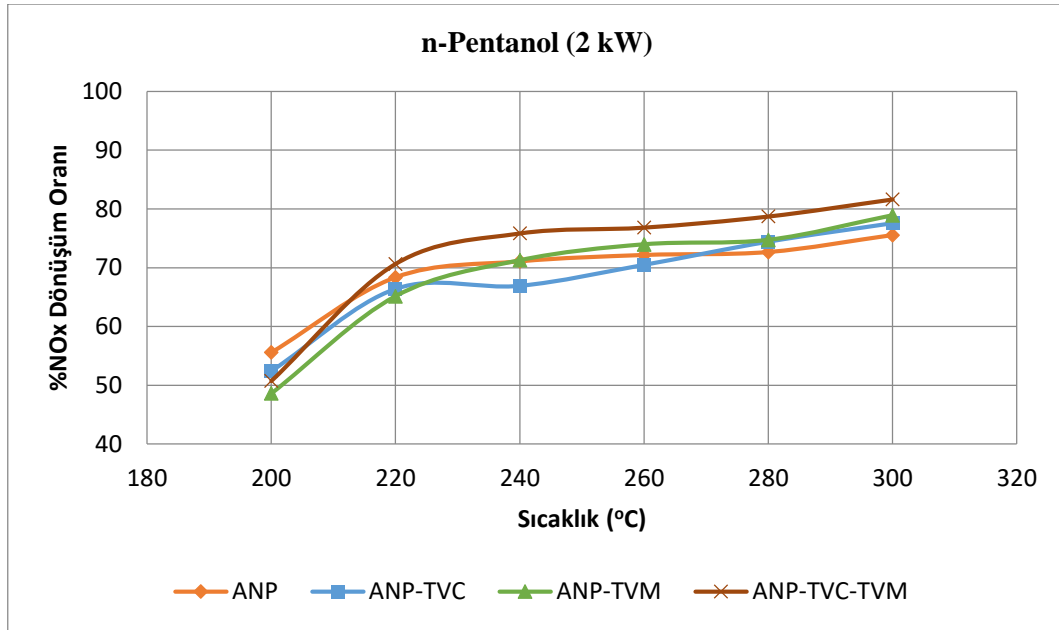
Şekil 4.17’de 2 kW motor yükü altında indirgeyici olarak propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkileri görülmektedir. Sıcaklık artışıyla tüm katalizörlerin NO_x dönüşüm oranı artmaktadır. Bunun nedeni sıcaklık artışıyla katalizörlerin performansının iyileşmesidir. Katalizörler en iyi performansı 300 °C sıcaklıkta göstermiştir ve bu sıcaklıkta elde edilen NO_x dönüşüm oranları ANP katalizöründe %83,9, ANP-TVC katalizöründe %82,7, ANP-TVM katalizöründe %81,3 ve ANP-TVC-TVM katalizöründe %85’dir. Ortalama NO_x dönüşümleri ANP için %74,2, ANP-TVC için %72,4, ANP-TVM için %70 ve ANP-TVC-TVM için %75,6’dır. Veriler incelendiğinde ANP-TVC-TVM katalizörü 200 °C sıcaklık dışında bütün sıcaklıklarda en iyi performansı göstermiştir. Bu katalizörün sıcaklık artışına bağlı olarak aktivitesinin daha fazla iyileşmesi vanadyum içeriğinin daha yüksek olmasından kaynaklanmış olabilir. Pt içerikli katalizörlerin düşük sıcaklık aktivitesinin daha iyi olmasından dolayı 200 °C sıcaklıkta en iyi performans ANP katalizörü ile elde edilmiştir. Bunun nedeni. ANP-TVM katalizörü ise hem düşük sıcaklıklarda hem de yüksek sıcaklıklarda kötü performans göstermiştir. 220 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında katalizörlerin göstermiş oldukları aktivite sıralaması ANP-TVC-TVM>ANP>ANP-TVC>ANP-TVM şeklindedir.



Şekil 4.18. 2 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.18'de 2 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının katalizörlerin NO_x dönüşüm oranlarına etkileri görülmektedir. NO_x dönüşüm oranlarının sıcaklık artışıyla yükseldiği ve 300 °C sıcaklıkta maksimum değere ulaştığı gözlenmektedir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin 300 °C sıcaklıkta belirlenen NO_x dönüşüm oranları sırayla %80,4, %78,9, %79,6, %83,8'dir. 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x oranları ise sırayla %75,9, %74,5, %72,6 ve %76,2'dir. Hem NO_x dönüşüm oranları açısından hem de ortalama NO_x dönüşüm oranı açısından en iyi performansı ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir. ANP-TVC-TVM katalizörünün düşük sıcaklıktaki aktivitesinin iyi olmamasına rağmen 300 °C sıcaklıkta katalitik aktivitesinin artmasının ana nedeni vanadyum içeriğinin fazla olmasıdır. 300 °C sıcaklıkta en kötü performans ANP-TVC katalizörüne ait iken 200 °C sıcaklıkta en iyi performansı göstermiştir. 200 °C-280 °C sıcaklık aralığında en kötü performans ANP-TVM katalizörüne aittir.

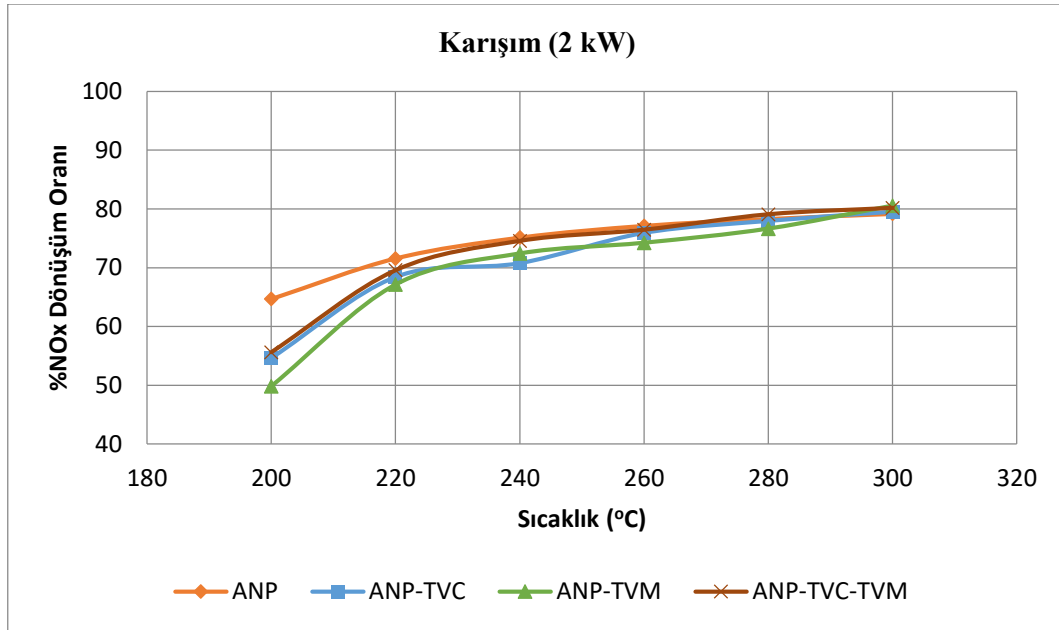
2 kW motor yükünde yapılan testlerde n-bütanol kullanımıyla elde edilen NO_x dönüşüm oranları etanol ve propanol ile elde edilen oranlardan daha düşük değerdedir. Bu durum n-bütanolün zincir uzunluğunun etanol ve propanole nazaran daha fazla olması nedeniyle katalizörlerin aktivitesinin olumsuz etkilenmesinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 4.19. 2 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında 2 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkileri Şekil 4.19'da verilmiştir. Bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları 300 °C sıcaklıkta maksimum değere ulaşmaktadır. Maksimum NO_x dönüşüm oranları ANP için %75,5, ANP-TVC için %77,5, ANP-TVM için %78,9 ve ANP-TVC-TVM için %81,6'dır. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ANP katalizöründe %69,2, ANP-TVC katalizöründe %68, ANP-TVM katalizöründe %68,7 ve ANP-TVC-TVM katalizöründe %72,4'dür. Hem ortalama NO_x dönüşüm oranı açısından hem de maksimum NO_x dönüşüm oranı açısından en iyi performans ANP-TVC-TVM katalizörüne aittir. Düşük sıcaklıkta ANP katalizörünün aktivitesi iyi olmasına rağmen yüksek sıcaklıkta aktivitesi kötüleşmiştir. 200 °C sıcaklıkta katalizörlerin aktivite sıralaması ANP>ANP-TVC>ANP-TVC-TVM>ANP-TVM şeklindedir. 300 °C sıcaklıkta ise aktivite sıralaması ANP-TVC-TVM>ANP-TVM>ANP-TVC>ANP şeklinde olmuştur.

Veriler ışığında n-pentanolün kullanımıyla elde edilen NO_x dönüşüm oranları diğer indirgeyicilerle elde edilen NO_x dönüşüm oranlarına nazaran daha düşüktür. n-Pentanolün 5 karbonlu bir alkol olması nedeniyle indirgeyici olarak kullanımı katalizörlerin verimini olumsuz yönde etkilemektedir ve SCR sistemlerinde indirgeyici olarak kullanımı istenilen oranda NO_x dönüşümünü sağlayamamaktadır. Bu durum literatür ile uyum içerisindedir [48].



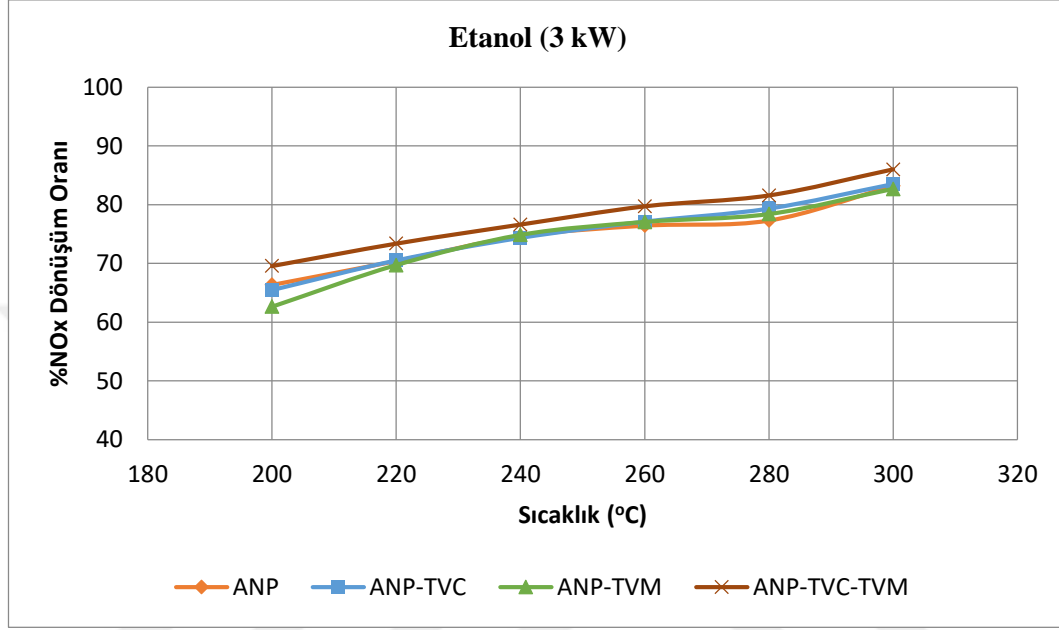
Şekil 4.20. 2 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.20'de eşit oranda alkol karışımının NO_x dönüşüm oranlarına etkileri görülmektedir. Deneyler 2 kW motor yükü altında 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. 300 °C'de maksimum NO_x dönüşümü elde edilmiştir ve bu değerler ANP katalizörü için %79,2, ANP-TVC katalizörü için %79,5, ANP-TVM katalizörü için %80,5 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %80,2'dir. Katalizörlerin 300 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranları birbirine çok yakın değerdedir. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ise ANP için %74,3, ANP-TVC için %71,2, ANP-TVM için %70,1 ve ANP-TVC-TVM için %72,6'dır. Ortalama NO_x dönüşüm oranı açısından ANP katalizörü daha iyi performans göstermiştir. Bu durum düşük sıcaklıkta ANP katalizörünün aktivitesinin daha iyi olmasından kaynaklanmaktadır. ANP katalizörü haricinde diğer katalizörlerin 200 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranlarında çok fazla azalma meydana gelmiştir.

2 kW motor yükünde yapılan testlerde sıcaklık artışıyla katalizörlerin hepsinin performansında artış gözlenmiştir. Karışım hariç bütün indirgeyicilerde 300 °C sıcaklıkta en yüksek verim ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. Etanol ve n-bütanol dışında diğer indirgeyicilerin kullanımında 200 °C sıcaklıkta ANP katalizörü daha iyi performans göstermiştir. 200 °C sıcaklıkta yapılan testlerde en kötü performans ANP-TVM katalizörüne aittir. 1 kW motor yükü ile 2 kW motor yükünde aynı indirgeyici ve aynı katalizörlerin verimleri karşılaştırıldığında genellikle motor yükü arttıkça katalizörlerin veriminde azalma eğilimi görülmüştür. Bu durum literatürle bağdaşmaktadır [67,86,106]. Ancak ANP katalizöründe n-bütanol kullanımında 2 kW motor yükünde kısmen verimin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Çoğunlukla diğer katalizörlere göre daha iyi dönüşüm oranlarının ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmesinin temel sebebi diğer katalizörlere göre daha düşük oranda gümüş içermesi olabilir. Benzer sonuçlar Popovych ve ark., He ve ark. tarafından da elde edilmiştir [44,54].

4.2.2.3. 3 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO_x Dönüşüm Oranlarına Etkisi

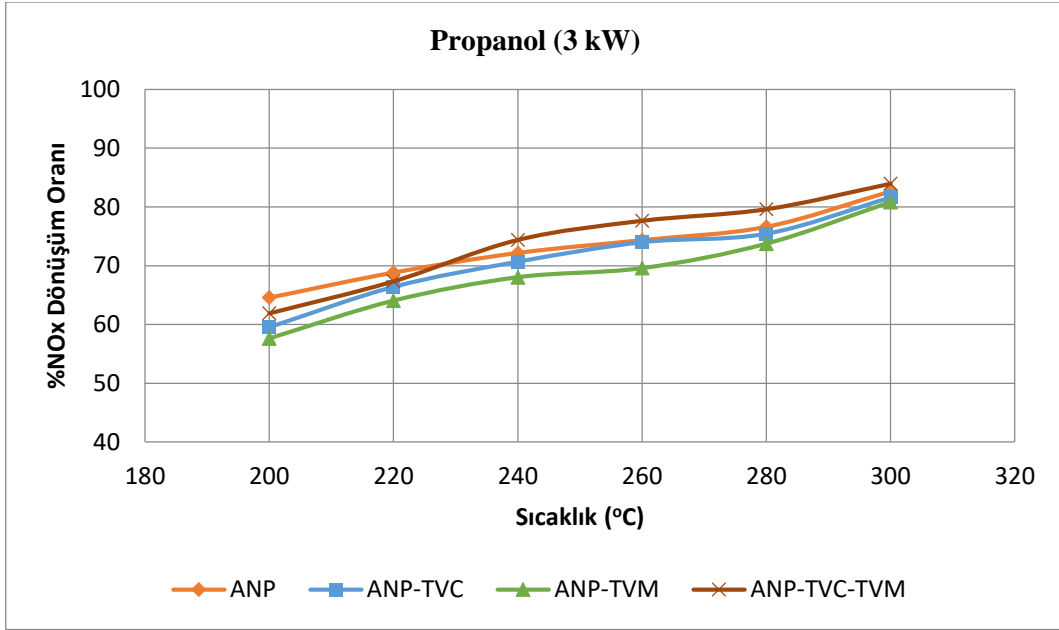
3 kW motor yüğü altında, 30000 h⁻¹'de, 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde katalizörlerin ve indirgeyicilerin NO_x dönüşüm oranlarına etkileri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.21. 3 kW motor yüğü altında etanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

3 kW motor yüğü altında etanol kullanılarak yapılan deneylerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları Şekil 4.21'de görülmektedir. Sıcaklık arttıkça katalizörlerin aktivitesi ve NO_x dönüşüm oranları artmaktadır. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin 300 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranları sırayla %83,2, %83,5, %82,6 ve %86'dır. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırayla %74,7, %75, %74,2 ve %77,8'dir. Hem maksimum NO_x dönüşümleri bakımından hem de ortalama NO_x dönüşüm oranı bakımından en iyi aktiviteyi ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir. Bu katalizör ile bütün sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. ANP-TVM katalizörünün hem düşük hem de yüksek sıcaklıklarda aktivitesi azdır.

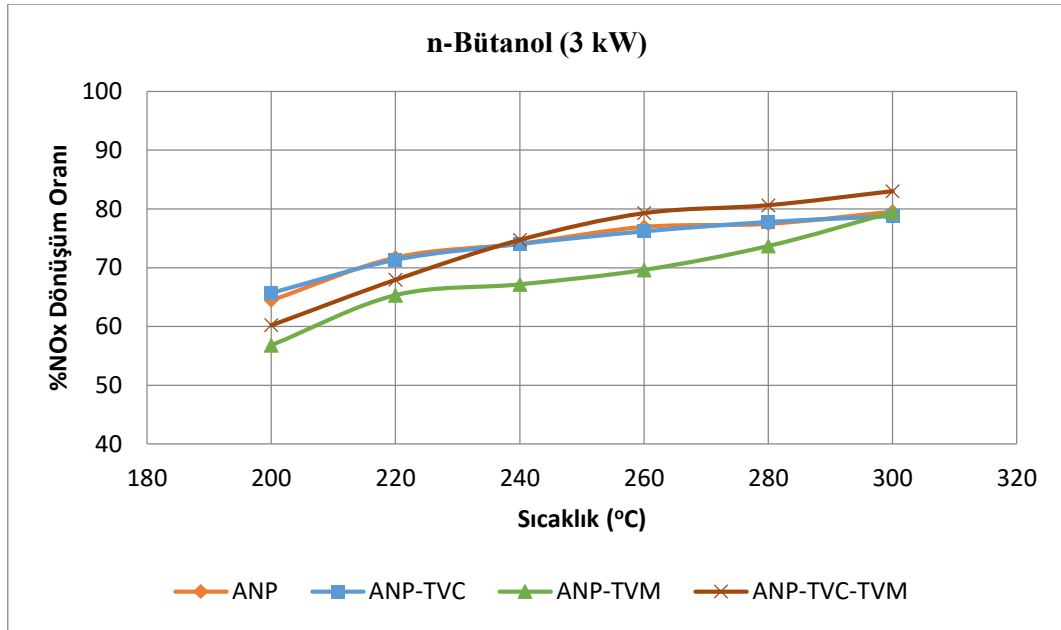
Etanol kullanımıyla 3 kW motor yükünde tespit edilen NO_x dönüşüm oranları 1 kW motor yükünde tespit edilen NO_x dönüşüm oranlarından daha düşük olmasının yanı sıra genelde 2 kW motor yükü ile yapılan testlerden de daha düşük değerdedir. Motor yük artışı ile NO_x emisyonunda artış meydana gelmiş ve katalitik aktivite NO_x dönüşümü için yetersiz kalmıştır.



Şekil 4.22. 3 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

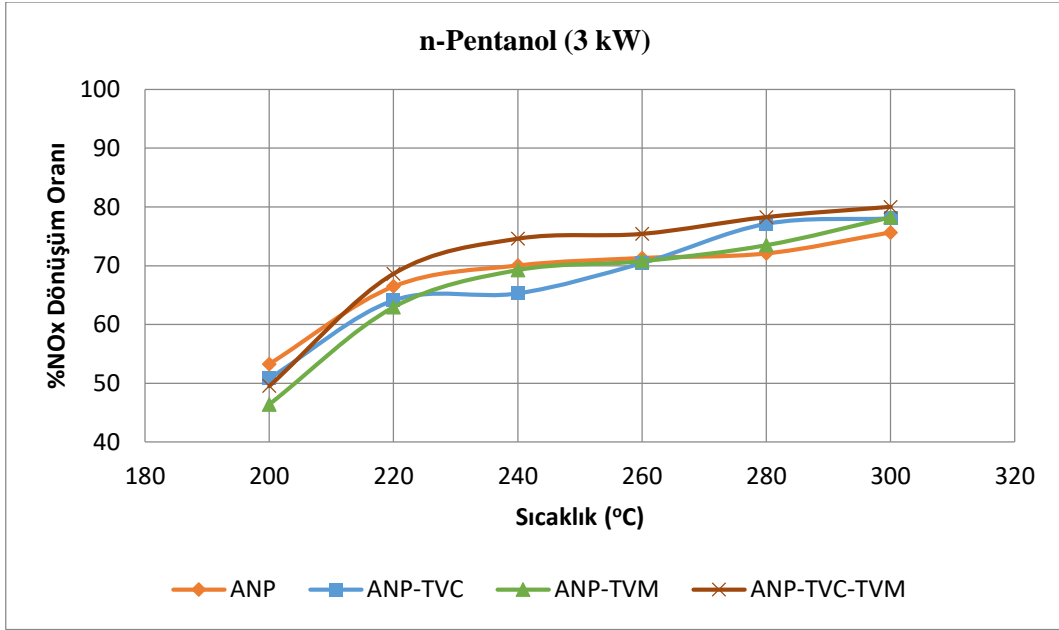
Şekil 4.22’de propanol kullanılarak 3 kW motor yükü altında yapılan deneylerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları görülmektedir. Sıcaklık arttıkça katalizörlerin aktivitesi artmakta ve 300 °C sıcaklıkta maksimum NO_x dönüşümü elde edilmektedir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin maksimum NO_x dönüşümleri sırayla %82,6, %81,6, %80,8 ve %83,9’dur. Ortalama NO_x dönüşümleri ANP katalizörü için %73,2, ANP-TVC katalizörü için %71,3, ANP-TVM katalizörü için %69 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %74,2’dir. Hem maksimum NO_x dönüşümü hem de ortalama NO_x dönüşümü açısından katalizörlerin performans sırası ANP-TVC-TVM>ANP>ANP-TVC>ANP-TVM şeklindedir. ANP-TVM katalizörünün aktivitesinin bütün sıcaklıklarda düşük olduğu belirlenmiştir. 200 °C sıcaklıkta en iyi performansı ANP katalizörü gösterirken 300 °C sıcaklıkta en iyi performansı ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir.

3 kW motor yükünde propanol ile yapılan testlerde belirlenen NO_x dönüşüm oranları etanol ile belirlenen NO_x dönüşüm oranlarından daha düşüktür. Bu durumun etanolün iki, propanolün ise üç karbon içermesinden ve karbon zincir uzunluk artışının katalizör verimini olumsuz yönde etkilemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.



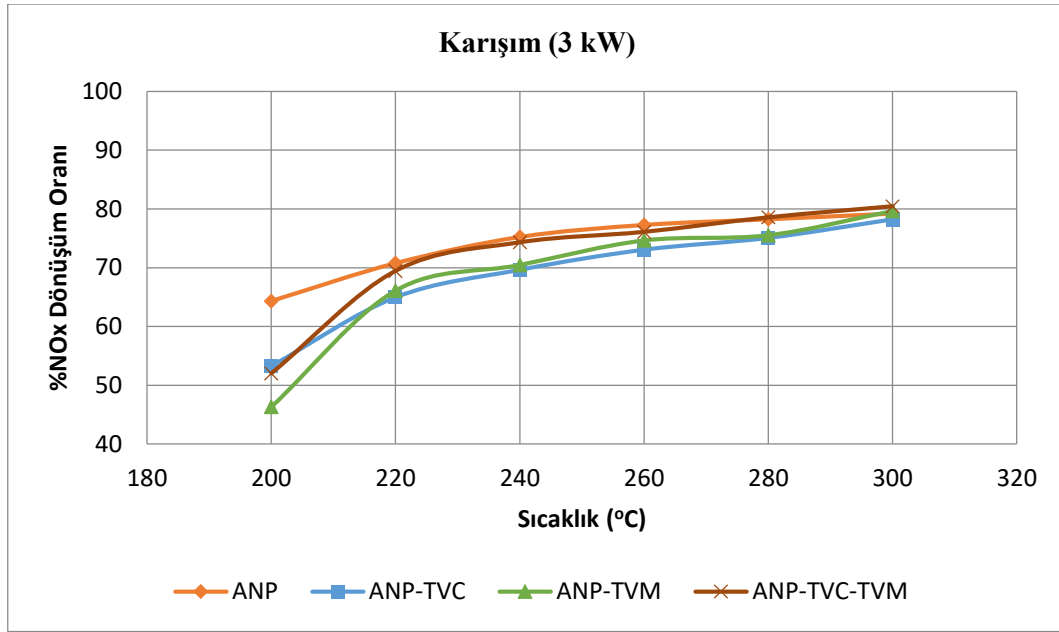
Şekil 4.23. 3 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.23’de n-bütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkileri yer almaktadır. Deneyler 3 kW motor yükü altında, 30000 h⁻¹’de, farklı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin 200 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranları sırayla %64,5, %65,7, %56,8 ve %60,2 iken 300 °C sıcaklıkta bu değerler sırayla %79,5, %78,8, %79,4 ve %83’e yükselmiştir. Sıcaklık artışı bütün katalizörlerde katalitik aktivitenin iyileşmesine neden olmuştur. ANP-TVC-TVM katalizörünün aktivitesi sıcaklık artışıyla en fazla iyileşme göstermiştir. Bu durum üç katalizörün kombin edilmesi ile oluşturulan ANP-TVC-TVM katalizörünün içeriğinde bulunan vanadyum oranının artmasından kaynaklanmış olabilir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x dönüşümleri sırayla %74, %74, %68,7 ve %74,3’dür. Hem ortalama NO_x dönüşümü hem de maksimum NO_x dönüşümü açısından en yüksek değerler ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir.



Şekil 4.24. 3 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.24’de n-pentanol kullanımıyla katalizörlerin 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığındaki NO_x dönüşüm oranları görülmektedir. Sıcaklık artışı bütün katalizörlerin aktivitelerinin artmasına neden olmuştur. Sıcaklık 200 °C’den 220 °C’ye çıktığında katalizörlerin aktivitesinde hızlı bir artış meydana gelmiştir. 200 °C sıcaklıkta belirlenen NO_x dönüşüm oranları ile 300 °C sıcaklıkta belirlenen NO_x dönüşüm oranları farkı ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırayla %22,4, %27,2, %31,8 ve %30,5’dir. Verilerde görüldüğü gibi en fazla aktivite artışı ANP-TVM katalizöründe meydana gelirken 300 °C sıcaklıkta en yüksek NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. 300 °C sıcaklıktaki maksimum NO_x dönüşümü ANP için %75,7, ANP-TVC için %78, ANP-TVM için %78,2 ve ANP-TVC-TVM için %80’dir. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırayla %68,1, %67,6, %66,9 ve %71,1’dir. En yüksek ortalama NO_x dönüşüm oranı ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. Düşük sıcaklıkta en iyi performans ANP katalizörüne ait iken yüksek sıcaklıkta katalizörün performansı kötüleşmiştir. Bu durum ANP katalizörünün içeriğinde bulunan Pt elementinin düşük sıcaklık aktivitesinin daha iyi olmasından kaynaklanmış olabilir.



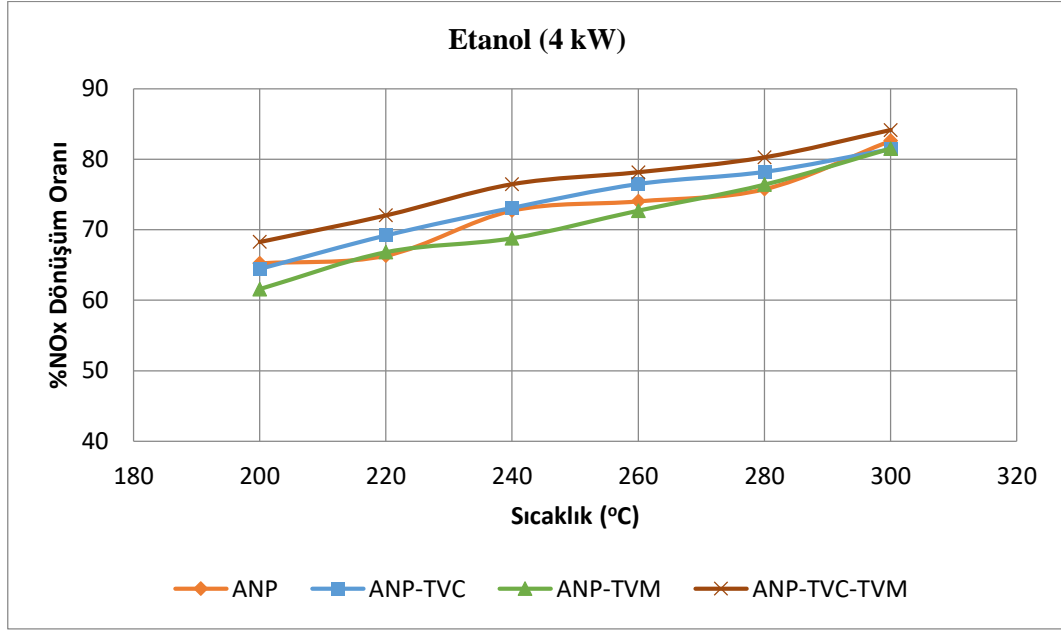
Şekil 4.25. 3 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Eşit oranda alkol karışımı kullanılarak 3 kW motor yükü altında yapılan deneylerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları Şekil 4.25’de görülmektedir. Sıcaklık artışı katalitik aktivite artışı sağlarken en fazla artış 200 °C ile 220 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin 200 °C sıcaklıkta NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %64,3, %53,3, %46,3 ve %52 iken 300 °C sıcaklıkta bu oran %79,2, %78,2, %79,7 ve %80,4’e yükselmiştir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x dönüşüm oranları sırayla %74,2, %69,2, %68,8 ve %71,8’dir. 300 °C sıcaklıkta en yüksek NO_x dönüşüm oranı ANP-TVC-TVM katalizörüyle, en yüksek ortalama NO_x dönüşüm oranı ANP katalizörüyle elde edilmiştir. Bu fark ANP katalizörünün 200 °C sıcaklıktaki NO_x dönüşüm oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

3 kW yükte yapılan testlerde sıcaklık artışı katalitik aktivitenin artmasını sağlamıştır. 200 °C sıcaklıkta en düşük aktiviteyi ANP-TVM katalizörü göstermiştir. 200 °C sıcaklıkta etanol ve n-bütanol kullanımı haricinde en iyi aktivite ANP katalizörüne aittir. Yapılan testlerde 300 °C sıcaklıkta en iyi aktivite ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. Bu durumun 300 °C sıcaklıkta vanadyum içeren katalizörlerin katalitik aktivitesinin daha iyi olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Genel olarak katalizörlerdeki gümüş oranının azalmasına bağlı olarak NO_x dönüşüm verimlerinin daha iyi olduğu görülmüş olup bu durum daha önce yapılan literatürde yer alan çalışmaların sonuçları ile paralellik göstermektedir [44,54]. Motor yükündeki artış genel olarak katalizörlerin aktivitelerinde azalmaya sebep olmuştur.

4.2.2.4. 4 kW Motor Yüğü Altında İndirgeyicilerin ve Katalizörlerin NO_x Dönüşüm Oranlarına Etkisi

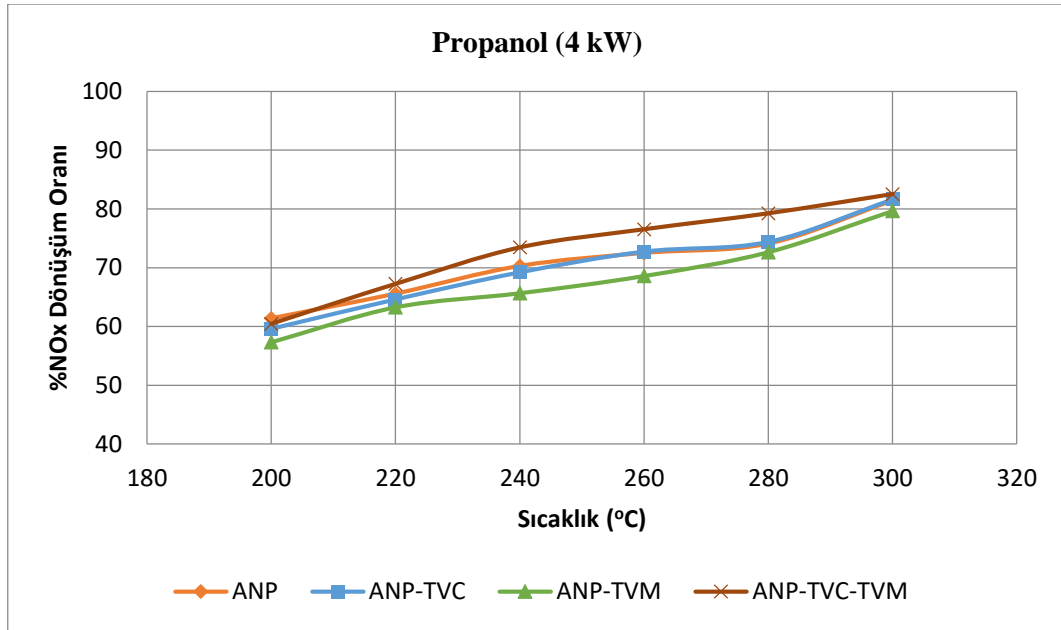
Etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bu alkollerin eşit oranlarda karışımının indirgeyici olarak kullanımının NO_x dönüşüm oranlarına etkisi aşağıda verilmiştir. Testler 4 kW motor yükü altında, 30000 h⁻¹ alan hızında, 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.26. 4 kW motor yükü altında etanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

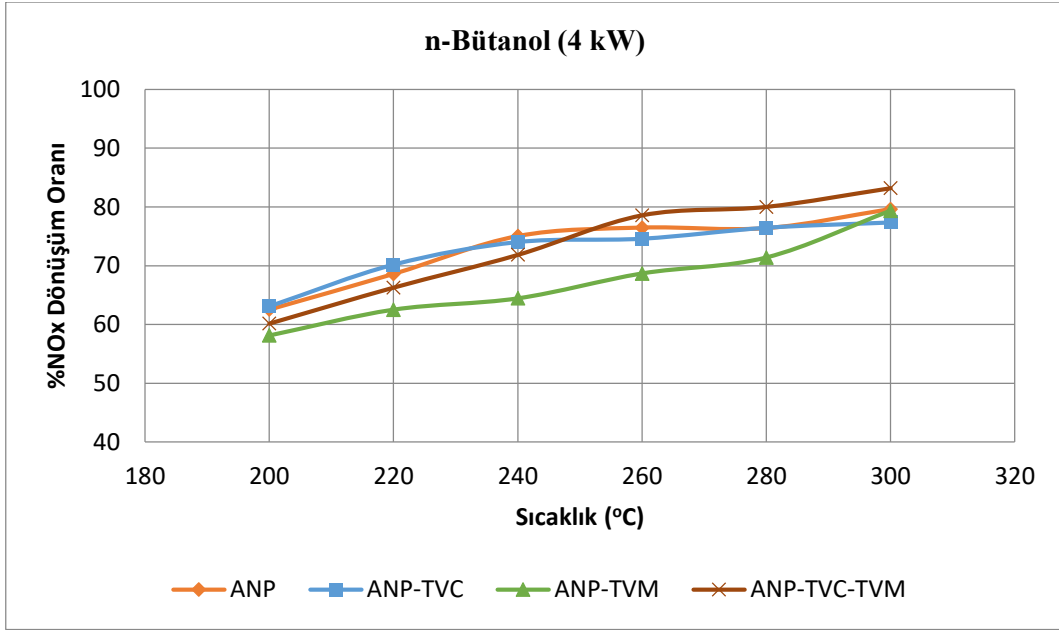
Şekil 4.26'da 4 kW motor yükü altında etanol kullanımının katalizörlerin NO_x dönüşüm oranlarına etkisi görülmektedir. 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları artmaktadır. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleriyle 300 °C sıcaklıkta maksimum NO_x dönüşümü elde edilmiş olup bu değerler sırasıyla %82,6, %81,4, %81,5 ve %84,1'dir. En iyi katalitik aktiviteyi ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir. Ortalama NO_x dönüşüm oranları ANP katalizörü için %72,8, ANP-TVC katalizörü için %73,8, ANP-TVM katalizörü için %71,3 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %76,6'dır. En yüksek ortalama NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir.

4 kW motor yükünde ve etanol kullanımıyla tespit edilen NO_x dönüşüm oranları 1 kW, 2 kW ve 3 kW yükte tespit edilen NO_x dönüşüm oranlarından daha düşüktür. Bu durum yük artışına bağlı olarak egzoz gazı NO_x miktarında meydana gelen artış nedeniyle katalizörlerin aktivitelerinin yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır.



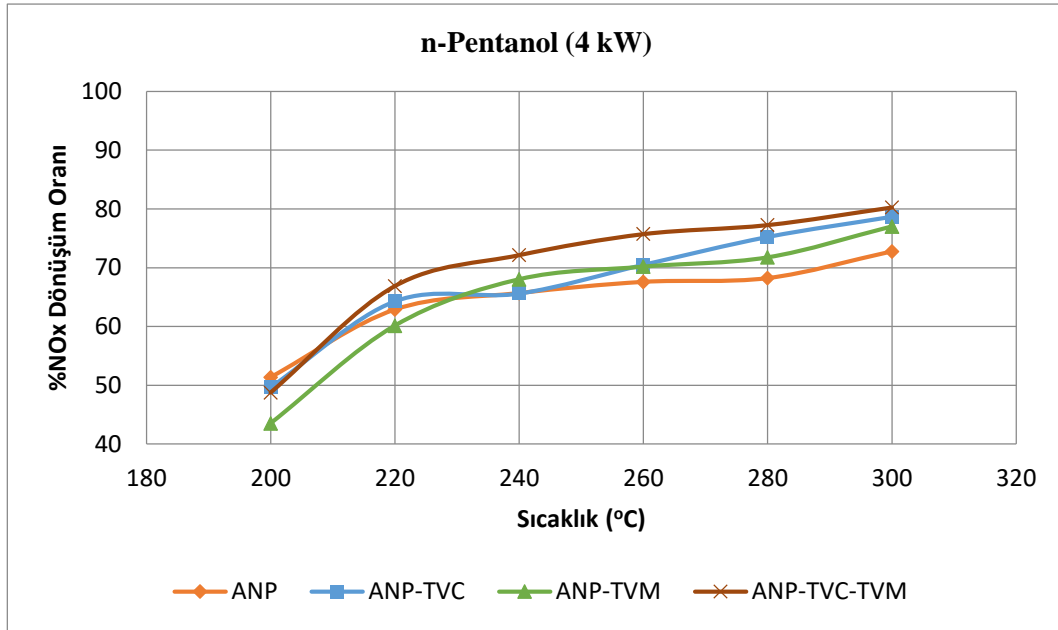
Şekil 4.27. 4 kW motor yükü altında propanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

İndirgeyici olarak propanol kullanılarak 4 kW motor yükü altında yapılan testlerde tespit edilen NO_x dönüşüm oranları Şekil 4.27’de görülmektedir. Sıcaklık artışıyla bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları artmıştır. 200 °C sıcaklıkta ölçülen NO_x dönüşüm oranları ile 300 °C sıcaklıklarda ölçülen NO_x dönüşüm oranları farkı ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırayla %20, %22, %22,3 ve %22’dir. Bütün katalizörlerde gözlenen aktivite artış oranı birbirine çok yakın değerdedir. Maksimum NO_x dönüşümleri 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir ve bu değerler ANP için %81,4, ANP-TVC için %81,6 ve ANP-TVM için %79,7’dir. 300 °C sıcaklıkta en iyi aktiviteyi ANP-TVC-TVM katalizörü göstermiştir ve NO_x dönüşüm oranı %82,5’dir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için ortalama NO_x dönüşüm oranları sırayla %70,9, %70,4, %67,9 ve %73,2’dir. En yüksek ortalama NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. Bütün sıcaklıklarda en düşük aktiviteyi ANP-TVM katalizörü göstermiştir.



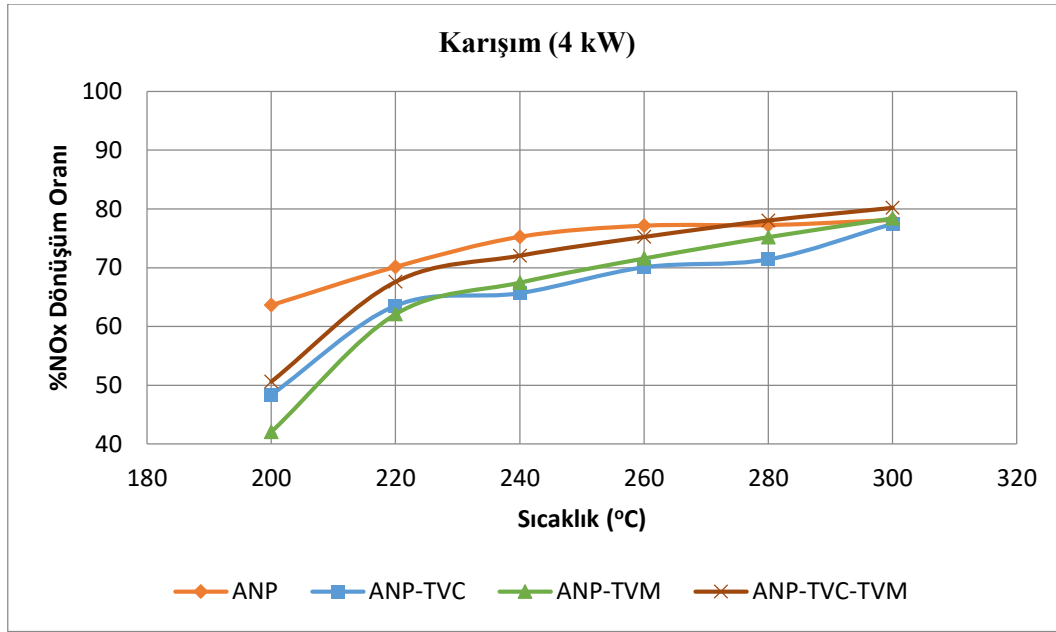
Şekil 4.28. 4 kW motor yükü altında n-bütanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.28’de katalizörlerin NO_x dönüşüm oranlarının sıcaklıkla değişimi görülmektedir. 4 kW motor yükü altında yapılan testlerde indirgeyici olarak n-bütanol kullanılmıştır. Sıcaklık artışıyla NO_x dönüşüm oranlarında artış meydana gelmiştir. 200 °C ile 300 °C sıcaklıklarda tespit edilen NO_x dönüşüm oranı artışı ANP için %17,1, ANP-TVC için %14,3, ANP-TVM için %21,2 ve ANP-TVC-TVM için %23’dür. Sıcaklık artışı en fazla ANP-TVC-TVM katalizörünün aktivitesini iyileştirmiştir. Bu durum vanadyum içerikli katalizörlerin katalitik aktivitesinin yüksek sıcaklıklarda daha iyi olmasından kaynaklanmış olabilir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin ortalama NO_x dönüşümleri sırasıyla %73,1, %72,6, %67,4 ve %73,4’dür. Maksimum verim ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir ve bunun nedeni üç katalizörün kombininden dolayı gümüş içeriğinin azalması olabilir. ANP-TVC katalizörü 200 °C sıcaklıkta en yüksek performansı göstermişken 300 °C sıcaklıkta en düşük performansı göstermiştir. ANP-TVM katalizörü 300 °C sıcaklık haricinde bütün sıcaklıklarda en kötü performansı sergilemiştir.



Şekil 4.29. 4 kW motor yükü altında n-pentanol kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.29'da 4 kW motor yükü altında ve 30000 h⁻¹ alan hızında indirgeyici olarak n-pentanolün kullanımının NO_x dönüşüm oranlarına etkisi görülmektedir. Bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları sıcaklık artışına bağlı olarak artmaktadır. Bu artış katalitik aktivitenin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. En fazla artış 200 °C-220 °C sıcaklık aralığında elde edilmiştir. Maksimum NO_x dönüşümleri bütün katalizörler için 300 °C'de ölçülmüştür. Bu değerler ANP için %72,8, ANP-TVC için %78,7, ANP-TVM için %77 ve ANP-TVC-TVM için %80,3'dür. En iyi verim üç katalizörün kombin edildiği ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin kullanımıyla elde edilen ortalama NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %64,8, %67,3, %65,1 ve %70,2'dir. En yüksek ortalama NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörüne aittir. ANP katalizörünün 200 °C sıcaklıktaki aktivitesi diğer katalizörlere nazaran iyi iken 300 °C sıcaklıkta en kötü aktiviteyi göstermiştir. n-Pentanolün indirgeyici olarak kullanımı istenen seviyede NO_x dönüşümü sağlayamamaktadır.



Şekil 4.30. 4 kW motor yükü altında alkol karışımı kullanımının NO_x dönüşümüne etkisi

Şekil 4.30'da 4 kW motor yükü altında etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanolün eşit oranda karışımının indirgeyici olarak kullanıldığı testlerde katalizörlerin NO_x dönüşüm oranları görülmektedir. Sıcaklık artışıyla katalizörlerin aktivitesi artmış ve NO_x dönüşüm oranları maksimum değere ulaşmıştır. 300 °C sıcaklıkta elde edilen maksimum NO_x dönüşüm oranları ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri için sırasıyla %78,1, %77,5, %78,4 ve %80,2'dir. 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında elde edilen ortalama NO_x dönüşümü ANP katalizörü için %73,6, ANP-TVC katalizörü için %66,1, ANP-TVM katalizörü için %66,1 ve ANP-TVC-TVM katalizörü için %70,6'dır. Maksimum NO_x dönüşümü açısından en iyi performans ANP-TVC-TVM katalizörüne ait olmasına rağmen ortalama NO_x dönüşümü açısından en iyi performans ANP katalizörüne aittir. Bu durum 200 °C sıcaklıkta ANP katalizörünün NO_x dönüşümünün yüksek olmasından kaynaklanmaktadır.

4 kW motor yükünde yapılan testlerde 200 °C sıcaklıkta en düşük aktivite ANP-TVM katalizörüne aittir. Etanol ve n-bütanol haricinde diğer indirgeyicilerin kullanımında 200 °C sıcaklıkta en yüksek aktiviteyi ANP katalizörü göstermiştir. 300 °C sıcaklıkta yapılan bütün testlerde en yüksek NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir.

Yapılan testlerde yük artışı hemen hemen bütün katalizörlerin aktivitesini olumsuz yönde etkilemiştir. En düşük NO_x dönüşüm oranları 4 kW motor yükünde elde edilmiştir. Bu durum motor yüküne bağlı olarak egzoz gazı içerisindeki NO_x konsantrasyonunun artmasının sonucu olarak katalizörlerin mevcut katalitik aktivitesinin yetersiz kalmasıyla açıklanabilir [67,86,106].

Testler 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında yapılmış olup sıcaklık artışı katalizörlerin aktivite artışına neden olmuştur. Yaptığımız çalışmalara benzer şekilde diğer çalışmalarda da sıcaklık artışıyla katalitik aktivitenin arttığı görülmüştür [23,88,89,90,91,92].

200 °C sıcaklıklarda yapılan testlerin genelinde ANP katalizörü daha iyi performans sergilemiştir. Gümüş katalitik materyalinin düşük sıcaklıktaki aktivitesi azdır. Pt katalitik materyali ise 200 °C-250 °C sıcaklıkta daha iyi aktivite göstermektedir. Bu iki katalitik materyalin birarada kullanımı ANP katalizörünün düşük sıcaklık aktivitesini arttırmıştır [8,9,56]. 200 °C sıcaklıkta yapılan testlerde genel olarak en düşük performans ANP-TVM katalizörüne aittir.

Yüksek sıcaklıkta yapılan testlerde çoğunlukla üç katalizörün yan yana yerleştirildiği ANP-TVC-TVM katalizörü en iyi performansı sergilemiştir. Bu durumun gümüş oranının diğer katalizörlere göre daha düşük olması ve vanadyum katalitik materyalinin yüksek sıcaklık aralığında daha yüksek aktiviteye sahip olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir [44,54].

Testlerde farklı karbon sayısına sahip oksijenli HC indirgeyiciler kullanılmış ve katalizörlerin aktivitesine etkisi araştırılmıştır. Testlerin birçoğunda etanolün kullanımı ile elde edilen NO_x dönüşüm oranlarının diğer indirgeyicilerin kullanımıyla elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Propanol ve n-bütanol kendi aralarında karşılaştırıldığında genellikle n-bütanol kullanımıyla daha yüksek NO_x dönüşümü sağlanmıştır. 300 °C sıcaklıkta ise çoğunlukla propanol kullanımı ile daha fazla NO_x dönüşüm oranı elde edilmiştir. Yapılan testlerde n-pentanol ve alkol karışımı kullanımı ile istenen oranda NO_x dönüşümü elde edilememiştir. Bu durum C4'dan daha uzun zincir uzunluklarına sahip alkollerin indirgeyici olarak kullanımında katalizör veriminin azalmasından kaynaklanmaktadır [48].

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Dizel motorlu araçlardan salınan kirletici emisyonların başında NO_x gelmektedir. NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla kullanılan motor sonrası emisyon kontrol sistemlerinden en etkili SCR'dir.

Tez çalışmasında SCR sisteminde kullanılmak üzere katalizör yapılar üretilmiş ve gerçek motor koşullarında performans testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin üretiminde ana yapı olarak kordiyerit kullanılmıştır. Kordiyerit oksalik asit ile ön muameleden geçirilmiş ve yüzey alanı yaklaşık 319 kat arttırılmıştır. Daha sonra kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Emdirme yönteminin kullanıldığı kaplama işleminde gümüş esaslı ANP, titanyum esaslı TVC ve TVM katalizörleri üretilmiştir. SCR sistemlerinde katalizör yapıların özellikleri istenen NO_x dönüşümlerinin sağlanması için önem arz etmektedir. Katalizörlerin karakterizasyonları SEM, BET ve XRD analizleri yapılarak belirlenmiştir.

SEM analizleri incelendiğinde katalizörlerin gözenekli yapıya sahip olduğu görülmüştür. Kaplamada kullanılan elementlerin yüzeye ve gözeneklere nüfuz ettiği ve homojen biçimde dağıldığı belirlenmiştir. EDS analizi ile analitik haritalama yapılmış ve kordiyeritin yapısını oluşturan O, Mg, Al ve Si elementlerinin bütün yapılarda mevcut olduğu belirlenmiştir. Kaplamada kullanılan elementlerin katalizör yüzeyinde homojen dağılım gösterdiği tespit edilmiştir. Katalizörlerde farklı elementlere rastlanmamıştır ve safsızlık bulunmadığı sonucuna varılmıştır.

BET analiz sonuçlarına göre yüzey alanı değerleri kordiyeritin $143,8 \text{ m}^2/\text{g}$, ANP katalizörünün $32,7 \text{ m}^2/\text{g}$, TVC katalizörünün $68,2 \text{ m}^2/\text{g}$, TVM katalizörünün $67,8 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Gerçekleştirilen kaplama prosesi nedeniyle katalizörlerin yüzey alanı değerleri azalmıştır. Yüzey alanı en düşük olan katalizör ANP'dir. Bu durum kaplamada kullanılan Pt elementinin atom yapısının büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Tespit edilen yüzey alanı değerleri testlerin başarılı bir şekilde yapılabilmesi için yeterli düzeydedir.

XRD analizleri sonucunda kordiyerit ile ANP ve TVM katalizörlerinde ortorombik yapı fazında, TVC katalizöründe ise hegzagonal yapı fazında kordiyerit piklerine rastlanmıştır. ANP katalizörüne ait XRD deseninde kübik yapıda bulunan Ag_3Pt , Nb_3Pt , $\text{Ag}_{1,2}\text{Al}_{2,8}$ ve monoklinik yapıda bulunan SiO_2 bileşiklerine ait pikler görülmüştür. TVC katalizörüne ait XRD deseninde kübik $\text{Al}_{3,85}\text{Si}_{0,15}$, ortorombik Cu_3Ti ve tetragonal yapı fazında VO_2 pikleri bulunmaktadır. TVM katalizörüne ait XRD deseninde ise kübik VO, ortorombik MoO_3 ve tetragonal yapı fazında TiVO_4 pikleri mevcuttur. Veriler ile katalitik etki etmesi beklenen metallerin bağ yaparak kristal yapı oluşumuna katıldığı sonucuna ulaşılmıştır.

Üretilen katalizörler etanol, propanol, n-bütanol ve n-pentanol ve bunların eşit oranda karışımının indirgeyici olarak kullanımı ile performans özelliklerinin test edilmesi amacıyla Çukurova

Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında deney düzeneği kurulmuştur. Düzenek kontrol paneli, SCR kontrol ünitesi, ısıtma fırını, manometre, pompa, indirgeyici sıvı deposu, emisyon ölçüm cihazı, sıcaklık sensörleri, NO_x sensörleri, indirgeyici sıvı enjektöründen oluşmuştur. Egzoz gaz örneği 3000 devir/dak sabit devirde farklı yüklerde çalışan motor test sisteminden alınmıştır.

Üretilen katalizörler SCR performans testine tabii tutularak NO_x dönüşüm oranları belirlenmiştir. ANP katalizörü ile deneylerin yapılmasının ardından ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizör kombinleri oluşturularak deneyler tekrarlanmıştır. 30000 h⁻¹ alan hızında yapılan deneyler 200 °C ile 300 °C sıcaklık aralığında, farklı yüklerde (1 kW, 2 kW, 3 kW, 4 kW), farklı indirgeyiciler (etanol, propanol, n-bütanol, n-pentanol ve bu alkollerin eşit oranda karışımı) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Sıcaklık artışı katalizörlerin katalitik aktivitesinin iyileşmesini sağlamıştır. Yapılan deneylerde sıcaklık artışıyla bütün katalizörlerin NO_x dönüşüm oranı artmıştır. Maksimum NO_x dönüşümü bütün katalizörler için 300 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 300 °C sıcaklıkta 1kW motor yükü altında maksimum NO_x dönüşümü n-bütanol kullanımıyla ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiş olup NO_x dönüşüm oranı %90,6'dır.

Deneyler 1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW yüklerde gerçekleştirilmiştir. Yük artışı NO_x emisyonunun artışına neden olmaktadır. Katalizörlerin aktivitelerinin yeteri kadar NO_x dönüşümünü sağlayamaması nedeniyle yük artışıyla birlikte NO_x dönüşüm oranı azalmaktadır. En yüksek NO_x dönüşümü 1 kW motor yükü altında yapılan deneylerde elde edilmiştir. 1 kW motor yükü altında etanol, propanol, n-bütanol ve n-pentanol ile yapılan deneylerde 300 °C sıcaklıkta maksimum NO_x dönüşümü ANP-TVC-TVM katalizörü ile elde edilmiştir. ANP-TVC-TVM katalizörünün maksimum NO_x dönüşümü etanol kullanımıyla %88,3, propanol kullanımıyla %85,8, n-bütanol kullanımıyla %90,6 ve n-pentanol kullanımıyla %82'dir. Alkol karışımı kullanılarak yapılan deneylerde 300 °C sıcaklıkta maksimum NO_x dönüşümü ANP-TVC katalizörüne aittir ve bu oran %82,5'dir.

Deneyler farklı karbon zincir uzunluğuna sahip indirgeyiciler kullanılarak yapılmıştır. İndirgeyici olarak kullanılan etanol, propanol, n-bütanol ve n-pentanol giderek artan HC zinciri içermektedir. 1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW motor yüklerinde ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörleri ile yapılan deneylerde çoğunlukla en iyi verim etanol kullanımıyla elde edilmiştir. 300 °C sıcaklıkta, 1 kW motor yükünde, etanol kullanımıyla ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %85, %86,4, %84,2 ve %88,3'dür. 300 °C sıcaklıkta, 2 kW motor yükünde, etanol kullanımıyla ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %84,7, %85,1, %83,2 ve %85,2'dir. 3 kW motor yükünde ve etanol kullanımıyla 300 °C sıcaklıkta ANP katalizörünün NO_x dönüşüm oranı %83,2, ANP-TVC katalizörünün %83,5, ANP-TVM katalizörünün %82,6 ve ANP-TVC-TVM katalizörünün %86'dır. 4 kW motor yükünde etanol kullanımıyla 300 °C sıcaklıkta ANP, ANP-TVC, ANP-TVM ve ANP-TVC-TVM katalizörlerinin NO_x dönüşüm oranları sırasıyla %82,6, %81,4, %81,5 ve %84,1'dir. Etanol ile yapılan deneylerde 300 °C sıcaklıkta elde ettiğimiz NO_x dönüşüm oranları He ve ark. elde

ettiği NO_x dönüşüm oranlarından (%70-%75) daha yüksektir [54]. Bu durum bizim ürettiğimiz katalizörlerin katalitik aktivitesinin daha iyi olduğunu göstermektedir.

n-Bütanolün indirgeyici olarak kullanıldığı hem 1 kW yükte hem de 2 kW yükte yapılan testlerde ANP-TVC katalizörü 200 °C sıcaklıkta en iyi performans göstermişken 300 °C sıcaklıkta en kötü performansı sergilemiştir. 4 karbonlu alkol olan n-bütanol ile 3 karbonlu alkol olan propanol karşılaştırıldığında genellikle n-bütanol NO_x dönüşümü açısından daha iyi özellik göstermiştir. Ancak bu durum 300 °C sıcaklıkta devam etmemiş ve 300 °C sıcaklıkta yapılan birçok testte propanol ile daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Yapılan testlerden elde edilen veriler değerlendirildiğinde n-pentanol ve alkol karışımının indirgeyici olarak verimlerin düşük olması sebebiyle SCR sisteminde kullanımının uygun olmadığı kanaatine varılmıştır.

TVC ve TVM katalizörlerinin maliyeti piyasadaki katalizörlere oranla düşüktür. Bu durum ekonomik avantajlar sağlamaktadır. ANP katalizörünün üretiminde kullanılan kimyasalların maliyetleri diğer katalizörlerin üretiminde kullanılan kimyasalların maliyetine göre daha yüksektir. Ancak üretilen solüsyonların daha fazla kaplama işleminde kullanılması maliyetin azalmasına katkı sağlayacaktır.

5.2. Öneriler

Dizel motorlardan salınan NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla birçok araştırma yapılmıştır. Bundan sonraki çalışmalarda maliyetin azaltılması ve daha fazla NO_x dönüşüm oranının elde edilmesi konusuna yoğunlaşılması gerekmektedir.

Bu çalışmada elde ettiğimiz veriler ışığında katalizör üretiminde farklı yöntemler kullanılabilir ve farklı içerikte katalizörler üretilir. Katalizörlerin özelliklerinin daha iyi olması için üretim yöntemleri geliştirilebilir. Maliyetin düşürülmesi amacıyla düşük miktarlarda katalizör özellikli malzeme içeren solüsyon kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilebilir.

SCR sistemlerinde kullanılan indirgeyiciler de NO_x verimini etkilemektedir. Bundan sonraki çalışmalarda farklı HC indirgeyiciler ve bunların değişen oranlarda karışımı kullanılarak hem maliyet düşürülebilir hem de daha fazla NO_x dönüşüm oranı elde edilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Climate Change 2007. (2007). *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*, Valencia, Spain.
- [2] Freije, A.M., Hussain, T., Salman, E.A. (2017). Global warming awareness among the University of Bahrain science students. *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 22, 9-16.
- [3] Climate Change 2014 Mitigation of Climate. (2014). *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)*.
- [4] Piumetti, M., Bensaid, S., Fino, D., Russo, N. (2015). Catalysis in diesel engine NO_x aftertreatment: a review. *Catalysis, Structure & Reactivity*. 1, 155-173.
- [5] Road vehicle emission factors development a review. (2013). *Atmospheric Environmental*, 70, 84-37.
- [6] Reşitoğlu, İ. A., Altınışık, K. and Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Techn Environ Policy*,17: 15–27.
- [7] Sitshebo, S.W.T. (2010). *HC-SCR of NO_x Emissions Over Ag-Al₂O₃ Catalysts Using Diesel Fuel as A Reductant*. Doctor of Philosophy, The University of Birmingham.
- [8] Sawatmongkhon, B. (2011). *Modelling of Catalytic Aftertreatment of NO_x Emissions Using Hydrocarbon as A Redutant*. The University of Birmingham, Doctor of Philosophy.
- [9] Tamaldin, N. (2010). *Experimental Investigation of Emission from a Light Duty Diesel Engine Utilizing Urea Spray SCR system*. Coventry University, Doctor of Philosophy.
- [10] Bosch GmbH, R. (2004). *Automotive Handbook*, 6th ed. Germany, 487s.
- [11] Pietikäinen, M., Väliheikki, A., Orivisjärvi, K., Kolli, T., Huuhtanen, M., Niemi, S., Virtanen, S., Karhu, T., Keiski, R.L. (2015). Particle and NO_xEmissions of a non-road diesel engine with an SCR unit:the effect of fuel. *Renewable Energy*, 77, 377-385.
- [12] Keskin, A., Sağıroğlu, S. (2010). Dizel Motorlardan Kaynaklanan Egzoz Emisyonları ve Kontrol Yöntemleri. *Mühendis ve Makine*, 51, 606.
- [13] Dayı, R.,Çelikten, İ. (2018). 2030 Yılına Kadar Türkiye'deki Motorlu Taşıt Sayılarının ve Emisyon Yükünün Tahmini. *14th International Combustion Symposium (INCOS2018)*.
- [14] Sivaloganathan, S. (1998). Case report: death from diesel fumes. *J. Clin.Forensic Med.* 5:138–139.
- [15] Payri, F., Bermudez, V.R., Tormos, B., Linares, W.G. (2009). Hydrocarbonemissions speciation in diesel and biodiesel exhausts. *Atmos. Environ.* 43:1273–1279.
- [16] Gill, S.S. (2012). *Controlling Diesel NO_x & PM Emissions Using Fuel Components and Enhanced Aftertreatment Techniques*. Doctor of Philosophy, The University of Birmingham.
- [17] Keskin, A. (2005). *Tall Yağı Esaslı Biyodizel ve Yakıt Katkı Maddesi Üretimi ve Bunların Dizel Motor Performansı Üzerindeki Etkileri*. Doctor of Philosophy, Gazi Üniversitesi.

- [18] Burtscher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Sci.* 36:896–932.
- [19] Selas, M. (2010). *Exhaust Gas Cleaning with Selective Catalytic Reduction (SCR)*. Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology.
- [20] Englert, N. (2004). Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicol Lett*, 149:235–242.
- [21] Organisation for Economic Co-Operation and Development (OECD) Strategies to reduce greenhouse gas emissions from road transport: analytical methods. (2002). *OECD*, Paris.
- [22] Javed, M.T., Irfan, N. and Gibbs, B.M. (2007). Control of combustion-generated nitrogen oxides by selective non-catalytic reduction. *Journal of Environmental Management*, 83: 251–289.
- [23] Ström, L., Carlsson, P.A., Skoglundh, M., Härelind, H. (2016). Hydrogen-assisted SCR of NO_x over Alumina-Supported Silver and Indium Catalysts Using C₂-Hydrocarbons and Oxygenates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 181, 403-412.
- [24] <http://ec.europa.eu/environment/air/transport/road.htm>
- [25] Nakajima, F. (1991). Air pollution control with catalysis past, present, and future. *Catalysis Today*, 10, 1-20.
- [26] Hsieh, M.F. and Wang, J. (2011). Development and experimental studies of a control-oriented SCR model for a two-catalyst urea-SCR system. *Control Engineering Practice*, 19: 409–422.
- [27] Casapu, M., Bernhard, A., Peitz, D., Mehring, M., Elsener, M., Kröcher, O. (2011). A Niobia-Ceria based multi-purpose catalyst for selective catalytic reduction of NO_x, urea hydrolysis and soot oxidation in diesel exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental*, 103, 79–84.
- [28] Tabak, F. (2010). *Experimental Study of NO_x Conversion Efficiency & BSFC For A Thermally Insulated SCR System*. Mechanical Engineering, İstanbul Technical University.
- [29] Jothithirumal, B., Jamesgunasekaran, E. (2012). Combined Impact of Biodiesel and Exhaust Gas Recirculation on NO_x Emissions in Di Diesel Engines. *Procedia Engineering*, 38, 1457-1466.
- [30] Reşitoğlu İ.A. (2016). *Dizel Motorlarda Kirletici Emisyonların Kontrol Edilmesine Yönelik Fe₂O₃ Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı DOC ve SCR Sistemlerinin Geliştirilmesi*. Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.
- [31] Keskin, A., Emiroğlu, A.O. (2016). Catalytic Reduction techniques for post-combustion diesel exhaust emissions. *Fuels And Combustion In Engineering Journal*. 1,16-21.
- [32] *Building a cheaper catalyst*. 04 Şubat 2019 tarihinde <https://www.sciencenews.org> adresinden erişildi.
- [33] *Ceramic Honeycomb Catalyst Carrier for Engine Exhaust Gas Catalytic Purification Substrate*. 04 Şubat 2019 tarihinde <https://huihuangcatalytic.en.made-in-china.com> adresinden erişildi.
- [34] *Catalytic Converter Honeycomb Metal Catalytic Substrate for Car/ Automotor*. 04 Şubat 2019 tarihinde <https://xiaomingdxy.en.made-in-china.com> adresinden erişildi.

- [35] Xiong, H., Peterson, E., Qi, G., Datye, A.K. (2016). Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better. *Catalysis Today*, 272, 80-86.
- [36] (2007). *Emission Control Technologies for Diesel-Powered Vehicles*. Manufacturers of Emission Controls Association.
- [37] Keskin, A. (2011). Dizel Partikül Filtrelerinde Rejenerasyon Yöntemleri. *Mühendis ve Makina*, 52, 615, 54-61.
- [38] Zheng, Y., Harold, M.P., Luss, D. (2016). Effects of CO, H₂ and C₃H₆ on Cu-SSZ-13 catalyzed NH₃-SCR. *Catalysis Today*, 264, 44-54.
- [39] Valanidou, L., Theologides, C., Zorpas, A.A., Savva, P.G., Costa, C.N. (2011). A novel highly selective and stable Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ catalyst for the low-temperature ethanol-SCR of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 164-176.
- [40] King, R.T. (2007). *Design of a Selective Catalytic Reduction System to Reduce NO_x Emissions of the 2003 West Virginia University Future Truck*. Master of Science, West Virginia University.
- [41] Rauch, D., Albrecht, G., Kubinski, D., Moos, R. (2015). A microwave-based method to monitor the ammonia loading of a vanadia-based SCR catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 36-42.
- [42] Xu, G., Yu, Y., He, H.A. (2018). Low-Temperature Route Triggered by Water Vapor during the Ethanol-SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃. *ACS Catal.* 8, 2699–2708.
- [43] Yu, Y., Zhao, J., Yan, Y., Han, X., He, H. (2013). A cyclic reaction pathway triggered by ammonia for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*. 136– 137, 103– 111.
- [44] Popovych, N.O., Soloviev, S.O., Orlyk, S.M. (2016). Selective reduction of nitrogen oxides (NO_x) with oxygenates and hydrocarbons over bifunctional silver-alumina catalysts: A review. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 52, 133-151.
- [45] Pereira, J.F.L. (2009). *Modified Metal-Zeolite Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x with Methane*. Doctor of Philosophy, Instituto Superior Tecnico.
- [46] Herreros, J.M., George, P., Umar, M., Tsolakis, A. (2014). Enhancing selective catalytic reduction of NO_x with alternative reactants/promoters. *Chemical Engineering Journal*. 252, 47–54.
- [47] Chen, C., Cao, Y., Liu, S., Chen, J., Jia, W. (2018). Review on the latest developments in modified vanadium-titanium-based SCR catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 39, 1347-1365.
- [48] Miyadera, T. (1998). Selective reduction of NO_x by ethanol on catalysts composed of Ag/Al₂O₃ and Cu/TiO₂ without formation of harmful by-products. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 155-164.
- [49] Schmitt, J.C. (2010). *Selective Catalytic Reduction: Testing, Numeric Modeling and Control Strategies*. Department of Mechanical Engineering, Master of Science, Colorado State University.

- [50] Silva, R., Cataluna, R., Martinez-Arias, A. (2009). Selective catalytic reduction of NO_x using propene and ethanol over catalysts of Ag/Al₂O₃ prepared by microemulsion and promotional effect of hydrogen. *Catalysis Today*, 143, 242-246.
- [51] Frobert A., Raux, S., Rousseau, S., Blanchard, G. (2013). Analysis of the Coupling of HC-SCR by Ethanol and NH₃-SCR on Real Engine Emissions. *Top Catal*, 56, 125-129.
- [52] Xiaoyan, S., Yunbo, Y., Hong, H., Shijin, S., Hongyi, D., Rulong, L. (2008). Combination of biodiesel-ethanol-diesel fuel blend and SCR catalyst assembly to reduce emissions from a heavy-duty diesel engine. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 177-182.
- [53] Deng, H., Yu, Y., He, H. (2015). Discerning the role of Ag-O-Al entities on Ag/γ-Al₂O₃ surface in NO_x selective reduction by ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 3132-3142.
- [54] He, H., Yu, Y. (2005). Selective catalytic reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ catalyst: from reaction mechanism to diesel engine test. *Catalysis Today*, 100, 37-47.
- [55] Qiang, W., Yunbo, Y., Hon, H. (2006). Mechanistic Study of Selective Catalytic Reduction of NO_x with C₂H₅OH and CH₃OCH₃ over Ag/Al₂O₃ by in Situ DRIFTS. *Chinese Journal Of Catalysis*, 27, 993-998.
- [56] Zhang, X., He, H., Ma, Z. (2007). Hydrogen promotes the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol over Ag/Al₂O₃. *Catalysis Communications*, 8, 187-192.
- [57] Kim, P.S., Kim, M.K., Cho, B.K., Nam, I., Oh, S.H. (2013). Effect of H₂ on deNO_x performance of HC-SCR over Ag/Al₂O₃: Morphological, chemical and kinetic changes. *Journal of Catalysis*, 301, 65-76.
- [58] Wang, L., Yin, C., Yang, R.T. (2016). Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Hydrogen on Supported Pd: Enhancement by Hydrogen Spillover. *Applied Catalysis A: General*, 514, 35-42.
- [59] Pang, L., Fan, C., Shao, L., Yi, J., Cai, X., Wang, J., Kang, M., Li, T. (2014). Effect of V₂O₅/WO₃-TiO₂ catalyst preparation method on NO_x removal from diesel exhaust. *Chinese Journal of Catalysis*, 35:2020-2028.
- [60] Vallinayagam, R., Vedharaj, S., Yang, W.M., Saravanan, C.G., Lee, P.S., Chua, K.J.E., Chou, S.K. (2013). Emission reduction from a diesel engine fueled by pine oil biofuel using SCR and catalytic converter. *Atmospheric Environment*, 80, 190-197.
- [61] Zhitao, F., Tao, L., Haidi, X., Ganxue, W., Mengmeng, S., Yaoqiang, C. (2014). Novel promoting effects of cerium on the activities of NO_x reduction by NH₃ over TiO₂-SiO₂-WO₃ monolith catalysts. *Journal of Rare Earths*, 32, 952-959.
- [62] Liu, F., Shan, W., Pan, D., Li, T., He, H. (2014). Selective catalytic reduction of NO_x by NH₃ for heavy-duty diesel vehicles. *Chinese Journal of Catalysis*, 35, 1438-1445.
- [63] Pang, L., Fan, C., Shao, L., Song, K., Yi, J., Cai, X., Wang, J., Kang, M., Li, T. (2014). The Ce doping Cu/ZSM-5 as a new superior catalyst to remove NO from diesel engine exhaust. *Chemical Engineering Journal*, 253, 394-401.
- [64] Liu, Z.G., Ottinger, N.A., Cromeens, M.C. (2015). Vanadium and tungsten release from V-based selective catalytic reduction diesel aftertreatment. *Atmospheric Environment*, 104, 154-161.

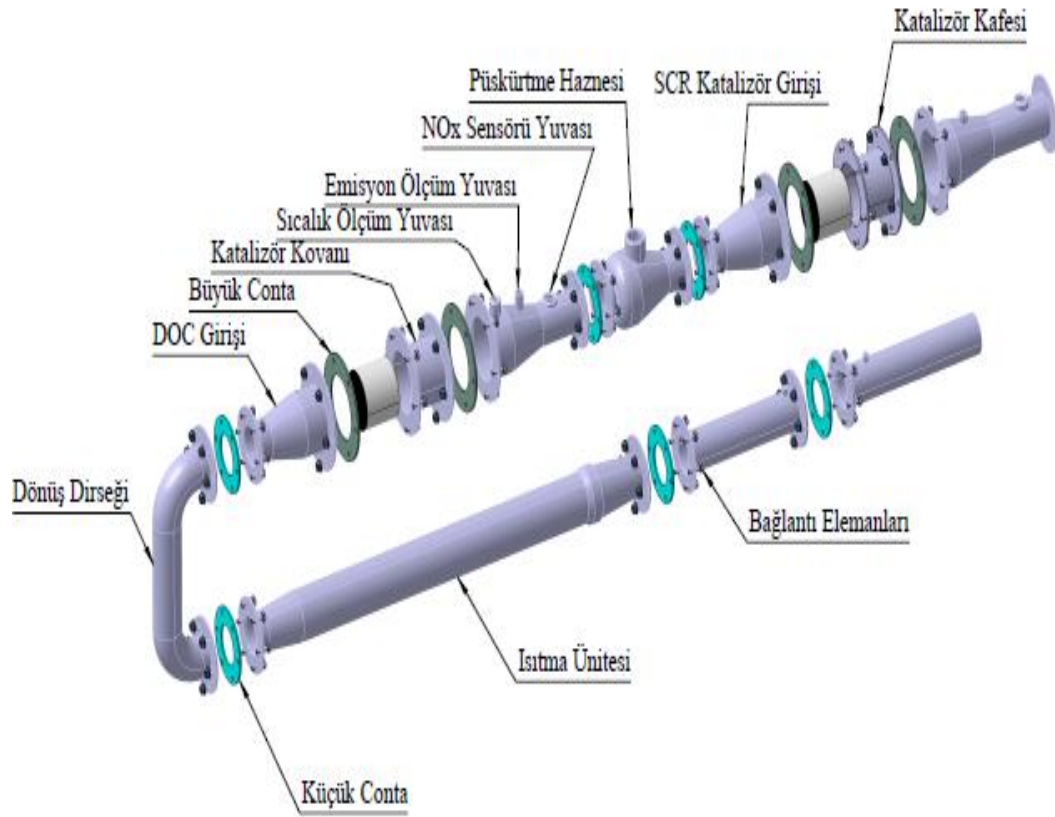
- [65] Shan, W., Liu, F., He, H., Shi, X., Zhang, C. (2012). An environmentally-benign CeO₂-TiO₂ catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ in simulated diesel exhaust. *Catalysis Today*, 184, 160–165.
- [66] Kelly, J.F., Stanciulescu, M., Charland, J.P. (2006). Evaluation of amines for the selective catalytic reduction (SCR) of NO_x from diesel engine exhaust. *Fuel*, 85, 1772–1780.
- [67] Abu-Jrai, A., Tsolakis, A. (2007). The effect of H₂ and CO on the selective catalytic reduction of NO_x under real diesel engine exhaust conditions over Pt/Al₂O₃. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 2073 – 2080.
- [68] Shan, W., Liu, F., Yu, Y., He, H., Deng, C., Zi, X. (2015). High-efficiency reduction of NO_x emission from diesel exhaust using a CeWO_x catalyst. *Catalysis Communications*, 59, 226–228.
- [69] Hamada, H., Haneda, M. (2012). A review of selective catalytic reduction of nitrogen oxides with hydrogen and carbon monoxide. *Applied Catalysis A: General*, 421(422): 1–13.
- [70] More, M.P., Nguyen, D.L., Granger, P., Dujardin, C., Dongare, M.K., Umbarkar, S.B. (2015). Activation by pretreatment of Ag-Au/Al₂O₃ bimetallic catalyst to improve low temperature HC-SCR of NO_x for lean burn engine exhaust. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175, 145-156.
- [71] Zhang, X., Wang, X., Zhao, X., Xu, Y., Gao, H., Zhang, F. (2014). An investigation on N₂O formation route over Pt/HY in H₂-SCR. *Chemical Engineering Journal*, 252, 288-297.
- [72] Väliehikki, A., Petalidou, K.C., Kalamaras, C.M., Kolli, T., Huuhtanen, M., Maunula, T., Keiski, R.L., Efstathiou, A.M. (2014). Selective catalytic reduction of NO_x by Hydrogen (H₂-SCR) on WO_x-promoted Ce₂Zr_{1-z}O₂ solids. *Applied Catalysis B: Environmental*, 156-157, 72-83.
- [73] Thomas C. (2015). On an addition promoting role of hydrogen in the H₂-assisted C₃H₆-SCR of NO_x on Ag/Al₂O₃: A lowering of the temperature of formation-decomposition of the organo-NO_x intermediates. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, 454-462.
- [74] Chansai, S., Burch, R., Hardacre C., Norton, D., Bao, X., Lewis, L. (2014). Investigating the promotional effect of methanol on the low temperature SCR reaction on Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160-161, 356-364.
- [75] Wang, W., Herreros, J.M., Tsolakis, A., York, A.P.E. (2015). Increased NO₂ concentration in the diesel engine exhaust for improved Ag/Al₂O₃ catalyst NH₃-SCR activity. *Chemical Engineering Journal*, 270, 582-589.
- [76] Popovych, N.O., Kyriienko, P.I., Soloviev, S.O., Orlyk, S.M., Dzwigaj, S. (2016). Influence of partial dealumination of BEA zeolites on physicochemical and catalytic properties of AgAlSiBEA in H₂-promoted SCR of NO with ethanol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 10-18.
- [77] Cha, W., Ehrman, S.H., Jurng, J. (2016). CeO₂ added V₂O₅/TiO₂ catalyst prepared by chemical vapor condensation (CVC) and impregnation method for enhanced NH₃-SCR of NO_x at low temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 556-563.
- [78] Xu, L., Li, X.S., Crocker, M., Zhang, Z.S., Zhu, A.M. (2013). A study of the mechanism of low-temperature SCR of NO with NH₃ on MnO_x/CeO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 378, 82-90.

- [79] Yuan, E., Zhang, K., Lu, G., Mo, Z., Tang, Z. (2016). Synthesis and application of metal-containing ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO_x with NH₃, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 42, 142-148.
- [80] Liu, Z., Lu, Y., Yuan, L., Ma, L., Zheng, L., Zhang, J., Hu, T. (2016). Selective catalytic reduction of NO_x with H₂ over WO₃ promoted Pt/TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 188, 189-197.
- [81] Pan, H., Jian, Y., Yu, Y., Chen, N., He, C., He, C. (2016). Promotional mechanism of propane on selective catalytic reduction of NO_x by methane over In/H-BEA at low temperature. *Applied Surface Science*, 390, 608-616.
- [82] Gu, H., Chun, K.M., Song, S. (2015). The effects of hydrogen on the efficiency of NO_x reduction via hydrocarbon-selective catalytic reduction (HC-SCR) at low temperature using various reductants. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, 9602-9610.
- [83] Liu, J., Zhao, Q., Li, X., Chen, J., Zhang, D. (2016). Structure sensitivity of selective catalytic reduction of NO with propylene over Cu-doped Ti_{0.5}Zr_{0.5}O_{2-δ} catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 519-528.
- [84] Xu, C., Sun, W., Cao, L., Li, T., Cai, X., Yang, J. (2017). Highly efficient Pd-doped aluminate spinel catalysts with different divalent cations for the selective catalytic reduction of NO with H₂ at low temperature. *Chemical Engineering Journal*, 308, 980-987.
- [85] Li, X., Zhang, X., Xu, Y., Liu, Y., Wang, X. (2015). Influence of support properties on H₂ selective catalytic reduction activities and N₂ selectivities of Pt catalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, 36, 197-203.
- [86] Abu-Jrai, A., Tsolakis, A., Megaritis, A. (2007). The influence of H₂ and CO on diesel engine combustion characteristics, exhaust gas emissions, and after treatment selective catalytic NO_x reduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3565-3571.
- [87] Pieterse, J.A.Z., Top, H., Vollink, F., Hoving, K., van den Brink, R.W. (2006). Selective catalytic reduction of NO_x in real exhaust gas of gas engines using unburned gas: Catalyst deactivation and advances toward long-term stability. *Chemical Engineering Journal*, 120, 17-23.
- [88] Lopez, J.M., Jimenez, F., Aparicio, F., Flores, N. (2009). On-road emissions from urban buses with SCR+urea and EGR+DPF systems using diesel and biodiesel. *Transportation Research Part D*, 14, 1-5.
- [89] Oliveira, M.L.M., Silva, C.M., Moreno-Tost, R., Farias, T.L., Jimenez-Lopez, A. (2011). Modelling of NO_x emission factors from heavy and light-duty vehicles equipped with advanced after treatment systems. *Energy Conversion and Management*, 52, 2945-2951.
- [90] Yun, B.K., Kim, M.Y. (2013). Modeling the selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over a vanadia-based catalyst from heavy duty diesel exhaust gases. *Applied Thermal Engineering*, 50, 152-158.
- [91] Xu, L., McCabe, R.W. (2012). LNT+in situ SCR catalyst system for diesel emissions control. *Catalysis Today*, 184, 83-94.
- [92] Wang, J., Liu, Z., Feng, G., Chang, L., Bao, W. (2012). In situ synthesis of CuSAPO-34/cordierite and its selective catalytic reduction of nitrogen oxides in vehicle exhaust: The effect of HF. *Fuel*, 109, 101-109.

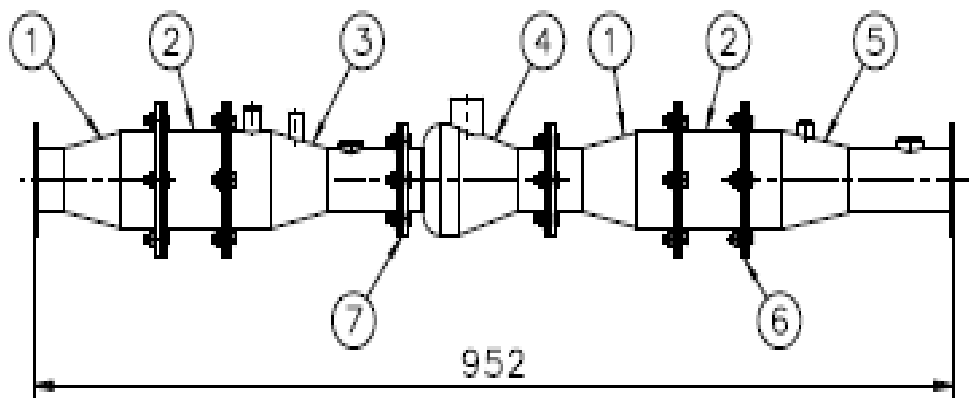
- [93] Moreno-Tost, R., Oliveira, M.L., Eliche-Quesada, D., Jimenez-Jimenez, J., Limenez-Lopez, A., Rodriguez-Castellon, E. (2008). Evaluation of Cu-PPHs as active catalysts for the SCR process to control NO_x emissions from heavy duty diesel vehicles. *Chemosphere*, 72, 608-615.
- [94] Stanciulescu, M., Charland, J.P., Kelly, J.F. (2010). Effect of primary amine hydrocarbon chain length for the selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Fuel*, 89, 2292-2298.
- [95] Wang, J., Peng, Z., Chen, Y., Bao, W., Chang, L., Feng, G. (2015). In-situ hydrothermal synthesis of Cu-SSZ-13/cordierite for the catalytic removal of NO_x from diesel vehicles by NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 263, 9-19.
- [96] Komatsu, T., Tomokuni, K., Yamada, I. (2006). Outstanding low temperature HC-SCR of NO_x over platinum-group catalysts supported on mesoporous materials expecting diesel-auto emission regulation. *Catalysis Today*, 116, 244-249.
- [97] Brookshear, D.W., Pihl, J.A., Toops, T.J., West, B., Prikhodko, V. (2016). The selective catalytic reduction of NO_x over Ag/Al₂O₃ with isobutanol as the reductant. *Catalysis Today*, 267, 65-75.
- [98] Johnson II, W.L., Fisher, G.B., Toops, T.J. (2012). Mechanistic investigation of ethanol SCR of NO_x over Ag/Al₂O₃. *Catalysis Today*, 184, 166-177.
- [99] Deng, H., Yu, Y., He, H. (2016). Water Effect on Preparation of Ag/Al₂O₃ Catalyst for Reduction of NO_x by Ethanol. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120, 24294–24301.
- [100] Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J. (2007). Catalytic performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ system for the removal of NO_x from diesel engine exhaust. *Environmental Pollution*, 147, 415-421.
- [101] Yu, Y., He, H., Feng, Q., Gao, H., Yang, X. (2004). Mechanism of the selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₅OH over Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 159–171.
- [102] He, H., Li, Y., Zhang, X., Yu, Y., Zhang, C. (2010). Precipitable silver compound catalysts for the selective catalytic reduction of NO_x by ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 375, 258–264.
- [103] Dong, H., Shuai, S., Li, R., Wang, J., Shi, X., He, H. (2008). Study of NO_x selective catalytic reduction by ethanol over Ag/Al₂O₃ catalyst on a HD diesel engine. *Chemical Engineering Journal*, 135, 195–201.
- [104] Can, F., Flura, A., Courtois X., Royer, S., Blanchard, G., Marecot, P., Duprez, D. (2011). Role of the alumina surface properties on the ammonia production during the NO_x SCR with ethanol over Ag/Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today*, 164, 474-479.
- [105] Flura, A., Courtois, X., Can, F., Royer, S., Duprez, D. (2013). A Study of the NO_x Selective Catalytic Reduction with Ethanol and Its By-products. *Top Catal*, 56, 94–103.
- [106] Theinnoi, K., Tsolakis, A., Sitshebo, S., Cracknell R.F., Clark R.H. (2010). Fuels combustion effects on a passive mode silver/alumina HC-SCR catalyst activity in reducing NO_x. *Chemical Engineering Journal*. 158, 468-473.

EKLER

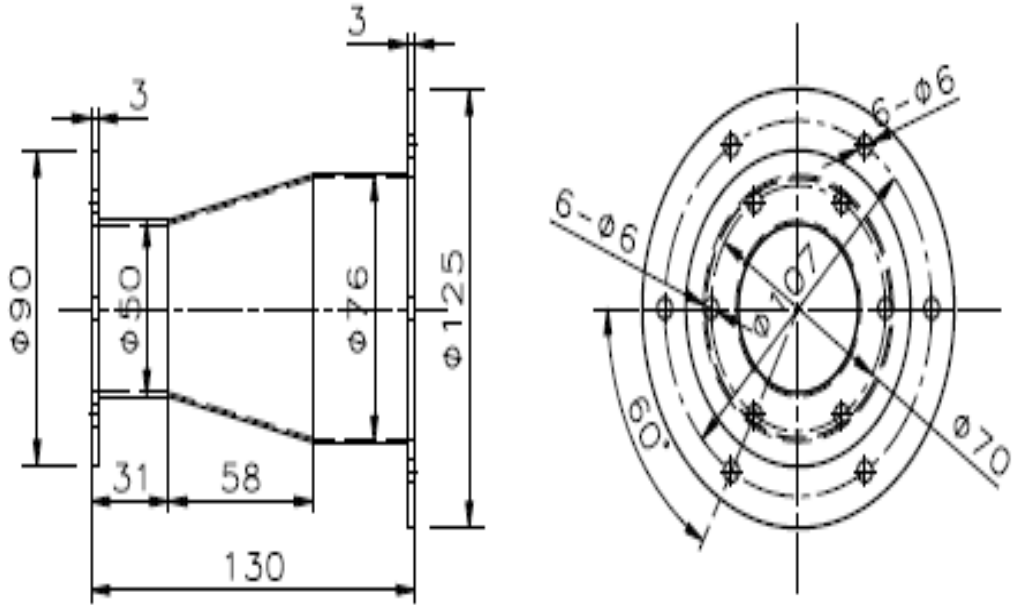
EK 1: Egzoz Sistemine Ait Çizimler



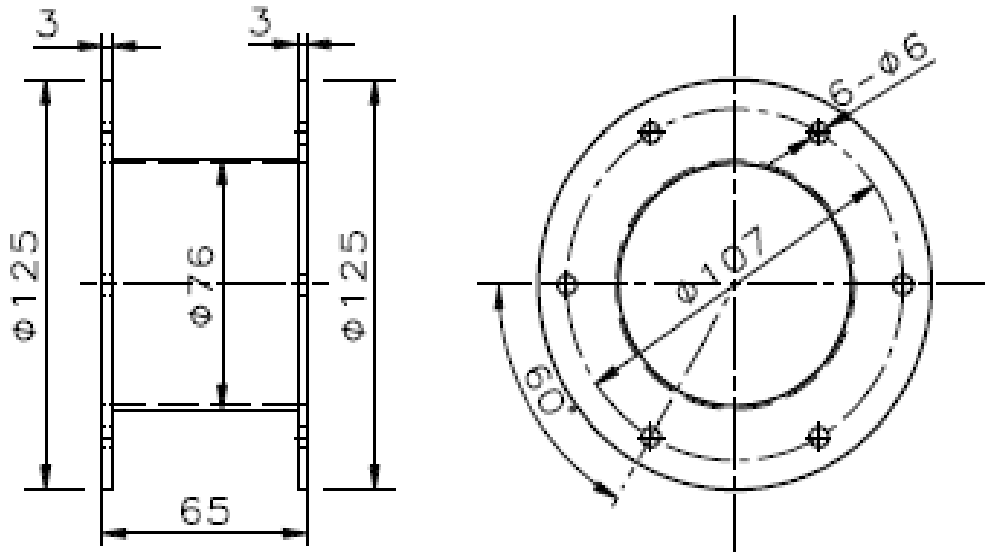
Şekil 1. Egzoz sisteminin genel görünüşü (1:9)



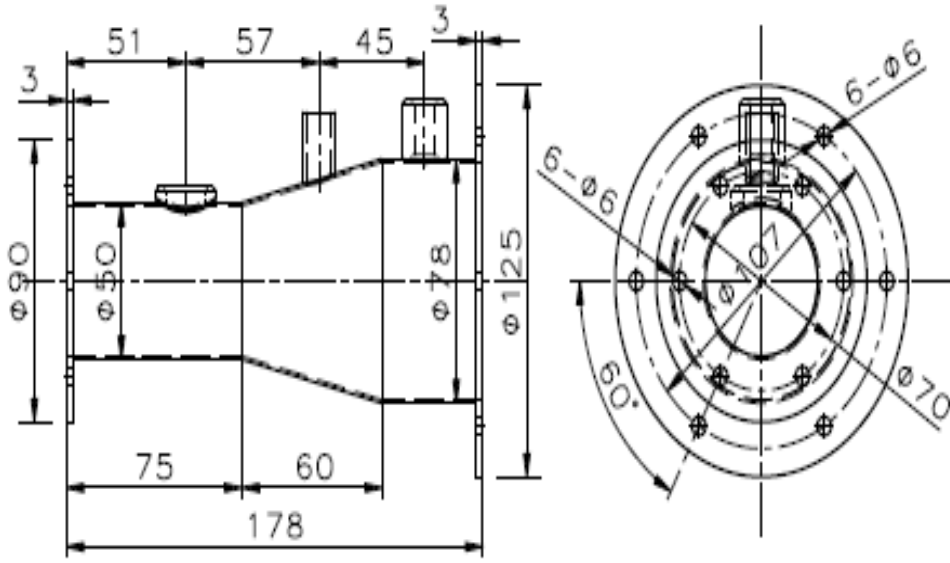
Şekil 2. Egzoz sistemine ait çizim (1:8)



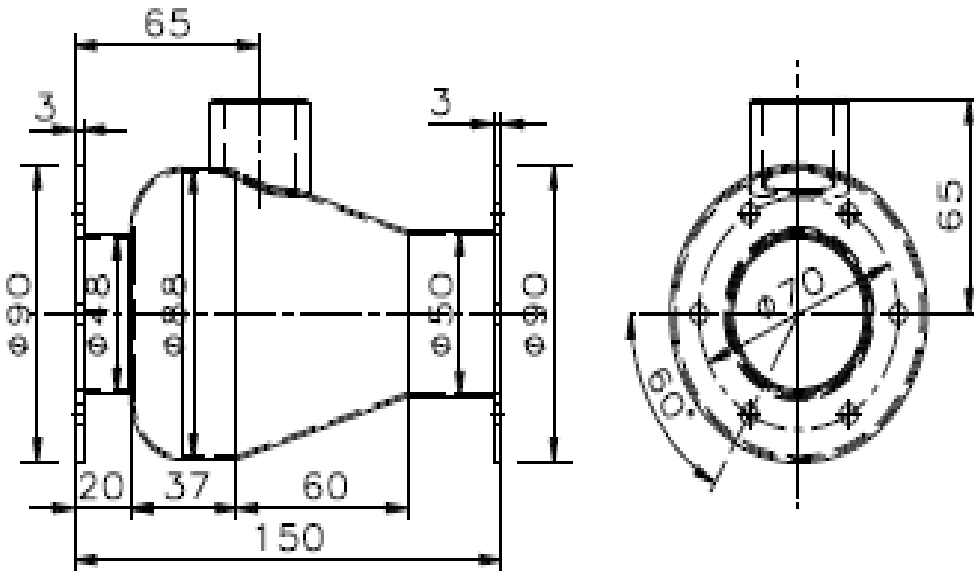
Şekil 3. 1 Nolu Parça (1:3)



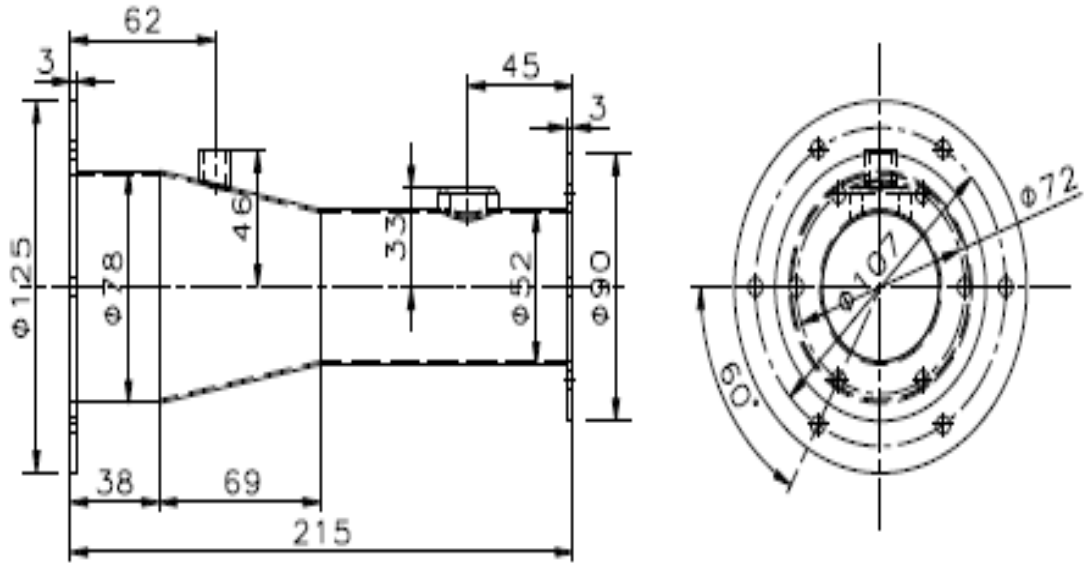
Şekil 4. 2 Nolu Parça (1:3)



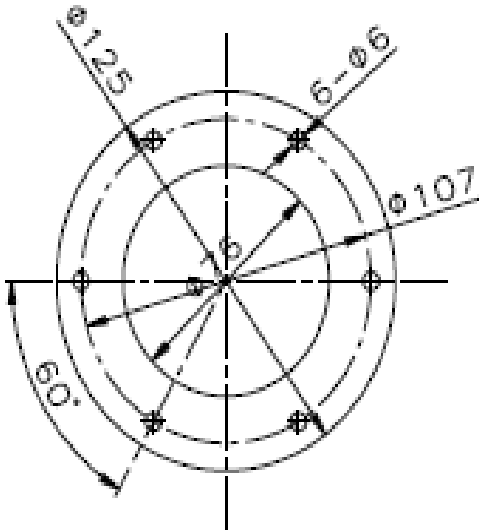
Şekil 5. 3 Nolu Parça (1:3)



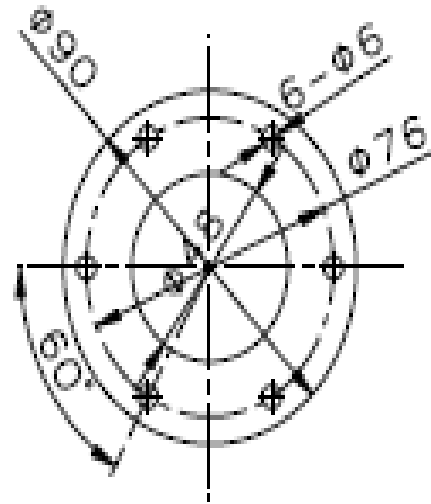
Şekil 6. 4 Nolu Parça (1:3)



Şekil 7. 5 Nolu Parça (1:3)



Şekil 8. 6 Nolu Parça (1:3)



Şekil 9. 7 Nolu Parça (1:3)

EK 2: Performans Test Sonuçları

ANP Katalizöründe Etanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

	ANP	Yük							
	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
ETANOL	200	197,2	64,7	242,9	81,8	274,9	92,5	294,7	102,4
	220	196,1	55,3	243,1	69,7	280,8	83,1	294,2	99
	240	203	46,7	247,6	64,3	290,5	73,7	307,2	83,8
	260	203,1	44,4	249,9	57,5	292,4	68,9	302,4	78,5
	280	204,8	42	252,5	54,5	292,6	66,4	316,5	76,7
	300	202,4	30,2	258,9	39,6	298,6	50,2	319,4	55,5

ANP Katalizöründe Propanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

	ANP	Yük							
	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
PROPANOL	200	197,6	66,3	253,9	90,2	322,5	114,3	307,3	118,7
	220	190,9	56,8	256,3	78,6	321,8	100,3	314,6	108,3
	240	210,6	53,5	268,6	71,9	324,9	90,4	320,4	95,2
	260	209	48,8	268,4	66,1	320,9	82,3	334,2	91,9
	280	215,2	47	270,2	57,9	326,4	76,3	335,1	86,8
	300	211,9	32,8	272,4	43,9	328,4	57	338,1	62,8

ANP Katalizöründe n-Bütanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	193,9	67,8	253,7	87,7	299,6	106,5	314,3	117,7	
220	194,7	54,3	254,1	65,7	291,8	82,5	313,1	98,3	
240	203,1	54,4	251,9	57	301,4	78,1	312,4	78	
260	205,4	50,3	261,3	55,3	301,1	69,4	312,8	73,6	
280	213,8	46,1	262,1	53,4	296,6	66,8	320,1	75,6	
300	211	41	266,9	52,4	298,2	61	316,5	64,5	

ANP Katalizöründe n-Pentanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	199,3	86,7	251,4	111,7	282,1	131,8	295,6	143,8	
220	208,3	64,1	258,5	81,8	297,9	99,9	297,1	110,3	
240	210,7	59,1	259,9	75,2	306	91,7	305,1	104,7	
260	212,2	57,7	257,8	71,8	305,6	87,7	311,6	101	
280	215,2	52,4	262,2	71,7	307	85,7	318,2	101,1	
300	223,3	48,2	270,2	66,1	310,2	75,5	320,7	87,3	

ANP Katalizöründe Alkol Karışımı Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP		Yük							
Sıcaklık	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
KARIŞIM	200	189,2	65,2	248,3	87,7	299,4	106,8	306,4	111,4
	220	190,4	52,7	251,6	71,5	300,8	87,9	310,6	92,7
	240	195,4	48,6	253,7	63,1	300,9	74,5	315,8	78,1
	260	200,1	43,4	259,3	59,3	317,1	72	327	74,7
	280	199,8	41,9	253,4	55	311,9	67,8	326,3	74,2
	300	207,9	38,3	258,8	53,9	314,9	65,4	329,2	72

ANP-TVC Katalizöründe Etanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
ETANOL	200	206,6	67,2	272,9	93,6	312,2	107,9	318,7	113,3
	220	210,4	57,5	277,6	82,3	312,4	92,2	313,2	96,5
	240	210	49,2	285,6	69,8	310,9	79,8	313,4	84,3
	260	218,9	44,9	281,1	60	320,1	73,3	323,6	76,1
	280	222,6	41,6	288,3	56,6	327,8	67,8	324,4	70,7
	300	223,7	30,5	287,3	42,8	329,6	54,4	325,6	60,5

ANP-TVC Katalizöründe Propanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	206,5	72,9	250,1	93,6	285,2	115,4	300,3	121,4	
220	205,3	59,6	257,8	82,3	286,3	96,2	302,8	107,2	
240	206,6	55,5	263,7	76	311,1	91,2	314,4	96,8	
260	210,9	50,8	272,2	70,2	324,3	84,3	334,6	91,2	
280	210,8	46,7	275,3	65,5	329,2	80,8	328,6	84,1	
300	216,6	39,6	278,4	48,3	325,4	59,8	333,2	61,2	

ANP-TVC Katalizöründe n-Bütanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	208,8	69,9	257,8	88,5	290,9	99,8	311,6	115	
220	210,3	54,6	264	72,8	290,4	83,2	316	94,2	
240	210,9	51,5	270,1	68,3	298,9	77,6	315,4	81,9	
260	225,7	50,6	279,6	63,2	313,3	74,6	314,2	79,8	
280	222	48,3	273,6	61	317,5	70,5	325,9	76,7	
300	218,2	44,5	272,4	57,5	314,9	66,8	327,8	74,2	

ANP-TVC Katalizöründe n-Pentanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	217,8	101,5	255,7	121,7	296,6	145,8	290,9	146,5	
220	224,9	75,5	266,8	89,7	301,9	108,4	291,7	104,2	
240	211,4	64,3	270,1	89,4	300,8	104,4	301,8	103,8	
260	212,1	54,8	271,6	80,2	300,4	88,8	304,4	89,8	
280	217,9	51,8	272,8	69,8	299,3	68,5	306,2	75,8	
300	218,8	46,4	273,5	61,4	300,5	66	314,3	67	

ANP-TVC Katalizöründe Alkol Karışımı Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	205,7	94	246,9	112	280,6	131,1	300,6	155,1	
220	209,3	65,3	247,7	78,2	290,3	101,7	313,3	114,2	
240	213,5	49,9	250,9	73,3	291,6	88,5	315,6	108,3	
260	210,9	41	253,1	60,9	290,7	78,3	312,9	93,6	
280	213,8	39,3	257,5	56,7	290,1	72,3	321,3	91,8	
300	217,7	38	257,2	52,6	294,9	64,2	322,8	72,7	

ANP-TVM Katalizöründe Etanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVM		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	216,1	77,3	265,4	93,7	277,8	103,8	291,8	112,1	
220	216,6	60,5	267,5	73,8	272,7	82,6	298	98,9	
240	217	51,3	266,6	68,6	278,6	70,1	303,4	94,7	
260	218	47,3	271,4	60,9	282,7	64,9	304,8	83,2	
280	217,9	43,2	273	55,6	285,4	61,7	307,1	72,5	
300	218,9	34,5	273,4	45,9	282,5	49	319,1	59	

ANP-TVM Katalizöründe Propanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVM		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	227,3	88,6	248,2	102,8	296,9	125,8	300,9	128,4	
220	226,7	69,4	249,2	87	292,4	105,1	301,4	110,7	
240	230,4	66,8	252,8	78,8	296	94,6	301,2	103,4	
260	230,8	60,5	257,5	71	292,3	88,9	307	96,4	
280	233,8	58,1	254,1	65,5	295,6	77,6	318,9	87,2	
300	231,9	43,8	259,9	48,5	295,4	56,6	327	66,5	

ANP-TVM Katalizöründe n-Bütanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVM		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	217,2	74,6	240,6	95,8	286,6	123,8	295,3	123,6	
220	222,8	64,3	248,8	72,7	293,8	101,9	295,7	110,8	
240	221,3	54,4	244,8	65,6	298,1	97,9	300,7	106,9	
260	222,4	55	251,1	62,3	298,5	90,7	316,1	99	
280	219,9	52,7	252,3	59	296,4	78	326,9	93,5	
300	227,4	45,4	254,7	51,8	305,6	62,9	328,3	67,8	

ANP-TVM Katalizöründe n-Pentanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVM		Yük							
Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW		
	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	
200	210,8	104,4	239,1	122,9	306,6	164,3	322,9	182,4	
220	210,3	70,6	246,8	86	309,9	114,8	331,9	132,3	
240	210,1	60,5	250,6	72	316,6	97,3	334	106,8	
260	220,7	56,5	276,6	72	334,7	97,8	337,6	100,7	
280	212,7	52,9	254,1	64,2	331	87,7	340,6	96,2	
300	225,2	45,4	259,9	54,8	332,8	72,4	346,4	79,6	

ANP-TVM Katalizöründe Alkol Karışımı Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVM		Yük							
KARIŞIM	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	200,2	98,8	241	120,9	282,6	151,7	319,9	185,3
220	201,6	63,6	247,3	81,3	284,5	96,4	320,1	121,3	
240	201,8	54,1	241,1	66,5	289,7	85,5	324,1	105,4	
260	209,2	51,6	243,8	62,8	292	74	330,1	93,8	
280	210,8	48,9	249,2	58,2	292,4	71,5	339,8	84,2	
300	212,3	39,1	256,1	49,8	301,5	61,3	340,5	73,5	

ANP-TVC-TVM Katalizöründe Etanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC-TVM		Yük							
ETANOL	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	216,7	64,7	265	81,3	319,7	97,3	337,6	107,1
220	212,8	54,3	267,5	67,9	322,6	85,9	345,9	96,7	
240	211,7	48,3	262,1	59,5	321,5	75,2	347,9	81,9	
260	219,3	41,7	260,6	52,5	320,8	65,1	358,4	78,3	
280	223,3	37,4	265,9	45,5	321,1	59,2	363,8	71,8	
300	225,7	26,5	278,3	41,1	324,8	45,5	368,6	58,5	

ANP-TVC-TVM Katalizöründe Propanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC-TVM		Yük							
PROPANOL	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	211,8	74,4	251,4	94,7	295,9	112,7	328,1	129,7
	220	212,3	60,6	251,8	66,3	300,3	98	328,9	107,7
	240	214	47,7	252,8	61,4	302,8	77,5	330,4	87,7
	260	226,2	46,5	256,8	58,5	305,6	68,3	338	79,3
	280	228,8	42,4	260	51,9	305,2	62,2	338,4	70,2
	300	234,9	33,4	267,9	40,2	302,9	48,6	358,2	62,6

ANP-TVC-TVM Katalizöründe n-Bütanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC-TVM		Yük							
n-BÜTANOL	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	230,9	87,5	285,8	109,5	316,6	126	343,2	136,7
	220	232,9	57,2	281,9	72,3	326,3	104,6	344,1	116
	240	233,9	43,8	281,5	64,3	325,2	82,2	345,4	97,2
	260	230,3	30,5	286,1	58,6	330,4	68,5	347,9	74,5
	280	230,1	25,2	294,2	57,3	335,4	65	351,9	70,3
	300	239,3	22,4	295	47,8	337,1	57,3	352,9	59,3

ANP-TVC-TVM Katalizöründe n-Pentanol Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC-TVM		Yük							
n-PENTANOL	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	207,3	94,6	240,7	118,6	293,2	148	335,9	172,2
	220	210,7	62,3	242,3	71,1	293,6	92,1	339,3	112,4
	240	212,7	50,7	248,8	60,1	308,6	78,4	341,4	95,1
	260	210,3	48,2	252,6	58,5	318,9	78,4	348,1	84,5
	280	220,5	46	256,2	54,5	325,4	70,7	352,8	80,2
	300	225,7	40,6	263,5	48,4	335,9	67,1	357,8	70,6

ANP-TVC-TVM Katalizöründe Alkol Karışımı Kullanımıyla Elde Edilen Test Sonuçları

ANP-TVC-TVM		Yük							
KARIŞIM	Sıcaklık (°C)	1 kW		2 kW		3 kW		4 kW	
		NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)	NO _x Giriş (ppm)	NO _x Çıkış (ppm)
	200	191	81,9	244,9	108,7	299,6	143,8	332,1	164
	220	191,1	55,7	254,4	77,4	301,8	92,2	339	109,8
	240	194,3	48,2	253,6	64,5	303,6	78	345,1	96,4
	260	208,1	46,7	252,8	59,5	305,3	73	348	86,1
	280	207,3	43	263,1	55	318,6	68,3	354,5	77,8
	300	214,8	40,1	265	52,5	318,1	62,2	356,3	70,5

ÖZGEÇMİŞ

Zeycan KESKİN 1978 Adana doğumlu olup ilk, orta ve lise öğrenimini Adana'da tamamlamıştır. Dokuz Eylül Üniversitesi Buca Eğitim Fakültesi Kimya Eğitimi Bölümü'nden 1999 yılında, 2007 yılında ise Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansını tamamlamıştır.

2000 yılında öğretmen olarak atanmış olup halen öğretmen olarak görev yapmaktadır.

Evli ve iki çocuk annesidir.

