

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Yüksek Lisans Tezi

Elif ŞAHBAZ

**HC-SCR SİSTEMİNDE AG/KORDİYERİT KATALİSTLERİNE
CU İLAVESİNİN CA ZEHİRLENMESİNE ETKİSİ**

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA-2022

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HC-SCR SİSTEMİNDE AG/KORDİYERİT KATALİSTLERİNE CU İLAVESİNİN CA ZEHİRLENMESİNE ETKİSİ

Elif ŞAHBAZ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Ali KESKİN
Yıl: 2022, Sayfa: 83
Jüri : Prof. Dr. Ali KESKİN
: Prof. Dr. Abdülkadir YAŞAR
: Doç. Dr. Erinç ULUDAMAR

Bu çalışma esnasında, Hidrokarbon Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi (HC-SCR) sistemi için Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5)/ TiO₂ bazlı katalistleri emdirme yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu sistemde indirgeyici madde olarak etil alkol kullanılmıştır. Üretilen katalizörün kullanıldığı sistemin NO_x dönüştürme verimliliği analiz edilmiştir. Kullanılan katalizörün kimyasal ve yapısal özellikleri SEM, BET ve XRD analizleri ile incelenmiştir. SCR test sisteminde deneyler, 180°C ile 270 °C arasında değişik sıcaklıklarda, sabit gaz saatlik alan hızında (30000 h⁻¹) gerçekleştirilmiştir. Testler 3 farklı yük (1 kW, 3 kW ve 5 kW) altında sabit motor hızına (3000 devir/dk) sahip, 2 silindri V tipi dizel motor kullanılarak yapılmıştır. Bu testler üretilen katalistin SCR sisteminin NO_x dönüştürme oranı üzerindeki etkilerini tanımlamıştır. Sonuç olarak, maksimum NO_x dönüşüm oranları 5 kW yükte, 270 °C sıcaklıkta, 30000 h⁻¹ gaz saatlik alan hızında ölçülmüştür. NO_x dönüşüm oranı en yüksek nokta olan %93,84 noktasına ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: NO_x, SCR, Emisyon, Dizel Motor, Katalist, Katalist zehirlenmesi

ABSTRACT

MSc THESIS

EFFECT OF CU ADDITION TO AG/CORDIERITE CATALISTS ON CA POISONING IN HC-SCR SYSTEM

Elif ŞAHBAZ

ÇUKUROVA UNIVERSITY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
DEPARTMENT OF AUTOMOTIVE ENGINEERING

Supervisor : Prof. Dr. Ali Keskin
Year: 2022, Pages: 83
Jury : Prof. Dr. Ali KESKİN
: Prof. Dr. Abdülkadir YAŞAR
: Assoc. Prof. Dr. Erineç ULUDAMAR

In this study, Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5)/TiO₂ catalysts were produced by using impregnation method for hydrocarbon-selective catalytic reduction (HC-SCR) system. In this system, as a reducing agent ethyl alcohol was used. The NO_x conversion efficiency of the system with using synthesized catalyst was analyzed. Chemical and structural properties of the used catalyst were examined by SEM, BET and XRD analysis. In the SCR test system, the experiments were conducted in different temperatures ranged from 180 °C to 270 °C in constant gas hourly space velocity GHSV (30000 h⁻¹). The tests were done by using 2 cylinders, V-type diesel engine with constant speed (3000 rev/m) in 3 different loads (1 kW, 3 kW and 5 kW). These tests identified the effects of synthesized SCR catalyst on NO_x conversion rate. In result, maximum NO_x conversion rates were measured in 5 kW load, at 270 °C, SV= 30000 h⁻¹, NO_x conversion rate was reached approximately to % 93,84 which is the highest point.

Keywords: NO_x, SCR, Emission, Diesel Engine, Catalyst, Catalyst Poisoning

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada üretimi gerçekleştirilen Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) / TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5)/ TiO₂ katalizörlerinin etil alkol ile birlikte kullanılmasıyla dizel motorların oluşturduğu NOx emisyonun seçici katalitik indirgemesi incelenmesi ve Kalsiyum (Ca) metali ile zehirlenen katalistlerin SCR aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) / TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5)/ TiO₂ katalizörlerinin her birinin farklı motor yüklemelerinde ve farklı sıcaklıklarda NOx dönüşüm performansı ölçümü yapılmıştır. Katalizörler Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarlarında üretilmiştir. Katalizörlerin üretimi için Ø103x130 mm boyutlarında inç karede 400 adet gözeneğe sahip kordiyerit (2Al₂O₃ – 5SiO₂ – 2MgO) yapılar kullanılmıştır.

Katalizörlerin üretiminde emdirme yöntemi ile kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaplama öncesinde kordiyerit malzeme 500 ml saf su 250 ml oksalik asit karışımında 4 saat bekletilerek ön işlem yapılmıştır. Sonrasında asitten arındırmak amacıyla saf su da yıkanan kordiyerit malzeme kaplama için hazır hale gelmiştir.

Ag/ TiO₂ katalizörünün üretimi için 1,97 gr (AgNO₃) gümüş nitrat ve 48,75 gr TiO₂ kullanılmıştır. Ag-Ca/ TiO₂ katalizörünün üretimi için 1,97 gr (AgNO₃) gümüş nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)₂) Kalsiyum hidroksit ve 48,25 gr TiO₂ titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Cu (%0,5) / TiO₂ katalizörünün üretimi için 1,97 gr (AgNO₃) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)₂) Kalsiyum hidroksit, 0,95 gr (Cu (NO₃)₂x3H₂O) bakır (II) nitrat trihidrat ve 48 gr (TiO₂) titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Cu (%1) / TiO₂ katalizörünün üretimi için 1,97 gr (AgNO₃) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)₂) Kalsiyum hidroksit, 1,90 gr (Cu (NO₃)₂x3H₂O) bakır (II) nitrat trihidrat ve 47,75 gr (TiO₂) titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Cu (%1,5)/TiO₂ katalizörünün üretimi için 1,97 gr (AgNO₃) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)₂) Kalsiyum hidroksit, 2,85 gr (Cu (NO₃)₂x3H₂O) bakır (II) nitrat trihidrat

ve 47,5 gr (TiO₂) titanyum dioksit kullanılmıştır. Her bir katalizör için oluşturulan karışımlara 500 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcı yardımıyla belli sıcaklıkta karışımın içindeki su buharlaşmaya kadar karıştırılmıştır. Sonrasında karışımın içindeki suyun tamamen buharlaştırılması amacıyla karışım, 130 °C'de etüvde 3 saat kurutulduktan sonra 550 °C'de fırında 3 saat kalsine edilmiştir.

Fırınlama işleminden sonra katalizörler toz haline getirilerek ağırlıklarının %1'i kadar Silisyum (Si) eklenerek 400 ml saf suda katalizör solüsyonu hazırlanmıştır. Bu işlemler 5 farklı katalizör için ayrı olarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan solüsyona kordiyerit malzemeler daldırılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Daldırılan malzemeler etüv fırınında 130°C'de 1 saat kurutulmuştur. Kurutma işlemi sonrasında katalistlerin ağırlık ölçümü yapıldıktan sonra 550 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir.

Üretim aşaması biten katalizörlerin SEM, XRD ve BET analizleri yapılmıştır. Katalizörlerin SCR performans deney düzeneğinde NO_x dönüşüm performansının analiz edilmesi amacıyla 270°C-180 °C aralığında, 30000 h⁻¹ alan hızında ve 3 farklı motor yükü altında (1kW-3kW-5kW) testleri yapılmıştır. Deney düzeneğinde kullanılan motor 2 silindirli, V tipi ve sabit devirde çalışan (3000 d/dk) dizel motor kullanılmıştır. Yapılan test sonuçlarına göre sıcaklık artışının NO_x dönüşüm performansını arttırdığı görülmüştür. Ayrıca 1 kW motor yükünde dönüşüm performansları genellikle 5 kW'tan daha düşük olduğu da görülmüştür.

Ayrıca Ca metalinin Ag/TiO₂, katalizörü üzerinde zehirlenme etkisi oluşturarak NO_x dönüşüm performansını azalttığı görülmüştür. Ag-Ca/TiO₂, katalizörüne farklı oranlarda eklenen Cu'nun Ca zehirlenmesine eksi yönde etki ettiği ve NO_x dönüşüm performansının daha düştüğü görülmüştür.

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans eğitimimi ve tezimi tamamlamamda yardımcı olan herkese en derin şükranlarımı sunarım.

Öncelikle, bu tezin hazırlanmasındaki destek ve teşviklerden dolayı değerli danışmanım Prof. Dr. Ali KESKİN'e ,

Araştırma ve tez yazma sürecinde değerli zamanlarını ayırarak yoğun destek ve ilgi gösterdikleri için Araştırma Görevlisi Sn. Himmet ÖZARSLAN'a

Ayrıca bu süreçte desteklerini esirgemeyen Araştırma Görevlisi Sn. Berkay KARAÇOR'ya ve Araştırma Görevlisi Sn. Ali Cem YAKARYILMAZ'a,

Bütün Otomotiv Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve personellerine,

Son olarak, her zaman sonsuz sevgi ve anlayışla bana destek olan aileme,

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğüne,

Teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER	SAYFA
ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜRLER	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
KISALTMALAR ve SİMGELER	XIV
1. GİRİŞ	1
2. DİZEL MOTORLAR VE EMİSYONLARI.....	3
2.1. Dizel Motorlar.....	3
2.2. Dizel Motorlardan Kaynaklı Emisyonlar	4
2.2.1. Karbonmonoksit (CO).....	4
2.2.2. Nitrojen Oksitler (NO _x)	5
2.2.3. Hidrokarbonlar (HC).....	7
2.2.4. Karbondioksit (CO ₂)	8
2.2.5. Partikül Madde (PM)	8
3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ.....	11
3.1. Emisyon Kontrol Sistemleri.....	11
3.1.1. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC).....	12
3.1.2. Dizel Partikül Filtresi (DPF).....	14
3.1.3. Selective Catalytic Reduction (SCR).....	14
3.1.3.1. Urea SCR (NH ₃ – SCR).....	15
3.1.3.2. Hidrokarbon SCR (HC - SCR).....	17
3.1.3.3. HC – SCR Sisteminde Kullanılan İndirgeyiciler	18
3.1.3.4. HC – SCR Sisteminde Kullanılan Katalistler	18
3.1.3.5. Katalist Zehirlenmesi	19

3.3. Çalışmanın Amacı.....	20
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	21
5. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması.....	23
5.2. Kordiyerit Malzemenin Özellikleri ve Daldırma İşlemi.....	27
5.3. Katalist Üretiminde Kullanılan Cihazlar.....	30
5.3.1. Sinterleme Fırını.....	30
5.3.2. Etüv.....	32
5.3.3. Manyetik Karıştırıcı.....	33
5.3.4. RADWAG AS 220. R2.....	35
5.4. Katalizör Üretiminde Kullanılan Kimyasal Malzemelerin Özellikleri.....	36
5.4.1. Gümüş Nitrat ($AgNO_3$).....	36
5.4.2. Kalsiyum Hidroksit ($Ca(OH)_2$).....	36
5.4.3. Bakır (II) nitrat trihidrat ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$).....	36
5.4.4. Titanyum Dioksit (TiO_2).....	37
5.4.5. Etil Alkol (CH_3CH_2OH).....	37
5.4.7. Oksalik Asit Dihidrat ($C_2H_2O_4$).....	37
5.5. Katalistlerin Analizinde Kullanılan Cihazların Özellikleri.....	37
5.5.1. SEM Analiz Cihazı.....	37
5.5.2. BET Analiz Cihazı.....	39
5.5.3. XRD Analiz Cihazı.....	39
5.6. Test Ekipmanları ve Deney Düzenegi.....	40
5.6.1. SCR Performans Deney Düzenegi.....	41
5.6.2. Test Ekipmanlarının Teknik Özellikleri.....	42
5.6.2.1. Güç Yükleme Ünitesi.....	42
5.6.2.2. Deney Motoru.....	43
5.6.2.3. NO_x Sensörü.....	44
5.6.2.4. Arduino MEGA 2560.....	45
5.6.2.5. Pompa ve Enjektör.....	46

5.6.2.6. Emisyon Ölçüm Cihazı	47
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	49
6.1. Katalist Karakterizasyonu Analiz Sonuçları	49
6.1.1. SEM Analizi Sonuçları	49
6.1.2. BET Analizi Sonuçlar	66
6.1.3. XRD Analizi Sonuçları	66
6.2. Test Sonuçları	70
6.2.1. NO _x Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi	72
6.2.2. NO _x Dönüşümüne Motor Yükleme Değerinin Etkisi	73
6.2.3. Kaydedilen Maksimum Dönüşüm Oranı	73
6.2.4. Ca ve Cu'nun NO _x Dönüşümü Üzerindeki Etkisi	73
7. SONUÇ	75
REFERANSLAR	77
ÖZGEÇMİŞ	83



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Çizelge 3.1. Ağır vasıtalar için Avrupa Birliği'nin Euro standartları	11
Çizelge 5.1. Protherm marka kül fırını teknik özellikleri	31
Çizelge 5.2. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikler	32
Çizelge 5.3. MTOPS MS300 HS marka karıştırıcı teknik özellikleri.....	34
Çizelge 5.4. RADWAG AS 220. R2 marka tartı teknik özellikleri	36
Çizelge 5.5. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı teknik özellikleri.....	38
Çizelge 5.6. Deney motoru teknik özellikleri	44
Çizelge 5.7. MRU DELTA 1600-V cihazı ile ilgili teknik bilgiler.....	47



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1. Dizel motorlarda egzoz emisyonları (“Anonymus 1,” n.d.)	3
Şekil 3.1. Dizel oksidasyon katalizörü (Doleisch et al 2004.)	13
Şekil 3.2. Metal ve seramik taşıyıcı petek yapılar (“Anonymus 2,” n.d.).....	13
Şekil 3.3. Dizel partikül filtresi(“Anonymus 3,” n.d.)	14
Şekil 3.4. SCR sistemi (“Anonymus 4,” n.d.).....	17
Şekil 5.1. Asit ile muamele işlemi	23
Şekil 5.2. Kordiyeritin kalsine edilmesi işlemi	24
Şekil 5.3. Etüvde kurutulan katalist	25
Şekil 5.4. Katalistin kül fırınında kalsine etme işlemi	26
Şekil 5.5. Öğütülmüş katalistler.....	26
Şekil 5.6. Solüsyon hazırlanmasına ait resim	27
Şekil 5.7. Daldırma işleminden sonra katalistlerin kurutma işlemi	28
Şekil 5.8. Katalistlerin kül fırınında kalsine işlemi.....	29
Şekil 5.9. Üretimi tamamlanmış katalistler.....	30
Şekil 5.10. Motor deneyi sonrası katalistler.....	30
Şekil 5.11. Protherm marka PLF 110/6 model sinterleme fırını	31
Şekil 5.12. Memmert UNB 500 marka etüv	32
Şekil 5.13. MTOPS MS300 HS marka karıştırıcı	33
Şekil 5.14. RADWAG AS 220. R2 marka tartı	35
Şekil 5.15. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı.....	38
Şekil 5.16. BET analiz cihazı.....	39
Şekil 5.17. XRD analiz cihazı.....	40
Şekil 5.18. Deney düzeneği	41
Şekil 5.19. Güç yükleme ünitesi	43
Şekil 5.20. Continental UniNOX marka NO _x Sensörü	45
Şekil 5.21. Arduino MEGA 2560 marka yazılım kartı	46
Şekil 5.22. İndirgeyici püskürtme pompa ve enjektörü	46

Şekil 5.23. MRU DELTA 1600-V emisyon ölçme cihazı	47
Şekil 6.1. Kordiyerit SEM görüntüsü.....	50
Şekil 6.2. Ag/TiO ₂ katalistine ait SEM görüntüsü	51
Şekil 6.3. Ag/TiO ₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü	53
Şekil 6.4. Ag-Ca/TiO ₂ katalistine ait SEM görüntüsü	54
Şekil 6.5. Ag-Ca/TiO ₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü	56
Şekil 6.6. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO ₂ katalistine ait SEM görüntüsü	57
Şekil 6.7. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO ₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü	59
Şekil 6.8. Ag-Ca-Cu(% 1) /TiO ₂ katalistine ait SEM görüntüsü	60
Şekil 6.9. Ag-Ca-Cu (% 1) /TiO ₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü	62
Şekil 6.10. Ag-Ca-Cu (% 1,5) /TiO ₂ katalistine ait SEM görüntüsü	63
Şekil 6.11. Ag-Ca-Cu (% 1) /TiO ₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü	65
Şekil 6.12. Ag/TiO ₂ katalizörüne ait XRD grafiği	66
Şekil 6.13. Ag-Ca/TiO ₂ katalizörüne ait XRD grafiği.....	67
Şekil 6.14. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO ₂ katalizörüne ait XRD grafiği	68
Şekil 6.15. Ag-Ca-Cu (% 1) /TiO ₂ katalizörüne ait XRD grafiği	69
Şekil 6.16. Ag-Ca-Cu (% 1,5) /TiO ₂ katalizörüne ait XRD grafiği	70
Şekil 6.17. 30000 h ⁻¹ alan hızında ve 1kW yük altında NO _x dönüşüm oranı.....	71
Şekil 6.18. 30000 h ⁻¹ alan hızında ve 3kW yük altında NO _x dönüşüm oranı.....	71
Şekil 6.19. 30000 h ⁻¹ alan hızında ve 5kW yük altında NO _x dönüşüm oranı	72

KISALTMALAR ve SİMGELER

SCR	:	Seçici Katalik İndirgeme
HC	:	Hidrokarbon
NO _x	:	Nitrojen Oksit
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	:	Branauer – Emmet – Teller
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
PM	:	Partikül Madde
DPF	:	Dizel Partikül Filtresi
DOC	:	Dizel Oksidasyon Katalist
SO _x	:	Sülfür Oksit
CO ₂	:	Karbondioksit
CO	:	Karbonmonoksit
NO	:	Azot Monoksit
NO ₂	:	Azot Dioksit
NO ₃	:	Nitrat
OH	:	Hidroksit
HO ₂	:	Hidroperoksit
SO ₄	:	Sülfat
Al ₂ O ₃	:	Alüminyum Oksit
AgNO ₃	:	Gümüş Nitrat
TiO ₂	:	Titanyum Dioksit
(Cu (NO ₃) ₂ ·3H ₂ O)	:	Bakır nitrat trihidrat
(C ₂ H ₂ O ₄)	:	Oksalik Asit
NH ₃	:	Alümina



1. GİRİŞ

Dizel motorlar, karayolu ve arazi araçları için önemli güç sistemleridir. Çoğu araç uzun süreli güvenilirlik, yüksek yakıt verimliliği ve yüksek tork çıkışı nedeniyle dizel motorla çalıştırılır. Dizel motorların onarımı kolaydır, çalıştırılması ucuzdur ve son derece dayanıklıdır. Bu sebeple dizel motorların kullanımı gün geçtikçe yaygınlaşmaya başlamıştır.

Dizel motorların birçok avantajı olsa da atmosfere önemli miktarda partikül madde (PM) ve nitrojen oksit (NOx) salma gibi dezavantajları da vardır. Sağlık uzmanları, dizel motorlardan yayılan kirleticilerin insan sağlığını olumsuz yönde etkilediğini asit yağmurlarına, yer seviyesinde ozona ve görüş mesafesinin azalmasına neden olduğu sonucuna varmıştır. Bu sebeple nitrojen oksit (NOx) emisyonunu azaltmak için dünya genelinde çeşitli bilimsel araştırmalar yapılmaya başlanmıştır.

Dizel motorlardan havaya yayılan NOx emisyonunun azaltılması için yıllarca çeşitli yöntemler denenmiş, zararlı gazların doğaya salınması önlenmeye çalışılmıştır. Fakat bu yöntemler NOx emisyonunun azaltılması için verimli olamamıştır. En etkili yöntem olarak seçici katalitik indirgeyici (SCR) sistemi geliştirilmiş ve etkin olarak kullanılmaya başlanmıştır.

SCR sisteminde indirgeyiciler egzoz gazına enjekte edilir ve katalizör yardımıyla NOx dönüşüm performansının artırılması sağlanır. SCR sisteminde en yaygın kullanılan indirgeyici amonyaktır. Egzoz gazının üstüne direk olarak amonyak sulu çözeltisi olan Adblue enjekte edilmesiyle amonyak elde edilir. En yaygın kullanılan katalizör ise $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ yapısına sahip katalizördür. NOx emisyonunun azaltılması için kullanılan Amonyak ve $V_2O_5-WO_3/TiO_2$ katalizörünün en verimli olduğu sıcaklık aralığı 300 °C ile 400 °C olarak tespit edilmiştir.

Düşük sıcaklıklarda yüksek verim elde etmek amacıyla alternatif olarak HC-SCR (Hidrokarbon SCR) sistemi üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. İçeriğinde oksijen bulunan hidrokarbonların emisyon gazlarıyla hızlı bir şekilde tepkimeye

girmesi, hidrokarbonların düşük sıcaklıklarda indirgeyici olarak kullanılması için avantaj sağlamıştır. HC-SCR sistemlerinde katalizör olarak içeriğinde gümüş (Ag), paladyum (Pd), bakır (Cu), vanadyum (V), demir (Fe), platin (Pt), kobalt (Co) vb. katalizörler kullanılmıştır.

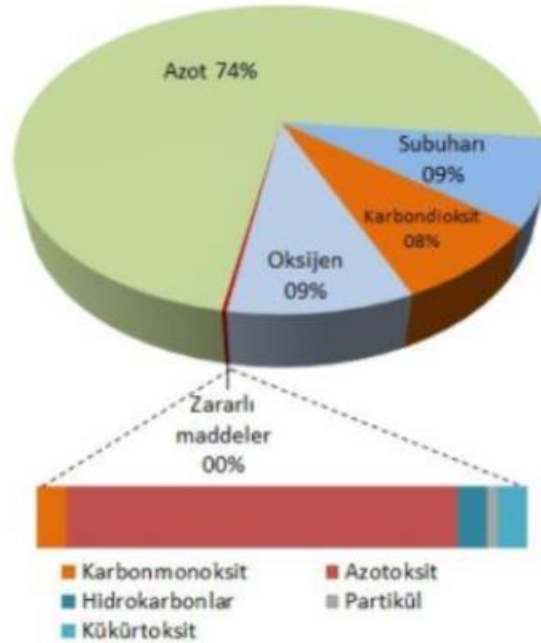


2. DİZEL MOTORLAR VE EMİSYONLARI

2.1. Dizel Motorlar

Dizel motorlar, yakıt ve havanın motorun içinde karıştırıldığı otomatik ateşlemeli bir motordur. Yanma için gerekli hava, yanma odasının içinde yüksek oranda sıkıştırılır. Havanın sıkışması, yakıtın silindire enjekte edildiğinde yakıt hava karışımının tutuşması için gerekli olan yüksek sıcaklığın üretimini sağlar. (Bosch 2005).

Dizel yakıt, ideal bir yanma işlemi sırasında yalnızca karbondioksit (CO_2) ve su buharı (H_2O) üretecek olan bir hidrokarbon karışımıdır. Dizel egzoz gazları esas olarak CO_2 , H_2O ve motorda kalan havanın kullanılmayan kısmından oluşur. Dizel egzozunda bu gazların hacimsel konsantrasyonları tipik olarak aşağıdaki aralıklardadır:



Şekil 2.1. Dizel motorlarda egzoz emisyonları (“Anonymus 1,” n.d.)

2.2. Dizel Motorlardan Kaynaklı Emisyonlar

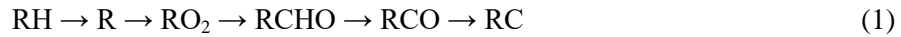
Karbon ve hidrojen, fosil yakıtların ve dizel yakıtın temelini oluşturur. Termodinamiğe göre ideal yanma için, dizel yakıtın tamamen yanması motorun yanma odalarında yalnızca CO₂ ve H₂O üretecektir (Prasad and Bella 2010). Ancak hava-yakıt oranı, tutuşma zamanlaması, yanma odasındaki türbülans, yanma şekli, hava-yakıt konsantrasyonu, yanma sıcaklığı vb. nedenlerden dolayı bunu yanma sırasında bir takım zararlı ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu bölümde bu zararlı ürünlerden CO, CO₂ HC, NO_x ve PM açıklanacaktır.

2.2.1. Karbonmonoksit (CO)

Dizel motorlarda yanma sıcaklığı ve yanma süresi yanma kalitesini etkileyen faktörlerdendir. Bu faktörlere bağlı olarak yanmanın tam olarak gerçekleşmediği durumlarda karbonmonoksit (CO) gazı ortaya çıkar. (Gill 2012,)

Karbonmonoksit (CO) oluşumuna etki eden parametrelerden biri de ortamdaki oksijen miktarıdır. Oksidasyonun tam olarak gerçekleşmediği durumlarda, eksik yanmadan kaynaklı olarak karbonmonoksit (CO) ortaya çıkar. Hava yakıt oranının düşük olduğu zengin karışımlarda ortamdaki oksijen yoğunluğunun az olmasından dolayı CO emisyonu artmakta, hava yakıt oranının yüksek olduğu fakir karışımlarda ise azalmaktadır. (Gill, 2012, Keskin, 2005, Sawatmongkhon, 2011)

Bir hidrokarbon radikali “R”nin yanması sırasında CO oluşumu dizel motor tepkimesi aşağıdaki gibi gösterilmiştir.





Yukarıdaki denklemlerde görülebileceği üzere hidrokarbon radikali CO'ya dönüştükten sonra CO oksitlenerek CO₂'ye dönüşür. (Gill, 2012)

Dizel motorlar, yüksek hava-yakıt oranına sahip fakir yanmalı motorlardır. Bu sebeple dizel motorlarda CO oluşumu minimum düzeydedir. Ek olarak, bir dizel motordaki damlacıklar çok büyükse veya yanma odasında yetersiz türbülans veya girdap yaratılırsa daha fazla CO üretimi gerçekleştirilir (Demers and Walters 1999).

Karbonmonoksit kokusuz ve renksiz olduğu için bulunduğu ortamda hissedilmesi çok mümkün değildir. Havadaki CO gazının akciğerler tarafından solunması sonucu CO kan dolaşımına iletilir. CO burada hemoglobine bağlanır ve oksijen transfer etme kapasitesini engeller. Havadaki CO konsantrasyonuna bağlı olarak boğulmaya yol açarak farklı organların işlevini etkileyerek konsantrasyon bozukluğu, yavaş refleksler ve kafa karışıklığına neden olabilir. (Raub 1999; Kampa and Castanas 2008; Walsh 2011; Strauss et al. 2004)

2.2.2. Nitrojen Oksitler (NO_x)

Dizel motorlarda, yakıtın ateşlenmesi için yüksek miktarda sıkıştırılmış sıcak hava kullanılır. Yanma odasının içinde yüksek oranda sıkıştırılan havaya yakıtın püskürtülmesiyle yanma gerçekleşir ve yanma sonucunda ısı açığa çıkar. Normal şartlarda yanma sırasında havanın içinde bulunan nitrojen oksijen ile reaksiyona girmeden doğrudan dışarı verilir. Fakat silindir de yanmadan kaynaklı ısının açığa çıkmasıyla sıcaklık yükselir ve 1.600 °C'den yüksek sıcaklıklarda, nitrojen ve oksijenin reaksiyonu gerçekleşmesiyle NO_x emisyonları oluşur. Dolayısıyla NO_x oluşumunun en büyük etkisinin yanmadaki oksijenin sıcaklığı ve konsantrasyonu olduğunu söylemek doğru olacaktır (Reşitoğlu ve Keskin 2014).

Üretilen NO_x miktarı, silindirdeki maksimum sıcaklığın, oksijen konsantrasyonlarının ve kalma süresinin bir fonksiyonudur. Üretilen NO_x büyük

oranda, piston hala strokun tepe noktasına yakınken, yanmanın erken aşamalarındayken oluşur. Bu aşama yanma sıcaklığının zirvede olduğu zamandır. Yanma sıcaklığının arttırılması, her 100 °C'lik artış için NO_x miktarını üç katına kadar artırır (Lee et al. 2013; Bosch 2005).

NO_x oluşumu Zeldovich Mekanizması olarak tanımlanan bir reaksiyon dizisi ile gerçekleşir,



Bu reaksiyon mekanizması, yanma işlemi sırasında yüksek sıcaklıklarda NO oluşumunu tanımlar (Basshuysen and Schäfer, 2004; Keskin, 2019; Sher, 1998).

Yanma işleminde düşük sıcaklık bölgelerinde NO₂ oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir:



NO_x emisyonunun %85-95'ini Nitrojen oksit (NO) gazı oluşturur. Atmosfere salındığında havada aşamalı olarak NO₂'ye dönüşümü gerçekleşir. NO ve NO₂, genel olarak NO_x başlığı altında tanımlanmış olsa da azotun iki kirletici bileşiği arasında bazı farklılıklar vardır. NO renksiz ve kokusuz bir gazdır, NO₂ ise

keskin kokulu kırmızımsı kahverengi bir gazdır. (Chong et al. 2010; Hoekman and Robbins 2012).

Dizel motorlardan kaynaklı nitrojen oksit emisyonlarının sebep olduğu ozon oluşumu ve asit yağmurları çevre ve insan sağlığını büyük oranda etkilemektedir. (Grewe et al. 2012). NO_x emisyonları atmosferde diğer kirleticilerle kimyasal olarak reaksiyona girerek troposferik ozon (fotokimyasal sisin birincil bileşeni) ve diğer toksik kirleticileri oluşturur.

2.2.3. Hidrokarbonlar (HC)

Hidrokarbon emisyonları, silindir içerisinde hava yakıt karışımının çok zengin veya çok fakir olması sonucunda eksik yanmanın gerçekleşmesiyle oluşur. (Khair ve Jääskeläinen, 2008). Çok fakir karışımlarda silindir içerisindeki hava miktarının fazla olmasından kaynaklı olarak yanma esnasında yer yer sönmelerin meydana gelmesiyle, çok zengin karışımlarda ise oksijen yetersizliğinden dolayı oluşan eksik yanmadan kaynaklı HC emisyonu oluşur (Keskin, 2019; Reşitoğlu et al., 2015)

Ek olarak, silindir duvarlarındaki yağlama yağı, sebep olan başka bir HC kaynağıdır. Burada açıklanan HC emisyonları gaz halindeki emisyonlardır; sıvı/katı halde olanlar ise daha sonra tartışılacak olan 'partikül madde' altında sınıflandırılır.

Dizel motorlar buldukları ortama normal şartlarda çok düşük miktarlarda hidrokarbon yayar. Hidrokarbon emisyonları dizel motorlarda temelde hafif yüklerde, hava-yakıt karışımına bağlı olarak oluşmaktadır. Fakir karışımlarda, güç stroku sırasında yanmanın tamamlanamayacak kadar düşük alev hızları olabilir veya yanma gerçekleşmeyebilir ve bu sebeple yüksek hidrokarbon emisyonu meydana gelir (Zheng et al. 2008).

Dizel motorlarda 600°C sıcaklıkta hala oksijen bulunuyorsa, yanmamış hidrokarbonlar egzozda reaksiyona girmeye devam eder, bu nedenle egzoz

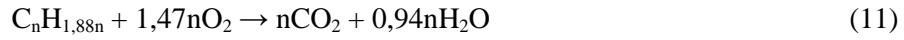
borusundan gelen hidrokarbon emisyonları silindirden çıkan hidrokarbonlardan önemli ölçüde daha düşük olabilir (Faiz et al.1996).

Hidrokarbonlar, güneş ışığı varlığında nitrojen oksitlerle reaksiyona girer ve dumanın bir bileşeni olan ozonu oluşturur. Ozon gözleri tahriş edebilir, akciğerlere zarar verebilir ve solunum problemlerine neden olabilir. Ayrıca bazı hidrokarbon türleri toksiktir ve potansiyel kanser riski oluşturur. (Keskin, 2019; Sitshebo, 2010).

2.2.4. Karbondioksit (CO₂)

Karbondioksit dizel motorlarda yanma sonucunda ortaya çıkan ürünlerdendir. Dizel yakıtın motorda yanması sonucunda teorik olarak karbondioksit ve su oluşması beklenmektedir (Challen and Baranescu, 1999).

Karbondioksit kokusuz ve renksiz bir gazdır. Genelde zararsızdır. Aşağıdaki reaksiyon, bir dizel yakıtın tam yanması sonucunda CO₂ ve H₂O oluşumunu göstermektedir.



CO₂ gazı, Sera Gazlarının ana bileşenlerinden biridir. Dizel motorların faaliyete geçmesiyle dünya genelindeki CO₂ miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Sera gazı miktarındaki artış, dünya sıcaklığını olumsuz yönde etkilemekte ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır (Challen and Baranescu, 1999; Sitshebo, 2010).

2.2.5. Partikül Madde (PM)

Partikül Madde emisyonları egzoz gazında yanma işleminden kaynaklı olarak ortaya çıkan zararlı ürünlerdendir. (Demers and Walters 1999; Maricq 2007). Çoğu partikül madde, yakıt ve yağlama yağındaki hidrokarbonların eksik yanmasından kaynaklanır. Yapılan bazı çalışmalarda, ağır hizmet de kullanılan dizel motorunun parçacık bileşimi %41 C, %14 sülfat ve su, %7 yanmamış yakıt,

%25 yanmamış yağ ve %13 kül ve diğer maddeler olarak tanımlanmıştır. (Kittelson 1998).

Dizel partikül maddeleri yaklaşık olarak 15-40 nm çapında küre yapılarıdır ve partikül maddelerin yaklaşık olarak %90'ından fazlası 1 µm çapından küçüktür. Partikül maddelerin emisyonlarının oluşumu, yanma ve genleşme faktörü, kullanılan yakıtın kalitesi, yağlamada kullanılan yağın kalitesi ve ne kadar tüketildiği, yanmanın gerçekleştiği sıcaklık ve egzoz gazının soğutulması gibi birçok faktöre bağlıdır (Burtscher 2005).

PM emisyonlarının insan sağlığı üzerinde etkisi araştırıldığında, özellikle solunum ile vücuda alınan partikül maddelerin ciddi etkileri olduğu görülmüştür. Solunum yoluyla vücuda alınan bu maddelerin öncelikle solunum hastalıklarına yol açtığı görülmüştür. Bunlar; astım, akciğer kanseri, damar tıkanıklığı ve kalp hastalıklarıdır. Bu emisyonlar hava, su ve toprak kirliliğine sebep olmaktadır, tarım verimliliğini etkiler ve küresel iklim değişikliğini ciddi oranda etkilemektedir (Englert 2004; OECD 2002; Michael and Kleinman 2000).



3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ

3.1. Emisyon Kontrol Sistemleri

Günümüzde insan sağlığını ve doğayı olumsuz etkileyecek birçok faktör ortaya çıkmıştır. Gün geçtikçe bu sorun ciddi boyutta bir endişe konusu haline gelmiştir. Birçok kurum ve kuruluş, sera gazları ve kirletici emisyonların çevreye ve insan sağlığına verdiği zararın önüne geçilmeye çalışmaktadır. Dizel emisyonlarının insan sağlığını ve çevreyi olumsuz bir şekilde etkilediği görülmüştür. Bu sebeple hükümetler, izin verilen egzoz emisyon standartları gerekliliklerini ortaya koymaktadır. Bu çalışmalar kapsamında Avrupa, 1993'ten beri sürekli olarak Euro standartları geliştirmiştir.

Çizelge 3.1. Ağır vasıtalar için Avrupa Birliği'nin Euro standartları (Delphi et al. 2012)

	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NOx (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

Özellikle şehir içinde artan araç yoğunluğundan kaynaklı olarak havaya egzoz gazı salınımı artış göstermiştir. Bununla birlikte havaya salınan zararlı gazlarda artış göstermiştir. Bu da bilim insanlarını zararlı gazların ve etkilerinin azaltılması yönünde bazı çalışmalar yapmaya itmiştir. Dizel motorlardan havaya salınan zararlı gazların azaltılması ve emisyon standartlarının gerekliliklerini yerine getirmek amacıyla DPF (Dizel Partikül Filtresi), DOC (Dizel Oksidasyon Katalizörü) ve SCR (Seçici Katalitik İndirgeme) gibi sistemler kullanılmaya

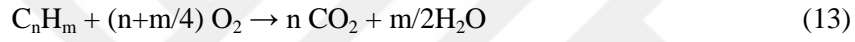
3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

başlanmıştır. Bu bölümde çeşitli çalışmalar sonucunda geliştirilen ve yukarıda bahsedilen egzoz emisyon azaltım sistemleri anlatılacaktır.

3.1.1. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC)

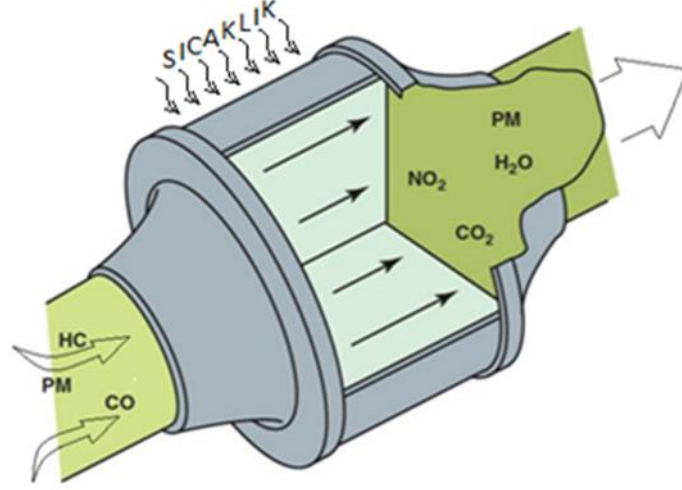
Dizel egzoz gazında bulunan CO, HC ve PM gibi emisyonları, bir katalist yardımıyla yeniden reaksiyona sokarak zararsız hale gelmesini sağlayan sistemdir. (Gill, 2012)

DOC'da üç ana reaksiyon gerçekleşmektedir [10].



Yukarıda verilen 12. ve 13. reaksiyonlarda karbonmonoksit (CO) ve hidrokarbon (HC)'lerin oksitlenmesiyle CO₂ ve H₂O'ya ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyonlarda, dizel motorda yanmanın tam olarak gerçekleşmemesi durumunda reaksiyona girmeden kalan oksijen molekülleri kullanılmaktadır. DOC'da gerçekleşen 14 numaralı tepkimede NO'nun oksitlenerek NO₂'ye dönüşmesiyle NO₂ konsantrasyonu artmaktadır. NO₂ konsantrasyonunun artması DPF'nin pasif rejenerasyonunu ve SCR verimini olumlu yönde etkilemektedir (Gill, 2012, Resitoglu 2016). PM emisyonlarını düşük oranda azaltma etkisine sahiptir. Şekil 1'de DOC sisteminin şematığı gösterilmiştir.

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ



Şekil 3.1. Dizel oksidasyon katalizörü (Doleisch et al 2004.)

Dizel oksidasyon katalizörlerinde petek şeklindeki taşıyıcı ana yapılar metalik veya seramik malzemelerdir. Bu taşıyıcı ana yapılar genellikle alümina (Al_2O_3), seryum dioksit (CeO_2), zirkonyum dioksit (ZrO_2) gibi bir oksit karışımından oluşmaktadır. Bu taşıyıcı ana yapıların üzerine platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) gibi katalitik soy metaller kaplanarak ana malzemeye katalist özelliği kazandırılır (Doleisch et al 2004, Sampara 2008).



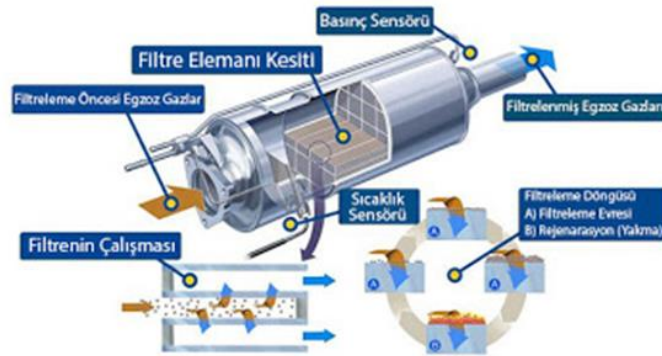
Şekil 3.2. Metal ve seramik taşıyıcı petek yapılar (“Anonymus 2,” n.d.)

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

Dizel oksidasyon katalizörlerinde kullanmak için en aktif metal Platin (Pt)'dir. Sistemin yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması durumunda platin içeren katalizörlerin zarar görme riskine karşı platin katalizörlerin sıcaklığa karşı hasar görmesini engellemek amacıyla paladyum gibi ikinci bir metal kullanılabilir (Xiong 2016)

3.1.2. Dizel Partikül Filtresi (DPF)

Bu sistemler Partikül maddelerin azaltılmasını sağlayan sistemdir. Partikül maddeler eksik yanmadan kaynaklı emisyonlardır. DPF filtreleri genellikle (2MgO- 2Al₂O₃-5SiO₂) yapısına sahip kordierit veya metal yapıda üretilmektedir. Bu filtreler gözenekli yapıdadırlar ve 1 inç karedeki kanal sayısı 100-300 adet arasında değişiklik göstermektedir. Her bir kanala ait duvar sayısı ise 300 ile 400µm arasındadır (Gill, 2012,Resitoglu 2016).



Şekil 3.3. Dizel partikül filtresi("Anonymus 3," n.d.)

3.1.3. Selective Catalytic Reduction (SCR)

Amonyak (NH₃) veya üre (CO(NH₂)₂)'yi veya hidrokarbonların indirgeyici olarak kullanıldığı NOx'in Seçici Katalitik İndirgemesi (SCR), enerji santrallerinde ve diğer sabit uygulamalarda 1970'lerden beri kullanılmaktadır. 1990'larda mobil uygulamalar için SCR sistemleri, ilk olarak denizcilik uygulamaları için geliştirildi

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

ve 2004'te üre-SCR sistemine sahip ticari olarak satılan ilk ağır vasıta piyasaya sürüldü. (Reşitoğlu et al., 2015)

Büyük ve sabit dizel motorlarda kullanılan SCR sistemi, emisyon standartlarının sıkılaştırılması nedeniyle son yıllarda küçük dizel motorlarda da kullanılmaya başlanmıştır. SCR sistemi, dizel emisyonlarından kaynaklanan zararlı NOx gazlarının H₂O ve N₂'ye dönüştürülmesini sağlar. SCR sistemi bu dönüşümü yapısındaki katalizör ve sisteme enjekte edilen indirgeyici yardımıyla gerçekleştirir. (Forzatti, 2001; Reşitoğlu et al., 2015).

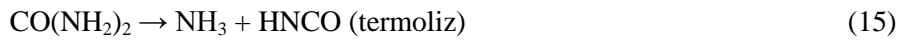
3.1.3.1. Urea SCR (NH₃ – SCR)

NH₃ SCR sisteminde amonyak veya üre çözeltisi kullanılmaktadır. Amonyak kullanımı sağlık açısından tehlikeli olması sebebiyle SCR sisteminde çoğunlukla AdBlue kullanılmaktadır. Ticari olarak AdBlue %32,5 üreden oluşan sulu bir çözelti olarak satılmaktadır. (Reşitoğlu et al., 2015)

Bir üre-SCR sistemi üç ana yapı taşından oluşur:

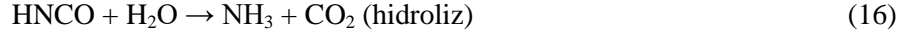
1. Üre enjeksiyon sistemi
2. Kontrol sistemi
3. SCR katalizörü

Üre, üre enjeksiyon sisteminden egzoz akışına enjekte edilir. Uygun karıştırmayı sağlamak için enjeksiyon noktası tercihen katalizörden biraz önce olmalıdır. Üre, amonyak ve izosiyanik aside ayrışır.

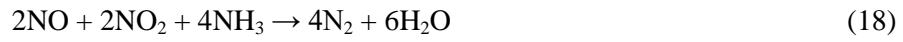
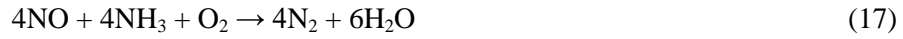


Bundan sonraki aşama izosiyanik asidin su ile NH₃ ve CO₂'ye çözülmesidir. Bu aşama hidroliz olarak adlandırılır;

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

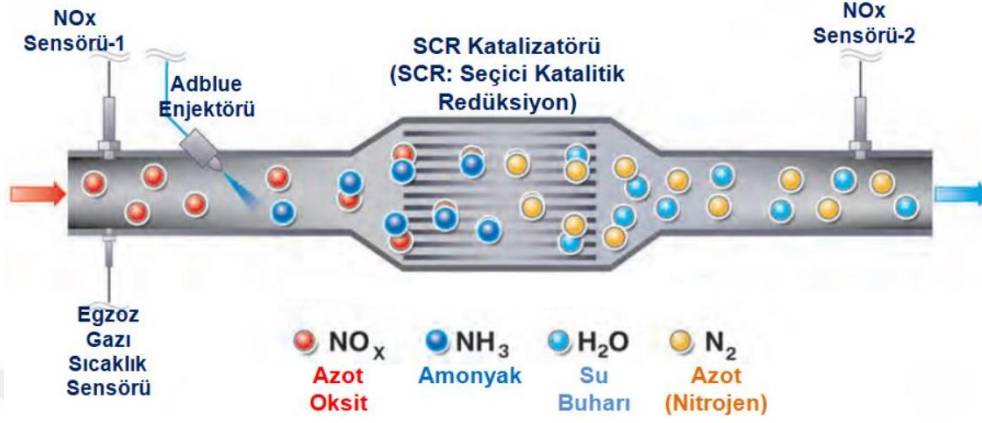


Termoliz ve hidroliz reaksiyonları meydana geldikten sonra üretilen NH₃ katalizör yüzeyinde, egzoz gazlarındaki NO, NO₂ ve O₂ ile reaksiyona girecektir.



İndirgemenin sonraki sonucu sadece nitrojen ve sudur. Ne yazık ki, özellikle geçici koşullarda %100 NO_x azaltımına ulaşmak çok zordur. Yüksek dönüşüm elde etmek için anahtar faktörlerden biri sıcaklıktır. SCR katalizörünün alt sınırı yaklaşık 200 °C ve üst sınırı yaklaşık 450-500 °C olan bir sıcaklık penceresi vardır. Bu pencerenin dışında, katalizörün indirgeme kapasitesi ciddi şekilde azalır. Düşük sıcaklıklarda gerçekleşen tepkimelerde amonyum nitrat ve amonyum sülfatın oluşması sebebiyle katalizör deaktive tepki göstermektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise NO_x reaksiyon hızı düşerken, NH₃'ün katalizörün yüzeyinden ayrılma hızının artmasından dolayı katalizör indirgeme kapasitesi azalır. Katalizör ayrıca motora kıyasla çok daha yavaş dinamiğe sahiptir; katalizör, dizel motor için birkaç milisaniye ile karşılaştırıldığında, kimyasal dengeye ulaşmadan önce tipik olarak birkaç dakika gerektirir (Reşitoğlu et al., 2015)

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

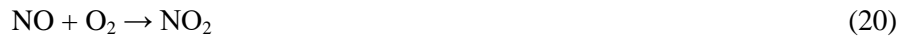


Şekil 3.4. SCR sistemi (“Anonymus 4,” n.d.)

3.1.3.2. Hidrokarbon SCR (HC - SCR)

Bu işlemden SCR katalizörleri dizel motor egzozundaki NO_x emisyonlarını seçici olarak azaltmak için Adblue yerine HC (ethanol, propanol ve toluen v.s.) indirgeyicilerin kullanıldığı bir süreçtir. HC-SCR sisteminde, NO_x emisyonlarını çeşitli HC indirgeyiciler ve tercih edilen katalizörlerin yardımıyla geniş sıcaklık aralığında NO_x azaltımı sağlayarak daha basit çözümler sunabilir.

HC-SCR sisteminde, ilk olarak NO, NO₂'ye (reaksiyon 20) okside olur. HC ile NO₂ reaksiyonu sonucu N₂, CO₂ ve H₂O (reaksiyon 21) ürünleri oluşur.



Kısmen oksitlenmiş ara ürünlerin yapıları, HC-SCR'de kullanılan indirgeyici türüne göre değişiklik gösterir ve NO_x azalması için oldukça farklı etkilere sahiptir (Yu et al., 2020)

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

Egzoz gazına hidrojen (H_2) ilavesi, SCR katalizörü üzerindeki reaksiyon (20) ve (21) 'un kinetiklerine yardımcı olur, bununla birlikte, aynı zamanda çok fazla ara reaksiyon vardır. Genel olarak kabul edilen, $NO + O_2$ reaksiyonunun da NO_3 gibi yüzey nitrat türlerinin üretimine yol açmasıdır. (Yu et al., 2020)

3.1.3.3. HC – SCR Sisteminde Kullanılan İndirgeyiciler

HC-SCR sistemlerinde indirgeyici olarak düşük karbon içerikli hidrokarbonlar, yüksek karbon içerikli hidrokarbonlar, oksijenli hidrokarbonlar, dizel yakıt ve alkoller seçilebilir.

HC – SCR sisteminde $Ag-Al_2O_3$ katalizörü ile indirgeyici olarak etanol kullanılması NO_x dönüşüm oranlarında son derece iyi performans sağlamıştır. Ayrıca propan, oktan, dekan, dodekan gibi alkanlar da $Ag-Al$ bazlı katalizörlerle aktif performans sağlamıştır. Dizel ve sentetik dizel yakıtlar, katalizörün düşük sıcaklıkta (<350 °C) NO_x dönüşüm oranını iyileştirilmesine katkıda bulunabilir, ancak katalizörler üzerinde bazı olumsuz etkileri de olacaktır. Yine bir başka çalışmada, alümina destekli gümüş katalizör ile NO dönüşüm oranı, 350 °C'de 2-propanol> aseton> etanol> 1-propanol >>metanol şeklinde sıralanmıştır (Sawatmongkhon, 2011; Sitshebo, 2010).

Başka bir çalışmada, aynı karbon numarasında, bir SCR sisteminin NO_x dönüşüm oranı i-parafinler (alkanlar) <aromatikler <n-parafinler <olefinler (alkenler) \approx alkoller olarak sıralanmıştır (Keskin, 2019; Sawatmongkhon, 2011).

3.1.3.4. HC – SCR Sisteminde Kullanılan Katalistler

Katalizörler, HC – SCR sistemlerinde katalitik reaksiyonlarda önemli bir rol oynar. SCR sisteminde, NO_x 'in seçici katalitik indirgenmesi, normal şartlar altında $800-900$ °C 'de reaksiyonu aktive eden herhangi bir katalizör kullanılmadan gerçekleşir.

İlk olarak 1990 yılında iyon-zeolit (Cu-ZSM-5) katalisti üzerinde çalışılmaya başlanmıştır. Yapılan çalışmalarda aşırı oksijen koşullarında yüksek

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

NO_x dönüşüm performansları ve geniş sıcaklık çalışma kabiliyetleri ile bilinmektedir. Ek olarak, iyon değişimli zeolit katalizörleri yüksek NO_x dönüşüm verimliliğine sahiptir ve bu verimlilik indirgeyiciden önemli ölçüde etkilenmez. Fakat iyon zeolit değişimli katalizörler hidrotermal koşullarda kararsızlığa sahiptirler. (Keskin, 2019; Sawatmongkhon, 2011).

HC- SCR sistemi için üzerinde çalışılan bir diğer katalizörde alüminyum ve bakır oksit bazlı katalizörlerdir. Bir çalışmada %16 Cu içerikli katalizör Al₂O₃ ile Cu-ZSM-5 katalizörü arasındaki farklar incelenmiştir. Hidrotermal kararlılık ve düşük sıcaklık yeteneği koşullarında alüminyum bazlı katalizör diğer katalizörlerden daha iyi performans gösterdiği görülmüştür (Sawatmongkhon, 2011).

Bir başka çalışmada, gümüş yüklü alüminyum esaslı katalizörün HC- SCR sistemlerinde NO_x indirgemesi için birçok avantajı olduğu belirtilmektedir. Gümüş yüklü alüminyum esaslı katalizörün önemli dezavantajı, düşük sıcaklık aralığında kendi kendini zehirlenme etkisidir. Zehirlenme etkisi nedeniyle, düşük sıcaklıktaki dizel egzozunda daha düşük NO_x indirgeme özelliği göstermiştir (Gill, 2012).

3.1.3.5. Katalist Zehirlenmesi

NH₃-SCR katalizörü, yüksek sıcaklıklardaki buhar (Van Kooten at al, 2000, Gonzalez at al 2014) ve esas olarak üre çözültisinden ve motordaki yağlayıcı yağın çeşitli toksik alkali veya toprak alkali metallere üretilmesinden dolayı katalizör deaktive tepki gösterir.

K, Na, Mg, Ca, ve Cr gibi toksik metaller bağlı aktiviteyi (toksik metallere yokluğundaki aktivitenin mevcudiyetlerine göre oranı) %20-50'ye düşürür (Khodayari at al, 2001, Chen at al 2011), böylece zehirli katalizörler büyük ölçüde devre dışı kalır ve tasarlanan ömürlerinden önce atılmaları gerekir. NH₃-SCR sistemi için en yaygın kullanılan katalizörler vanadyum bazlı katalizörlerdir (Wenchao 2013 at al, 2001, Chen at al 2011). Özellikle tungsten içermeyen katalizörler için, alkali ve toprak alkali metal (başlıca sodyum, potasyum, kalsiyum

3. DİZEL MOTORLARDA EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ Elif ŞAHBAZ

ve magnezyum) tuzlarının genellikle asitliği azalttığı kabul edilir ve V_2O_5 ile kısmen reaksiyona girerek SCR katalizörlerinin devre dışı kalmasına neden olabilir (Ye at al, 2012)

3.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, Ag/ TiO_2 , Ag-Ca/ TiO_2 , Ag-Ca-Cu (%0,5) / TiO_2 , Ag-Ca-Cu (%1) / TiO_2 , Ag-Ca-Cu (%1,5) / TiO_2 katalizörlerinin etil alkol ile birlikte kullanılmasıyla dizel motorların oluşturduğu NOx emisyonunun seçici katalitik indirgemesi ve Kalsiyum (Ca) metali ile zehirlenen katalistlerin SCR aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir.

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde dizel motorlarda NO_x emisyonlarının azaltılması üzerine yapılan çalışmalardan bahsedilmiştir.

Daha öce Katalist zehirlenmesi üzerine yapılan çalışmalarda, Alkali metallerin (Potasyum (K), Sodyum (Na)) ve toprak alkali metallerin (Kalsiyum (Ca), Magnezyum (Mg)) $2\text{Nb}_4\text{Ce/Zr-PILC}$ numunesinin katalitik performansı üzerindeki zehirleyici etkileri araştırılmıştır. M-dopingin zehirlenme derecesi $\text{K} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg}$ sırasıyla azalma göstermiştir ve sonuçlar, zehirlenme etkisinin M'nin alkaliliği ile orantılı olarak arttığını göstermektedir. (Chen at al 2011),

Başka bir çalışmada ise, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-WO}_3/\text{TiO}_2$ katalisti üzerinde farklı formlardaki Ca zehirlenmesi örneği incelenmiştir. SCR aktivitesi üzerindeki zehirlenme etkisinin $\text{CaCO}_3 > \text{CaO} > \text{CaSO}_4$ sırasıyla azaldığı, N_2O üretimi üzerindeki etkisinin ise tam tersine $\text{CaSO}_4 > \text{CaO} > \text{CaCO}_3$ sırasıyla azaldığı gözlemlenmiştir. Ca türlerinin eklenmesinin, orijinal WO_x yapısını ve katalizör yüzeyindeki dağılımını bozmuş ve CaWO_4 oluşmasını sağlamıştır. Yüzey kimyasal olarak soğurulmuş oksijen ve yüzey türlerinin indirgenme özelliği, CaO ve CaCO_3 mevcudiyeti ile önemli ölçüde zayıflatılırken, CaSO_4 tarafından artırılmıştır. Yüzey asitliği açısından, SO_4^{2-} , asit bölgesinde NH_3 tutunmasını büyük ölçüde destekler ve asit bölgelerinde CaO deaktivasyon etkisini kısmen dengeleyebilir. (Xiang at al 2017),

Xu ve arkadaşları (Xu at al 2017), tarafından H₂-SCR'de saf ve Pd katkılı aluminat katalizörlerin [MAl_2O_4 ve $\text{MAl}_{1,95}\text{Pd}_{0,05}\text{O}_4$] M: Cu, Co, Zn] NO'nun seçici katalitik indirgenmesi 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 H₂O eklenmesiyle Co-AlPd katalizörünün NO indirgenmesi azalmış, fakat H₂O

konsantrasyonunun %5'e yükseltilmesiyle NO indirgemesi artmıştır. SO₂ varlığında da NO dönüşüm verimi azalmıştır.

Deng ve arkadaşları (Deng at al 2016) tarafından emdirme, ıslatma ve susuz öğütme yöntemleri kullanılarak alümina ile birlikte gümüş katalizörler üretilmiştir. NO_x indirgenmesi büyükten küçüğe sırasıyla ıslak emdirme ve yarı ıslatma metodu kullanarak üretilen Ag/Al₂O₃ katalizörlerinde görülmüştür. Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin üretiminde suyun etkisinin analizini yapmak ve katalizör hazırlanması esnasında etkili yöntemlerin değerlendirmesini yapmak için hazırlanan katalizör örnekleri XRD, BET, XAS, DRIFTS ve NMR analizleri ile karakterize edilmiştir. Sonuçlarda ıslak emdirme ve yarı ıslatma metoduyla üretilen Ag/Al₂O₃ katalizörünün daha geniş yüzey alanına sahip olduğu, Ag'nin katalistin yüzeyinde y dağılımının iyi olduğu ve okside olduğu gözlenmiştir.

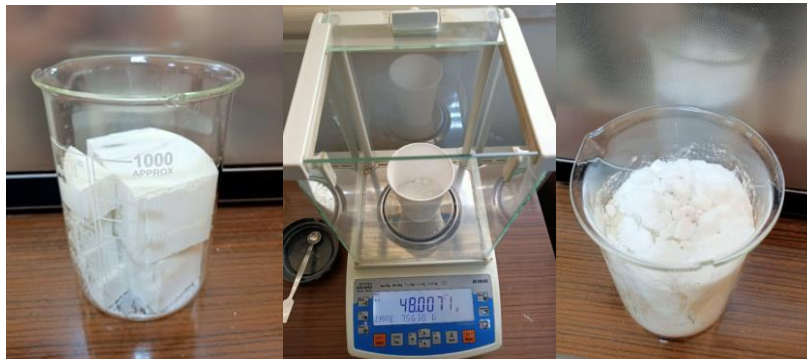
Can ve arkadaşları (Can at al 2011) tarafından indirgeyici olarak etanol kullanılarak ile için Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin NO_x indirgenmesi araştırılmıştır. Bu çalışmada beş adet alümina kullanılmıştır. Bu malzemelerden üç tanesi hazır olarak temin edilmiş ve diğer ikisi laboratuvar ortamında sol gel veya çöktürme yöntemiyle sentezlenmiştir. Destek maddeleri %2 Ag ile kaplanmış ve etanol ile test edilmiştir. Ag/Al₂O₃ katalizörünün aktivitesinin kullanılan alüminaya bağlı olarak değişkenlik gösterebileceği belirlenmiştir.

5. 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 düzenekte bulunan cihazların özellikleri ile ilgili bilgiler verilmiştir.

5.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörlerin üretimi Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak Kordiyerit malzeme ($2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2 - 2\text{MgO}$) hazır olarak temin edilmiş ve 5 farklı katalizör için 5 adet kordiyerit malzeme deney düzeneğinin gerektirdiği ölçülerde kesilmiştir. Bu çalışmada HC-SCR sistemi için kullanılacak Ag-Cu Ca/TiO₂ katalizörü emdirmeye yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Kordiyerit malzemeler yüzey alanını artırmak amacıyla ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem 500 ml saf su ve 250 ml oksalik asitte 4 saat bekletilerek yapılmıştır. Sonrasında malzemeler asitten arındırılana kadar saf su ile yıkanmıştır. Asitten arındırılan kordiyerit malzeme 120⁰ C sıcaklıktaki etüvde 3 saat kurutulduktan sonra 550⁰ C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 5.1. Asit ile muamele işlemi



Şekil 5.2. Kordiyeritin kalsine edilmesi işlemi

Ön işlemler tamamlandıktan sonra kordiyerit malzemeler kaplama işlemine hazır hale gelmiştir. Kaplama işleminde kullanılacak her bir kordiyerit için farklı oranlarda malzemeler kullanılarak beş farklı solüsyon hazırlanmıştır. İlk olarak kaplama işlemini gerçekleştirmek için gümüş esaslı katalizör karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 1,97 gr (AgNO_3) gümüş nitrat ve 48,75 gr TiO_2 kullanılmıştır. Elde edilen toz karışım 500 ml saf suya eklenerek manyetik karıştırıcıda belli bir sıcaklıkta karışımın içindeki su kaybolana kadar karıştırılmıştır. Sonrasında karışım, içindeki suyu tamamen buharlaştırmak için 130°C 'de etüvde 3 saat kurutulduktan sonra katalistler porselen kaplara koyularak 550°C 'de fırında 3 saat kalsine edilmiştir. Bu şekilde 1. Katalistin üretimi tamamlanmıştır.



Şekil 5.3. Etüvde kurutulmuş katalist

İkinci katalistin kaplama işlemini gerçekleştirmek için Gümüş (Ag) ve Kalsiyum (Ca) esaslı katalizör karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 1,97 gr (AgNO_3) gümüş nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)_2) Kalsiyum hidroksit ve 48,25 gr TiO_2 titanyum dioksit kullanılmıştır.

Üçüncü katalistin kaplama işlemini gerçekleştirmek için Gümüş (Ag), Kalsiyum (Ca) ve Bakır (Cu) esaslı katalizör karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 1,97 gr (AgNO_3) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)_2) Kalsiyum hidroksit, 0,95 gr ($\text{Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bakır (II) nitrat trihidrat ve 48 gr (TiO_2) titanyum dioksit kullanılmıştır.

Dördüncü katalistin kaplama işlemini gerçekleştirmek için Gümüş (Ag), Kalsiyum (Ca) ve Bakır (Cu) esaslı katalizör karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 1,97 gr (AgNO_3) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca (OH)_2) Kalsiyum hidroksit, 1,90 gr ($\text{Cu (NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bakır (II) nitrat trihidrat ve 47,75 gr (TiO_2) titanyum dioksit kullanılmıştır.

Beşinci katalistin kaplama işlemini gerçekleştirmek için Gümüş (Ag), Kalsiyum (Ca) ve Bakır (Cu) esaslı katalizör karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 1,97 gr (AgNO_3) Gümüş Nitrat, 0,92 gr (Ca(OH)_2) Kalsiyum hidroksit, 2,85 gr ($\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bakır (II) nitrat trihidrat ve 47,5 gr (TiO_2) titanyum dioksit kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Katalistin kül fırınında kalsine etme işlemi



Şekil 5.5. Öğütülmüş katalistler

5.2. Kordiyerit Malzemenin Özellikleri ve Daldırma İşlemi

Katalisti hazırlamak için kullanılan kordiyerit, Ø103x130 mm boyutlarında inç karede 400 adet gözeneğe sahip olan yapılardır. Bu malzeme deney düzeneğinin ölçülerine uygun olarak kesilmiştir aynı zamanda 2 küçük parça da SEM, BET ve XRD analizinin yapılması için kullanılmıştır.

Kalsine işleminden sonra fırından çıkarılan katalistler havan yardımıyla toz hale getirilmiştir. Toz hale getirilen katalist karışıma bağlayıcı olarak, karışımın ağırlığının %1'i kadar silisyum dioksit (SiO_2) eklenmiştir. Bu toz karışım 400 ml saf suya eklenerek manyetik karıştırıcıda 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra daldırma işlemi yapılmıştır.



Şekil 5.6. Solüsyon hazırlanmasına ait resim

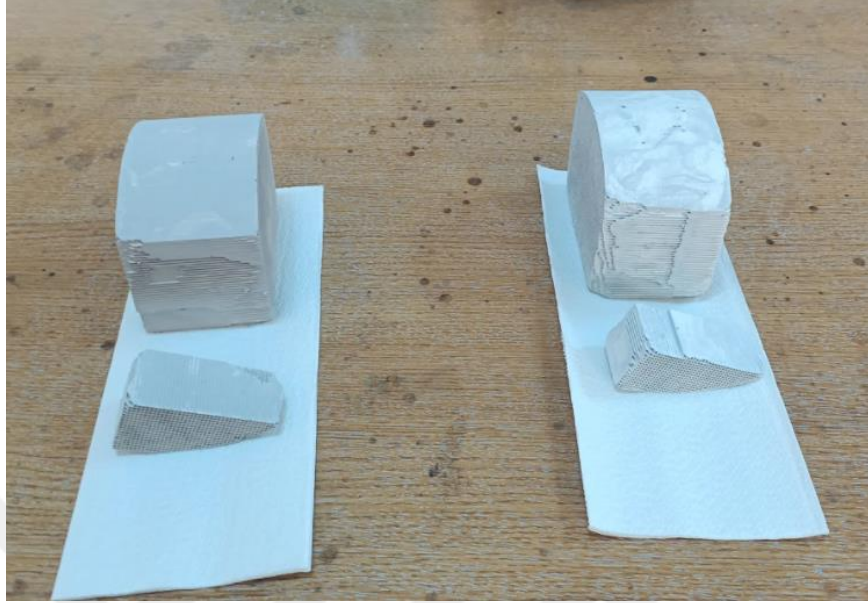


Şekil 5.7. Daldırma işleminden sonra katalistlerin kurutma işlemi

Daldırma işleminden sonra kordiyerit etüv de 130 °C'de 1 saat kurutulduktan sonra 2. daldırma işlemi gerçekleştirilir. Sonrasında 1 saat etüvde kurutulan katalistler ağırlık ölçümü yapıldıktan sonra 550 °C'de 3 saat kalsine edilmiştir.



Şekil 5.8. Katalistlerin kül fırınında kalsine işlemi



Şekil 5.9. Üretimi tamamlanmış katalistler



Şekil 5.10. Motor deneyi sonrası katalistler

5.3. Katalist Üretiminde Kullanılan Cihazlar

5.3.1. Sinterleme Fırını

Katalizörlerin sinterlenmesi için Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını kullanılmıştır. Teknik özellikleri Çizelge 5.1 de verilmiştir.



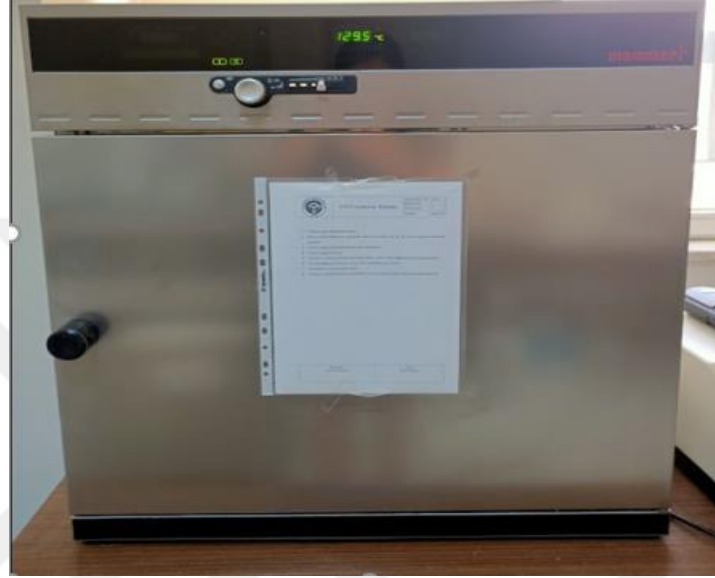
Şekil 5.11. Protherm marka PLF 110/6 model sinterleme fırını

Çizelge 5.1. Protherm marka kül fırını teknik özellikleri

Özellik	Açıklama
Marka:	Protherm
Model:	PLF 110/6
Kategori:	PLF Serisi Kamara Fırını
Max. Sıcaklık:	1100°C
Max. Çalışma Sıcaklığı:	1050°C
Max. Sıcaklığa Ulaşma Süresi:	45 dk.
İç Boyutları (YxGxD):	15x21x20
İç Hacim (Lt):	6.3
Dış Boyutları (YxGxD):	65x55x58
Max. Güç (KW) / Faz:	2/1

5.3.2. Etüv

Katalizörlerin kurutulması için MEMMERT BAIC UNB 500 marka ve modele sahip etüv kullanılmıştır. Teknik özellikleri Çizelge 5.2 de verilmiştir.



Şekil 5.12. Memmert UNB 500 marka etüv

Çizelge 5.2. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikler

Model	UNB 500
Oda Genişliği	5,60 cm
Oda Yüksekliği	4,80 cm
Oda Derinliği	4 cm
Fırın Genişliği	7,10 cm
Fırın Yüksekliği	7,60 cm
Fırın Derinliği	5,50 cm
Oda Hacmi	108 lt
Ağırlık	50 kg
Güç	2000 W
Ayar Hassasiyeti	0,5 °C

5.3.3. Manyetik Karıştırıcı

Katalizörlerin üretiminde kullanılmak üzere solüsyon hazırlamak için MTOPS MS300 HS marka ve model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcının teknik özellikleri Çizelge 5.3 de verilmiştir.



Şekil 5.13. MTOPS MS300 HS marka karıştırıcı

Çizelge 5.3. MTOPS MS300 HS marka karıştırıcı teknik özellikleri

Teknik Özellikler	
Sıcaklık Aralığı	Max. 380 °C
Sıcaklık Göstergesi	Ayarlanabilir
Sıcaklık Kontrolü	Elektronik Enerji Regülatörü
Isıtıcı Güç	680 W
Karıştırma Hızı	100... 1500 rpm
Karıştırma Hız Göstergesi	Ayarlanabilir
Karıştırma Kapasitesi	5 L (H ₂ O)
Hız Kontrolü	Geri bildirim Kontrolü
Isıtıcı Tabla	Seramik Kaplı Alüminyum
Tabla Ölçüleri	180 x 180 mm
Karıştırıcı Ölçüleri	200 x 310 x 107 mm
Güç	220 Volt 50/60 Hz
Ağırlık	2.9 Kg

5.3.4. RADWAG AS 220. R2

RADWAG AS 220. R2 cihazının teknik özellikleri Çizelge 5.4 de verilmiştir.



Şekil 5.14. RADWAG AS 220. R2 marka tartı

Çizelge 5.4. RADWAG AS 220. R2 marka tartı teknik özellikleri

Teknik Özellikler	
Maksimum Kapasite	220 g
Minimum Kapasite	10 mg
Hassasiyet	0,1 mg
Tekrarlanabilirlik	0,1 mg
Çalışma Sıcaklığı	10 °C40 °C
Güç kaynağı	12 / 16 V DC
Tepki Süresi	3,5 s
Kalibrasyon Tipi	Otomatik
Net Ağırlık	5,6 kg

5.4. Katalizör Üretiminde Kullanılan Kimyasal Malzemelerin Özellikleri

5.4.1. Gümüş Nitrat (AgNO₃)

Bütün katalizörlerde kullanılan Gümüş Nitrat maddesi 4.35 g/ml yoğunluğa, 440°C kaynama noktasına ve 210°C erime noktasına sahiptir. Markası Merck'dir ve 169.872 g/mol moleküler ağırlıktadır. ("Anonymus 5," n.d.).

5.4.2. Kalsiyum Hidroksit (Ca(OH)₂)

Kullanılan Kalsiyum hidroksit maddesi 74.1 g/mol molekül ağırlığında olup Sigma-Aldrich markadır. ("Anonymus 6," n.d.).

5.4.3. Bakır (II) nitrat trihidrat (Cu (NO₃)₂.3H₂O)

Bakır (II) nitrat trihidrat maddesi 2,05 g/cm³ yoğunluğa, 114 °C erime noktasına sahiptir. 41.60 74.1 g/mol molekül ağırlığında olup, Sigma-Aldrich markadır ("Anonymus 7," n.d.).

5.4.4. Titanyum Dioksit (TiO₂)

Kullanılan titanyum dioksit 79.87 g/mol molekül ağırlığında olup, Markası Merck'dir. Titanyum Dioksit, 1013 hPa da 2900 °C kaynama noktasına ve 1855 °C erime noktasına sahiptir. ("Anonymus 8," n.d.)

5.4.5. Etil Alkol (CH₃CH₂OH)

Bu çalışmada indirgeyici olarak Etil Alkol kullanılmıştır. Etil Alkol 1013 hPa'da 78,3 °C kaynama noktasına, 0,790 – 0,793 g/cm³ yoğunluğa ve -114,5 °C erime noktasına sahiptir. 46,07 g/mol ağırlığındadır. ("Anonymus 9," n.d.).

5.4.7. Oksalik Asit Dihidrat (C₂H₂O₄)

Kaplamadan önce kordiyeritin yüzey alanının artırılması için oksalik asit kullanılmıştır. 1013 hPa'da 149-160°C kaynama noktasına ve 98-100 °C erime noktasına sahiptir. 1,65 g/cm³ yoğunluğunda ve 126,07 g/mol ağırlığında olup Fisher markadır. ("Anonymus 10," n.d.).

5.5. Katalistlerin Analizinde Kullanılan Cihazların Özellikleri**5.5.1. SEM Analiz Cihazı**

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) analizi, numunenin daha büyük bir görüntüsünün elde edilmesi amacıyla numuneyi elektron ışınıyla tarayan bir testtir. Bu test numuneden yüksek çözünürlüklü görüntüler oluşturur ve numunenin özelliklerinin hassas ölçümünün yapılmasını sağlar. SEM analizinden elde edilen verilerin sonucunda numunenin, kristal yapısı, kimyasal bileşenleri ve dokusu hakkında bilgiye ulaşılır. Bu tez de kullanılan Kimyasal Elektron Mikroskobu (SEM) FEI Quanta 650 Field Emission SEM marka ve model olan cihazdır. Analiz Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Cihazın teknik özellikleri Çizelge 5.5 de verilmiştir.



Şekil 5.15. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı

Çizelge 5.5. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı teknik özellikleri

Teknik Özellikler	
30 kV Yüksek vakumda	1.2 nm (SE)
1 kV Yüksek vakumda	2.3 nm (SE)
1 kV Yüksek vakumda (elektron yavaşlatma olmadan)	3.0 nm (SE)
30 kV Düşük Vakumda	2.0 nm (SE)
Dedektör	SE ve BSE
Hızlandırma Voltajı	100V-30kV
Probe Akımı	100nA
Büyütme	6-1.000.000 x

5.5.2. BET Analiz Cihazı

BET analiz cihazı N_2 gazı adsorpsiyonu kullanılarak katı veya toz malzemelerin düşük basınçta ve yüksek çözünürlükte gözenek boyutunu, gözenek dağılımını ve yüzey alanı ölçümünü gerçekleştirir. Bu deneyde kullanılan BET analiz cihazı Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarlarında bulunan KELVIN Sorptometer 1042 marka model cihazdır. Bu cihaz Brunauer, Emmet ve teller (BET) yöntemi ile $77 \text{ }^{\circ}\text{K}$ 'de sıvı nitrojen ortamında nitrojen (N_2) gaz adsorpsiyon tekniğine dayalı olarak ölçüm yapmaktadır.



Şekil 5.16. BET analiz cihazı

5.5.3. XRD Analiz Cihazı

XRD analizi malzemede bulunan kristal yapılara x ışınının gönderilmesi sonucu X ışını kırılmaların oluşturduğu şekillere göre malzemenin analizinin yapılması yöntemidir. Bu şekiller malzemenin özelliklerine göre yer yer farklılık göstermektedir. XRD cihazı ile gerçekleştirilen analizlerde malzemeler hasar

almamaktadır. Analiz Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.



Şekil 5.17. XRD analiz cihazı

5.6. Test Ekipmanları ve Deney Düzenegi

Bu bölümde test sırasında kullanılan; deney düzenegi, test motoru, emisyon ölçüm sistemi, başta olmak üzere NO_x performans test sisteminin bileşenleri ve test ekipmanları hakkında bilgi verilmektedir. SCR sisteminde Ag/TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu(%0,5)/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1)/TiO₂, Ag-Ca-

Yukarıda şematik görünümü verilen deney düzeneğinin bileşenleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------------|
| 1-Güç Yükleme Ünitesi, | 10- SCR (Seçici Katalitik İndirgeme), |
| 2-Motor, | 11- Enjektör, |
| 3- Valf, | 12- Enjeksiyon Kontrol Ünitesi, |
| 4- Egzoz Gazı Isıtma Ünitesi, | 13- Dijital Sıcaklık Ölçüm Cihazı |
| 5- Akış Ölçer, | 14- İndirgeyici Araç, |
| 6- DOC (Dizel Oksidasyon Katalisti), | 15- 24 V Güç Kaynağı |
| 7- Enjeksiyon Bölümü, | 16- NOx Veri Dönüştürücü |
| 8- NOx Sensörü, | 17- SCR Kontrol Ünitesi |
| 9-Isı Sensörü, | |

5.6.2. Test Ekipmanlarının Teknik Özellikleri

5.6.2.1. Güç Yükleme Ünitesi

Deneyde Çukurova Üniversitesi Laboratuvarında bulunan 10kW yükleme kapasitesine sahip bir yükleme ünitesi kullanılmıştır. NOx emisyon oranlarının ölçümü 1kW, 3kW ve 5kW olmak üzere farklı yüklerde gerçekleştirilmiş. Her bir değerde NOx oranları farklılık göstermiştir.



Şekil 5.19. Güç yükleme ünitesi

5.6.2.2. Deney Motoru

Bu deneyde SCR katalizörlerinin NO_x indirgeme özelliklerinin tespiti için egzoz gazı elde etmek amacıyla AKSA marka A2CRX08 model 3000 RPM sabit devirde çalışan V tipi dizel motor kullanılmıştır. Deney motorunun teknik özellikleri Çizelge 5.6 da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Deney motoru teknik özellikleri

Model	A2CRX08
Silindir sayısı	2
Motor Tipi	V Tip
Elektrik Sistem	12 V DC
Yakıt Tipi	Dizel
Sıkıştırma oranı	23/1
Hız	3000 rpm
Frekans	50 Hz
Prime Güç	9,6 kW
Stanby Güç	8,8 kW
Yakıt Tüketimi	4 L/h
Yakıt Depo Kapasitesi	15 L
Soğutma Tipi	Su
Su Kapasitesi	6,4 L
Hacim	79 mm
Ölçüler	1152 mm / 776 mm / 890 mm
Ağırlık	270 kg

5.6.2.3. NO_x Sensörü

NO_x Sensörü deney sırasında kullanılan ve ölçümlerin alınmasında kullanılan en önemli test ekipmanlarından biridir. NO_x gaz emisyonları motor gaz ve katalizörlerin özelliklerine bağlı olarak değişmiştir. Test sırasında katalizörlerin NO_x emisyonuna etkisini görmek için test sisteminde iki adet NO_x sensörü kullanılmıştır. Birincisi SCR katalizörünün önüne, ikincisi ise SCR katalizörünün arkasına yerleştirilmiştir.

İlk sensör Ethanol püskürtülmeden önceki NO_x emisyonunu ölçmek için kullanılmıştır. Katalizörden sonra konulan ikinci sensör ise katalizörlerin NO_x emisyonuna etkisini ölçmek için kullanılmıştır. Katalizörlerden önce ve sonra yerleştirilen bu sensörler karşılaştırma yapmak için kullanılmıştır. Deneyde

Continental UniNOX sensörü kullanılmıştır. Sensörlerden veriler CAN yardımıyla toplanmıştır.



Şekil 5.20. Continental UniNOX marka NO_x Sensörü

5.6.2.4. Arduino MEGA 2560

Arduino MEGA 2560 dataların alınması için bilgisayar programı ile entegre bir şekilde kullanılmıştır. Pompa akışı, püskürtme hızı ve örnekleme hızı dataları bu kod ile toplanmıştır



Şekil 5.21. Arduino MEGA 2560 marka yazılım kartı

5.6.2.5. Pompa ve Enjektör

İndirgeyici sisteme pompa ve enjektör yardımı ile gönderilmektedir. Enjektörün kadar ne süre püskürtme yapacağı ve püskürtme debisi bilgisayar üzerinden kontrol edilmektedir.



Şekil 5.22. İndirgeyici püskürtme pompa ve enjektörü

5.6.2.6. Emisyon Ölçüm Cihazı

Motordan çıkan egzoz gazı emisyonlarını ölçmek için MRU DELTA 1600-V cihazı kullanılmıştır. MRU DELTA 1600-V cihazı ile ilgili teknik bilgiler aşağıdaki Çizelge 5.7 de verilmiştir.



Şekil 5.23. MRU DELTA 1600-V emisyon ölçme cihazı

Çizelge 5.7. MRU DELTA 1600-V cihazı ile ilgili teknik bilgiler

CO Ölçüm Aralığı	%0- 10
CO ₂ Ölçüm Aralığı	%0 – 20
O ₂ Ölçüm Aralığı	%0 – 22
NO Ölçüm Aralığı	0 – 4.000 ppm
NO ₂ Ölçüm Aralığı	0 – 1.000 ppm
CxHy Ölçüm Aralığı	0 – 20.000 ppm
Egzoz Gaz Sıcaklığı	Max. 649 °C
Ağırlık	Yaklaşık 10 kg
Boyutlar	530x490x310 mm



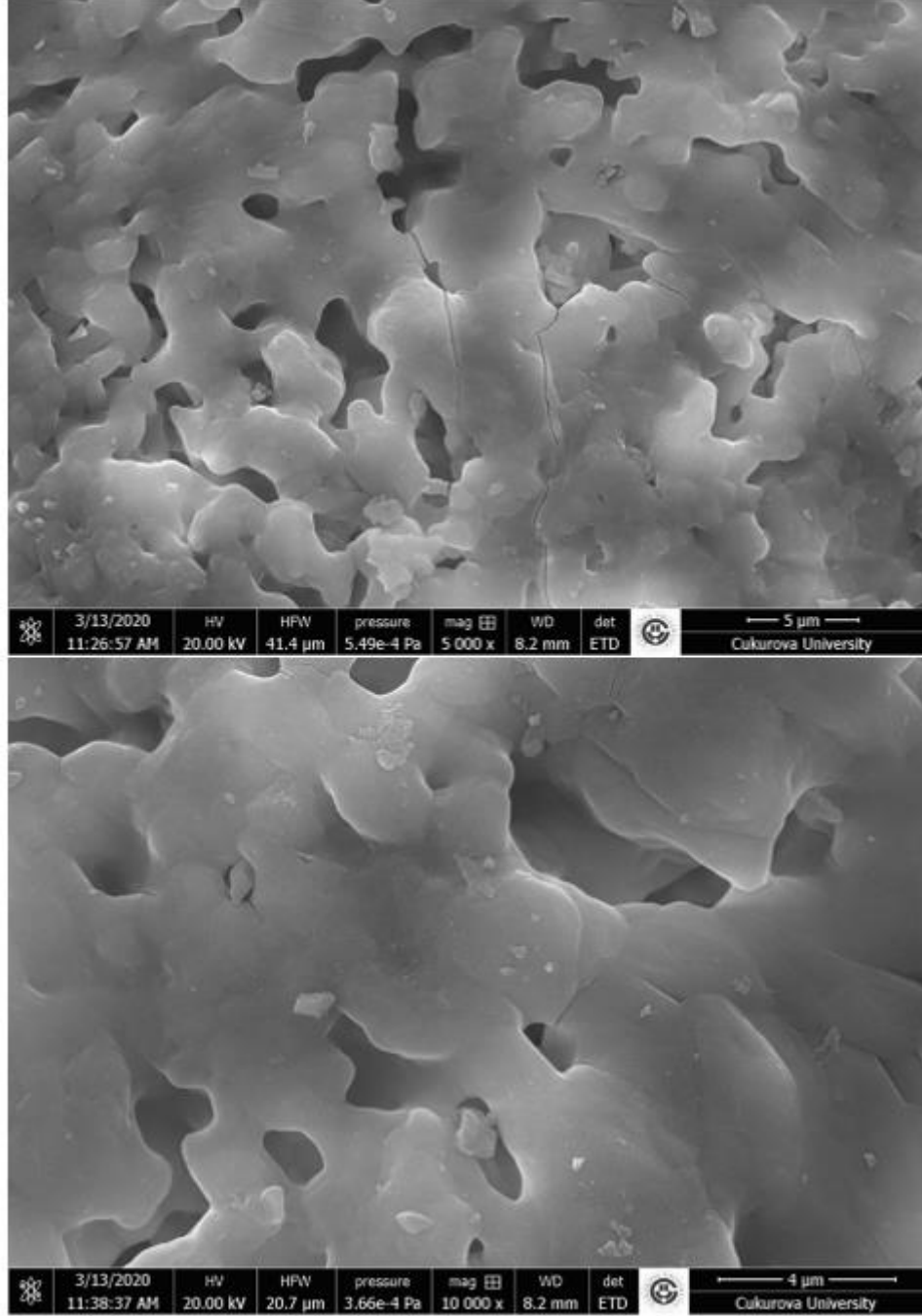
6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde üretilen beş farklı katalizörün (SEM, BET ve XRD) deneysel, yapısal ve kimyasal özelliklerinin sonuçları ve SCR sisteminde Ag/TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) / TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) / TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5)/ TiO₂ katalizörlerinin, etil alkol ile birlikte kullanılmasının NO_x emisyonuna etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deneyin sonuçları yer almaktadır. NO_x dönüşüm verimliliği üzerine yapılan analizlerin sonucu ileride çalışmalara destek olması için tartışılmıştır.

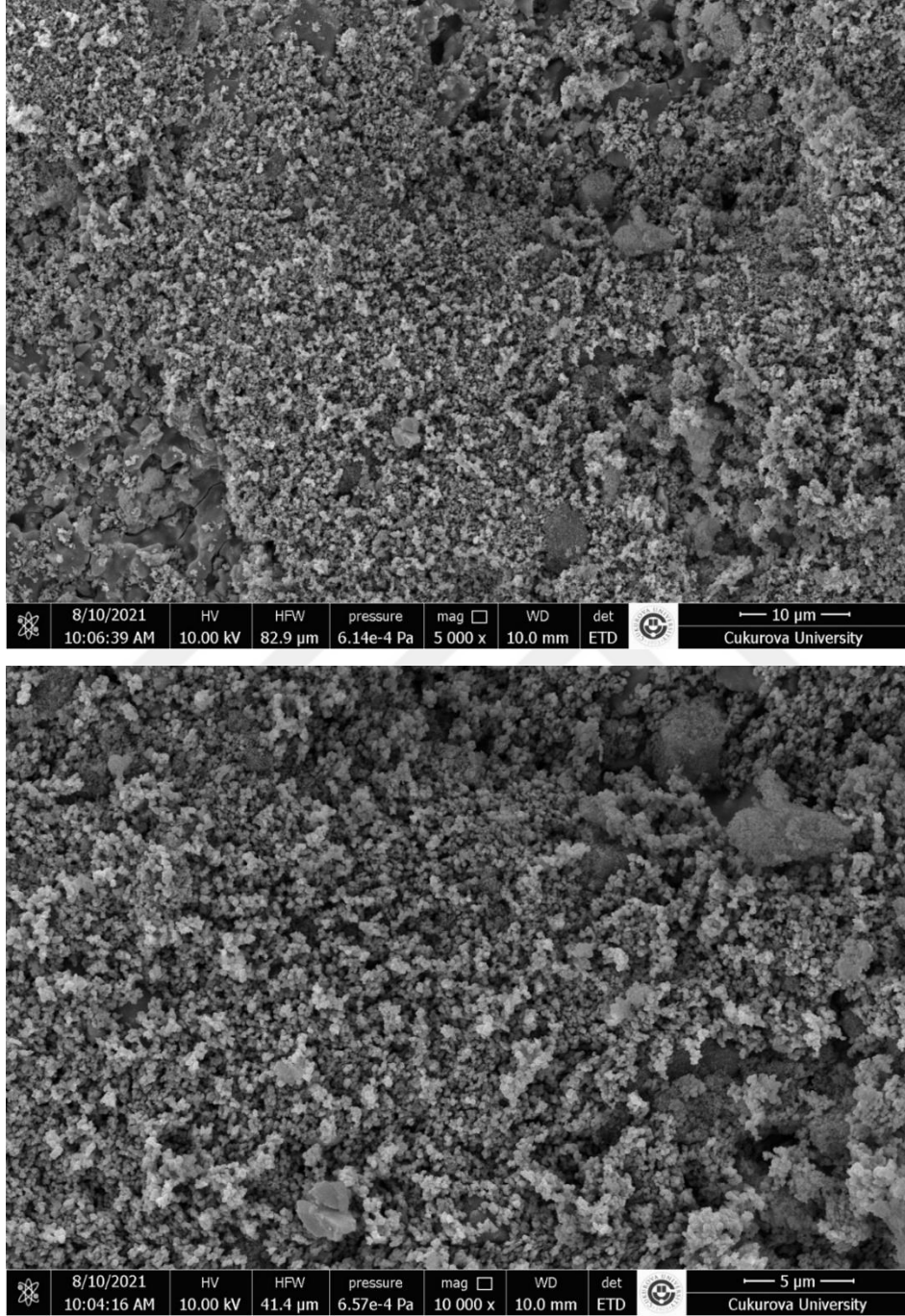
6.1. Katalist Karakterizasyonu Analiz Sonuçları

6.1.1. SEM Analizi Sonuçları

SEM analizi yapılan katalizörlerin ve kordiyeritin farklı ölçeklerde (5000x ve 10000x) ve çözünürlüklerde (5 mikrometre, 10 mikrometre) kaplama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri görülmektedir. Kordiyeritlerin gözenekli yapıda olduklarını Şekil 6.1 de görebiliriz. Kordiyeritin kanal yüzeyinin nanotel kaplamalarının artırılmasının, aktif bölgelerin miktarı ile birlikte yüzey alanını da artıracığı kanıtlanmıştır.

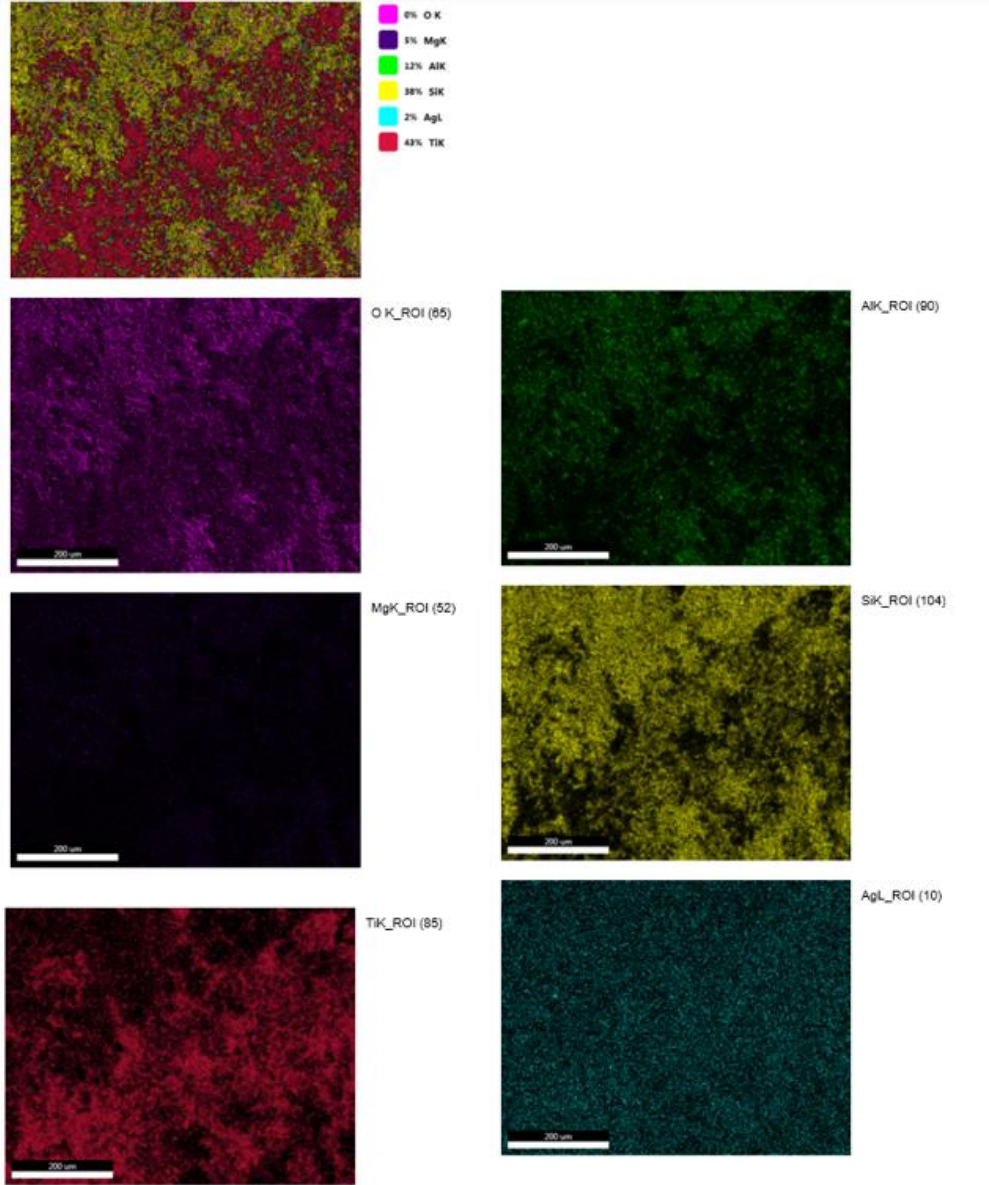


Şekil 6.1. Kordierit SEM görüntüsü

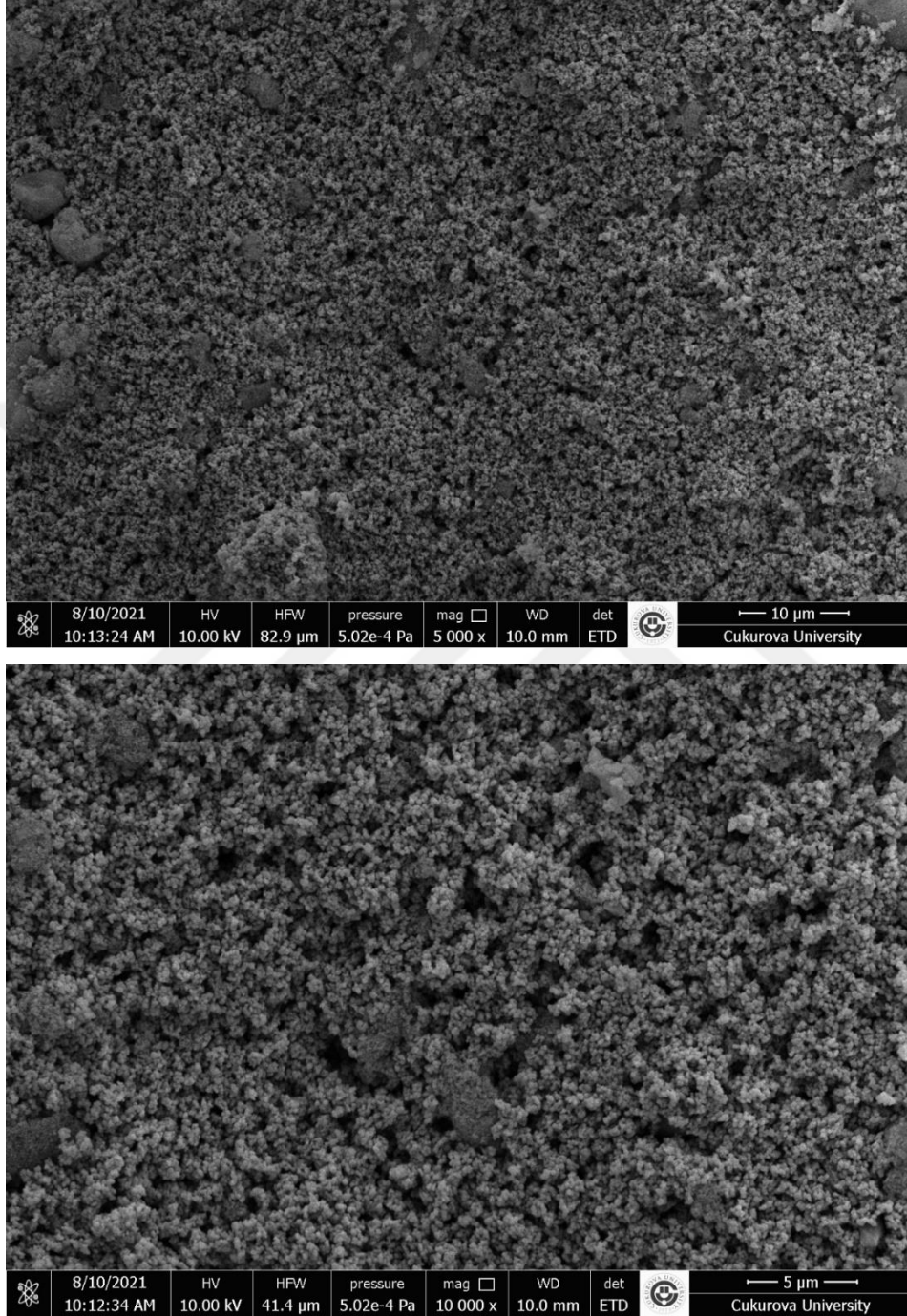
Şekil 6.2. Ag/TiO₂ katalistine ait SEM görüntüsü

Şekil 6.2 de. SEM görüntüleri Ag/TiO₂ katalizörünün nano boyutlardaki yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler x5000 büyüklüğünde Şekil 6.2 de üstteki resim ve x10000 büyüklüğünde Şekil 6.2 de alttaki resim çekilmiştir SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre, kaplama işleminden sonra kordiyerit malzemenin gözenekli yapısının Ag/TiO₂ katalizöründe korunduğu gözlemlenmiştir.





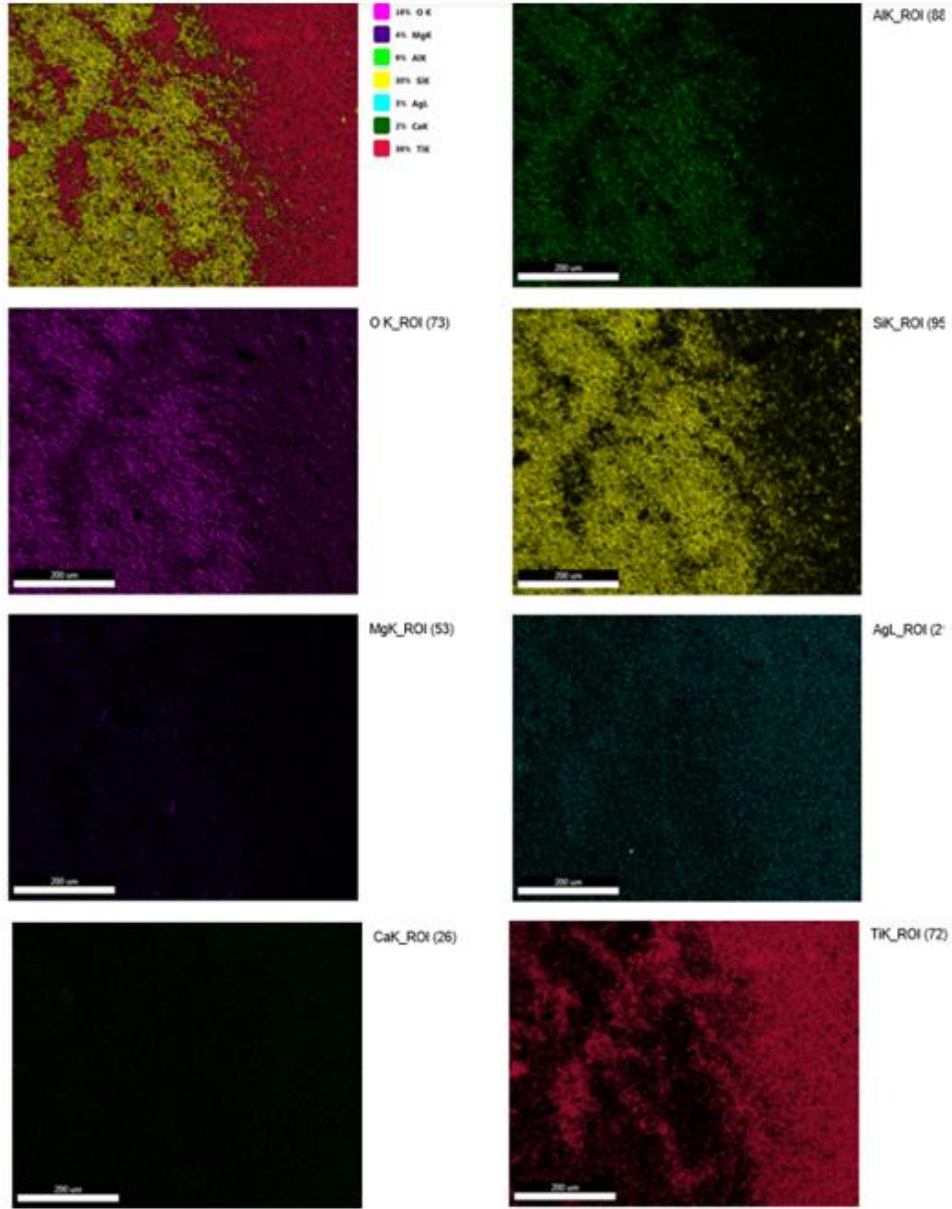
Şekil 6.3. Ag/TiO₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü



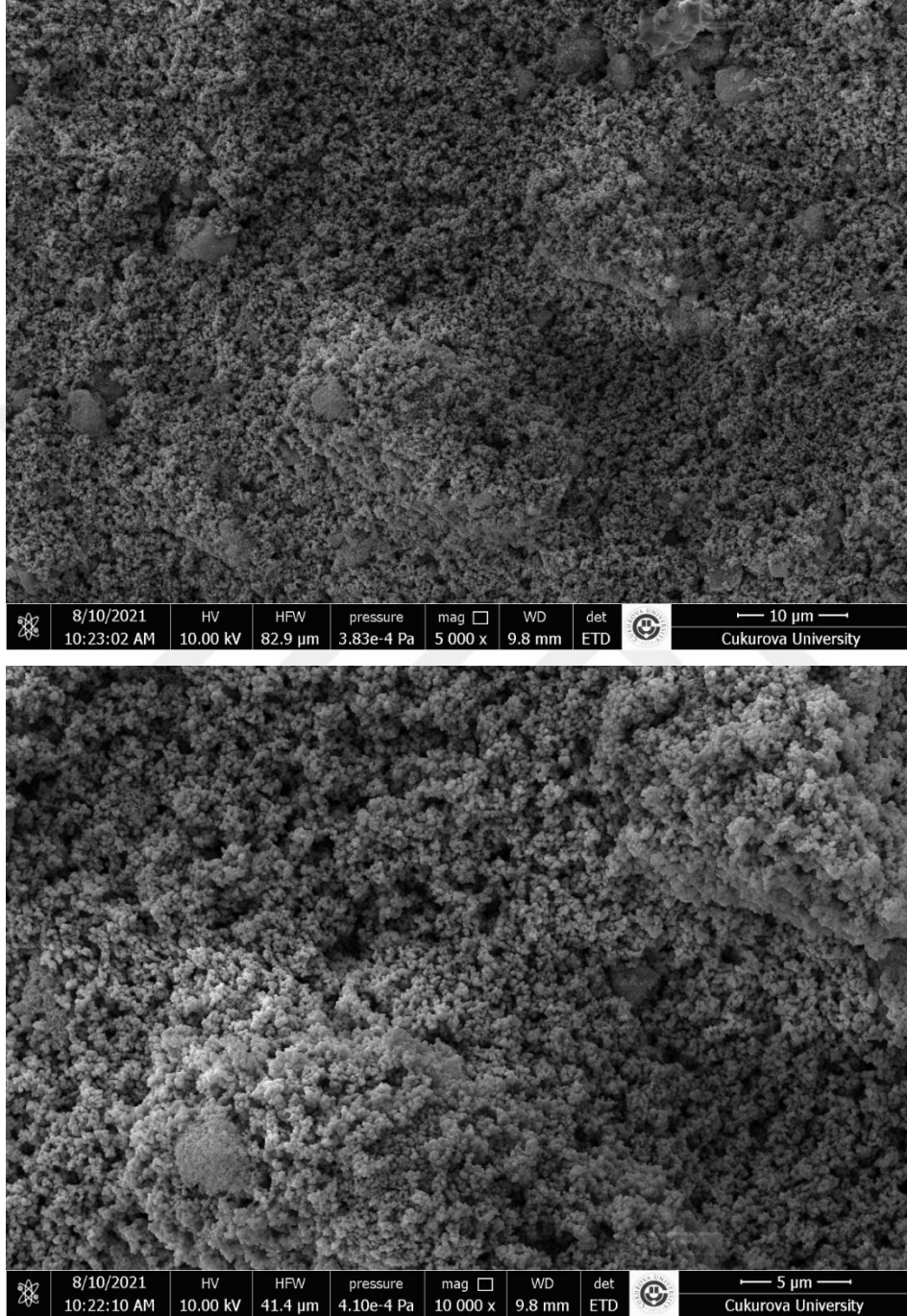
Şekil 6.4. Ag-Ca/TiO₂ katalistine ait SEM görüntüsü

Şekil 6.4 SEM görüntüleri Ag-Ca/TiO₂ katalizörünün nano boyutlardaki yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler x5000 büyüklüğünde Şekil 6.4 de üstteki resim ve x10000 büyüklüğünde Şekil 6.4 de alttaki resim çekilmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre, kaplama işleminden sonra kordiyerit malzemenin gözenekli yapısının Ag-Ca/TiO₂ katalizöründe korunduğu gözlemlenmiştir.





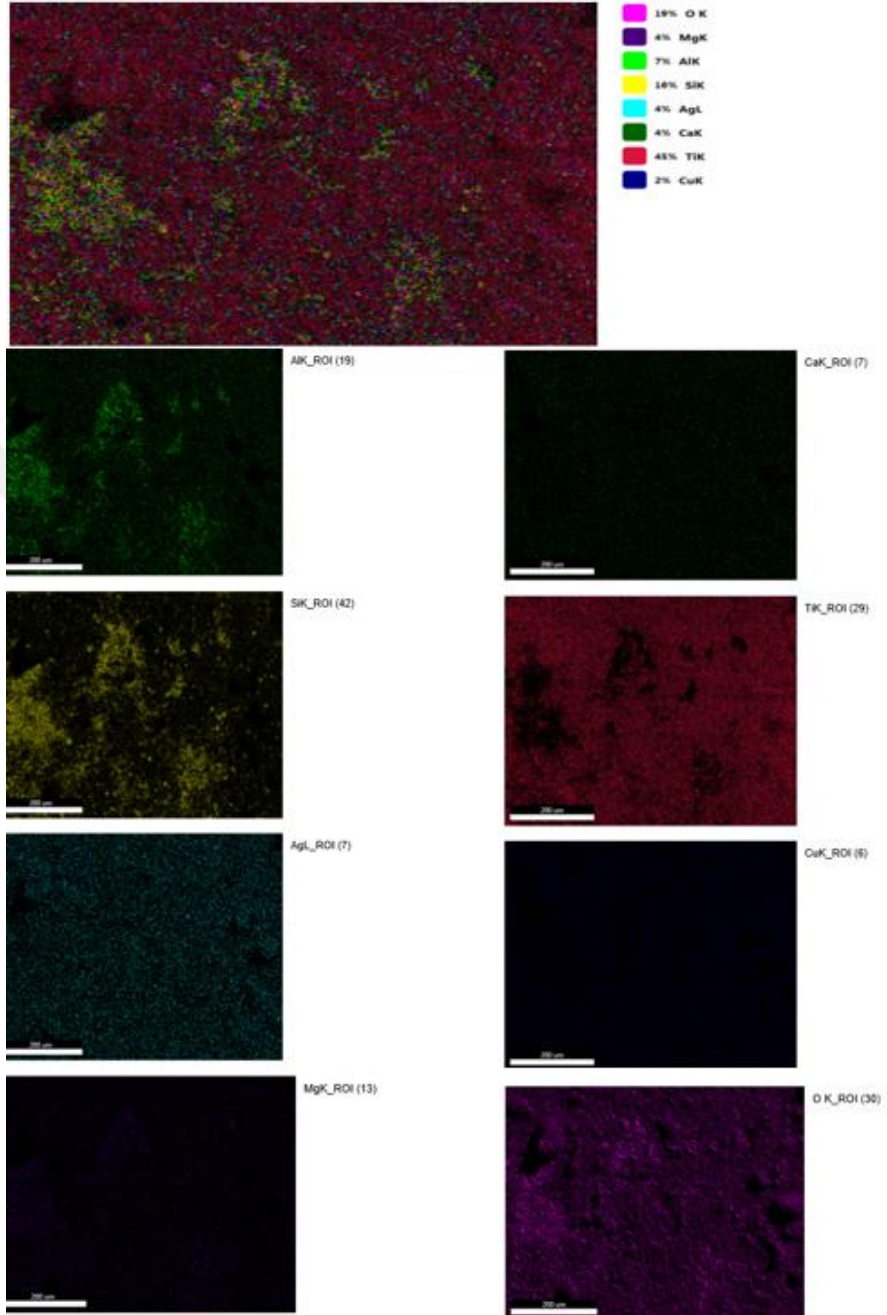
Şekil 6.5. Ag-Ca/TiO₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü



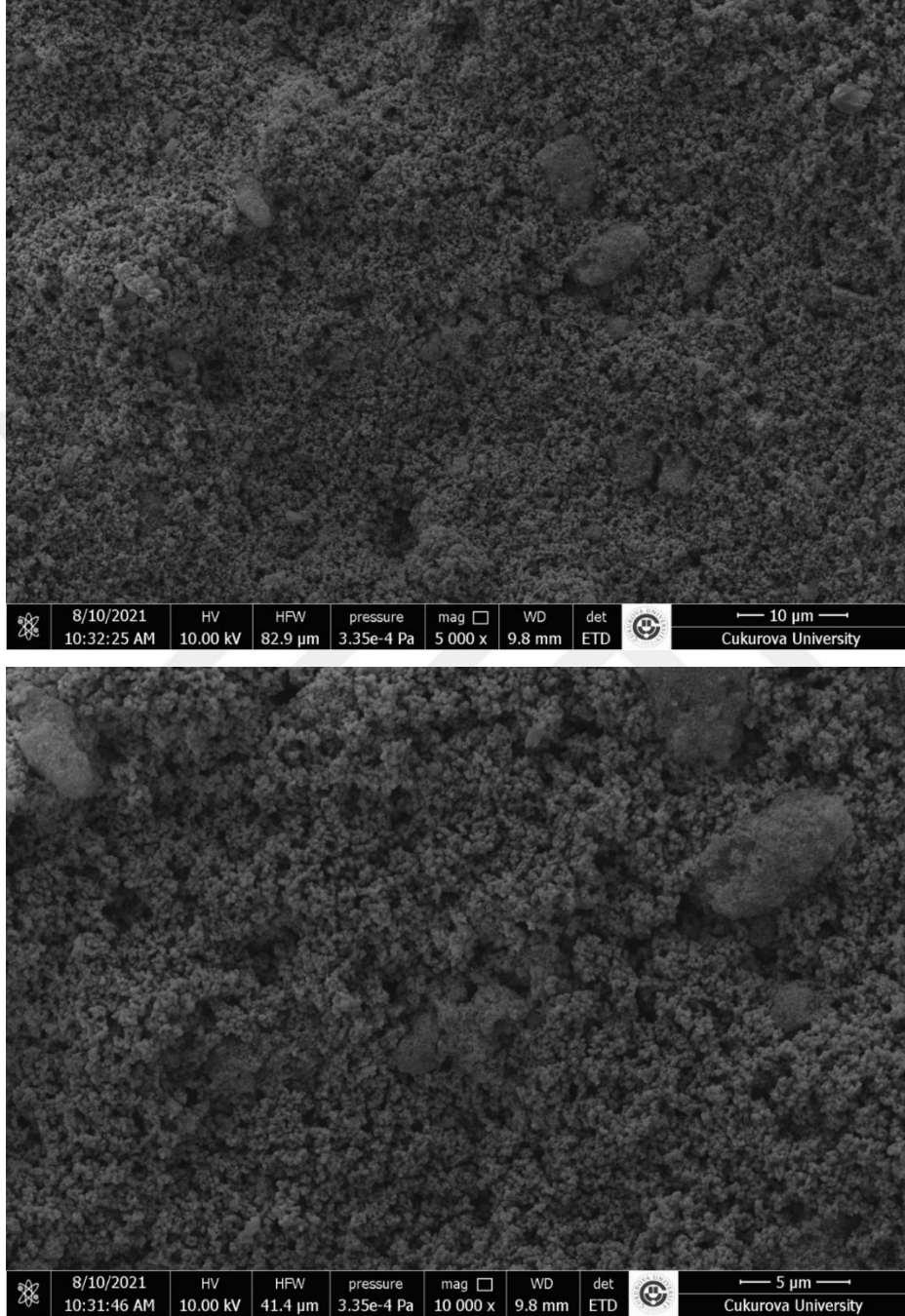
Şekil 6.6. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalistine ait SEM görüntüsü

Şekil 6.6 SEM görüntüleri Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizörünün nano boyutlardaki yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler x5000 büyüklüğünde Şekil 6.6 de üstteki resim ve x10000 büyüklüğünde Şekil 6.6 de alttaki resim çekilmiştir SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre, kaplama işleminden sonra kordiyerit malzemenin gözenekli yapısının Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizöründe korunduğu gözlemlenmiştir. Bölgesel olarak kümeleşen Ti ve homojen olarak dağılım gösteren Ca ve Ag'nin EDS haritası Şekil 6.7'deki gibidir.





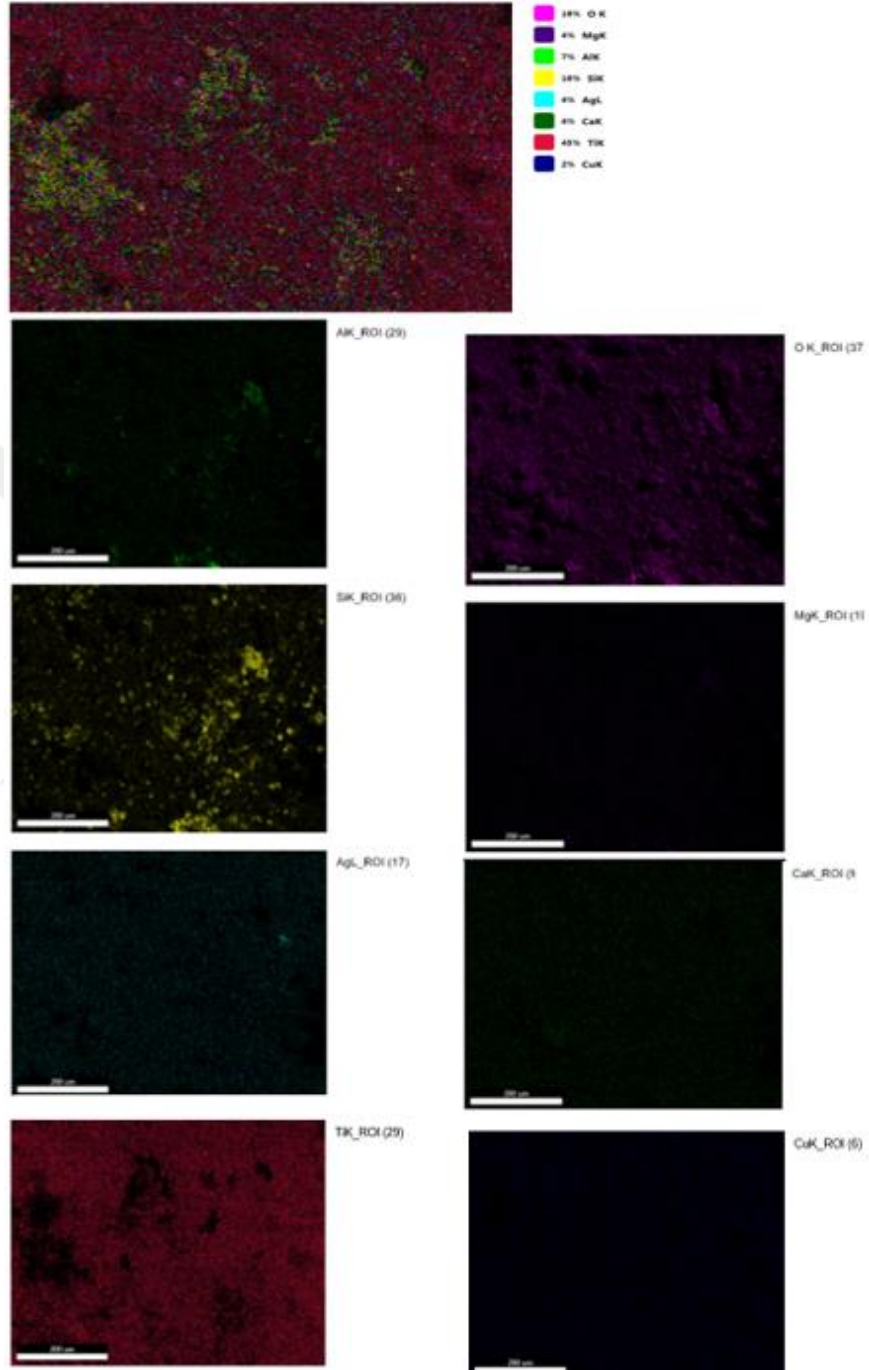
Şekil 6.7. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü



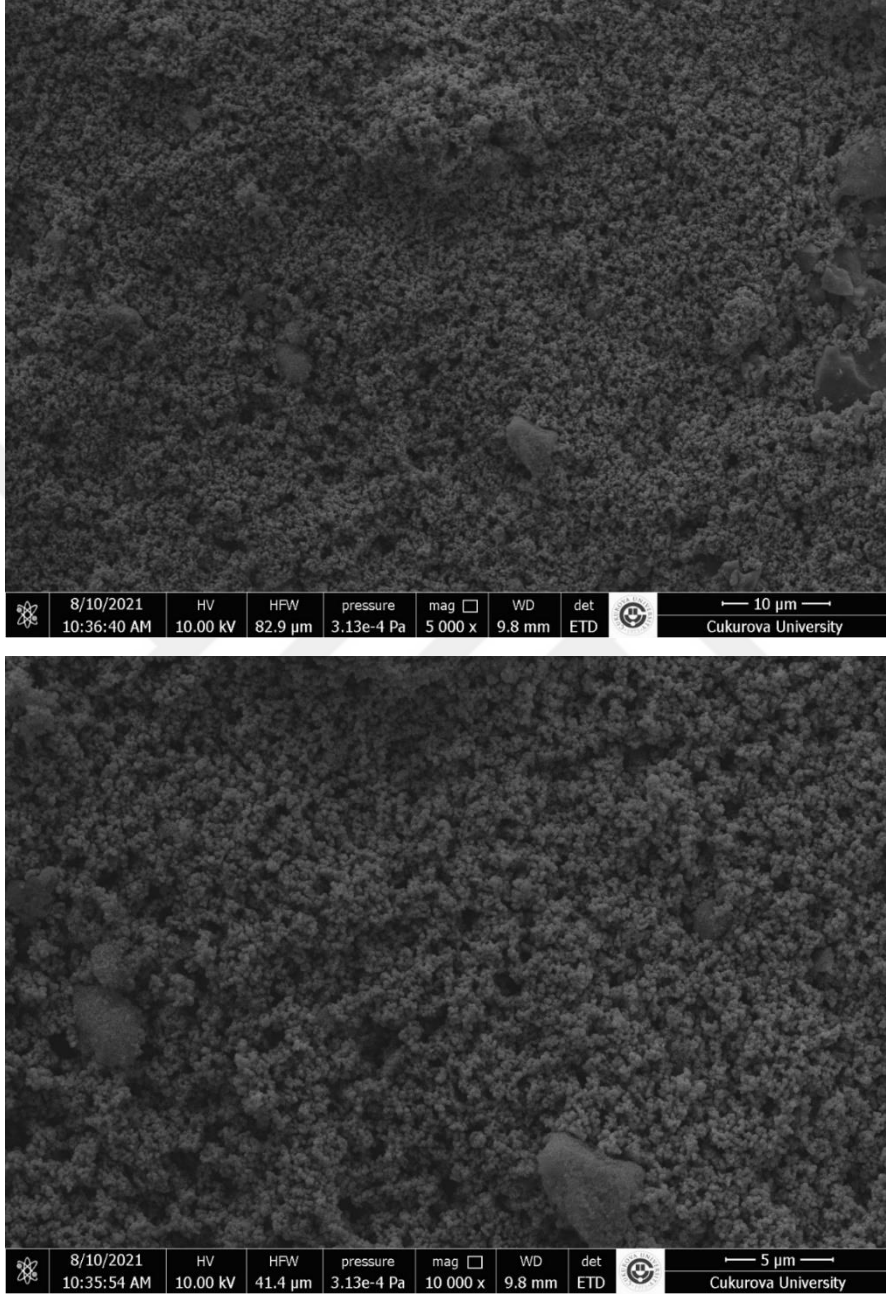
Şekil 6.8. Ag-Ca-Cu(% 1) /TiO₂ katalistine ait SEM görüntüsü

Şekil 6.8 de SEM görüntüleri Ag-Ca- Cu (%1) /TiO₂ katalizörünün nano boyutlardaki yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler x5000 büyüklüğünde Şekil 6.8 de üstteki resim ve x10000 büyüklüğünde Şekil 6.8 de alttaki resim çekilmiştir. SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre, kaplama işleminden sonra kordiyerit malzemenin gözenekli yapısının Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalizöründe korunduğu gözlemlenmiştir. Bölgesel olarak kümeleşen Cu ve homojen olarak dağılım gösteren Ca, Ag ve Ti'nin EDS haritası Şekil 6.9'daki gibidir.





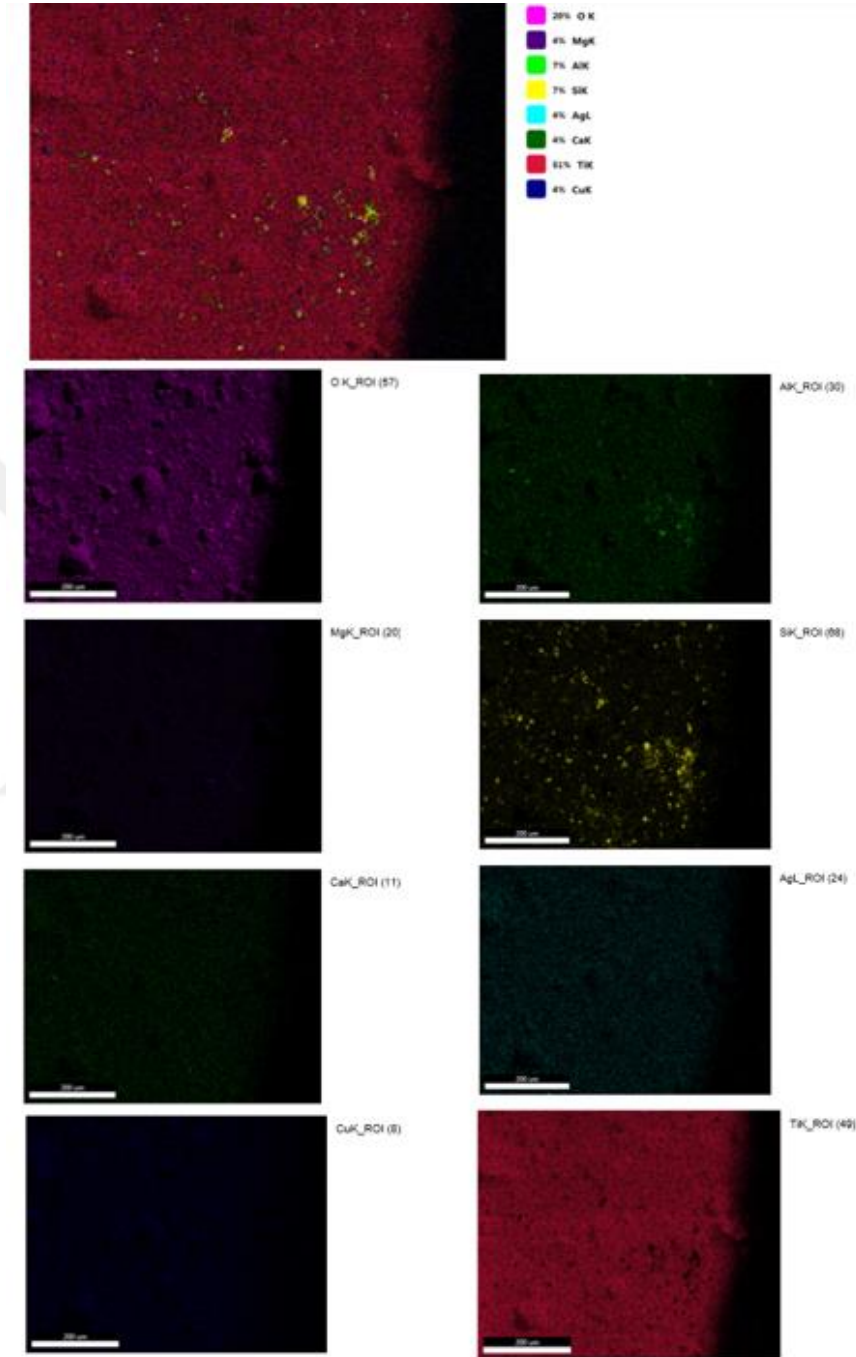
Şekil 6.9. Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü



Şekil 6.10. Ag-Ca-Cu (%1,5) /TiO₂ katalistine ait SEM görüntüsü

Şekil 6.10 da SEM görüntüleri Ag-Ca- Cu (%1,5) /TiO₂ katalizörünün nano boyutlardaki yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler x5000 büyüklüğünde Şekil 6.10 da üstteki resim ve x10000 büyüklüğünde Şekil 6.10 da alttaki resim çekilmiştir SEM görüntülerinden elde edilen bilgilere göre, kaplama işleminden sonra kordiyerit malzemenin gözenekli yapısının Ag-Ca- Cu (%1,5) /TiO₂ katalizöründe korunduğu gözlemlenmiştir. Cu ve Ti' Bölgesel olarak kümeleşen görül ve homojen olarak dağılım gösteren Ca,Ag ve Ti elementlerini EDS haritası Şekil 6.11'deki gibidir.





Şekil 6.11. Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalistine ait EDS haritası görüntüsü

6.1.2. BET Analizi Sonuçlar

Üretilen katalizörlerin yüzey alanlarını ölçmek için N₂ gazı kullanılarak BET analizi yapılmıştır. Kordiyerit malzemede BET yüzey alanı yaklaşık olarak

0,5 m²/g civarındadır. BET analizi sonuçlarına göre

Ag/TiO₂ katalizörünün BET yüzey alanı 22,177 m²/g olarak ölçülmüştür.

Ag-Ca/TiO₂ katalizörünün yüzey alanı 28,535 m²/g olarak ölçülmüştür.

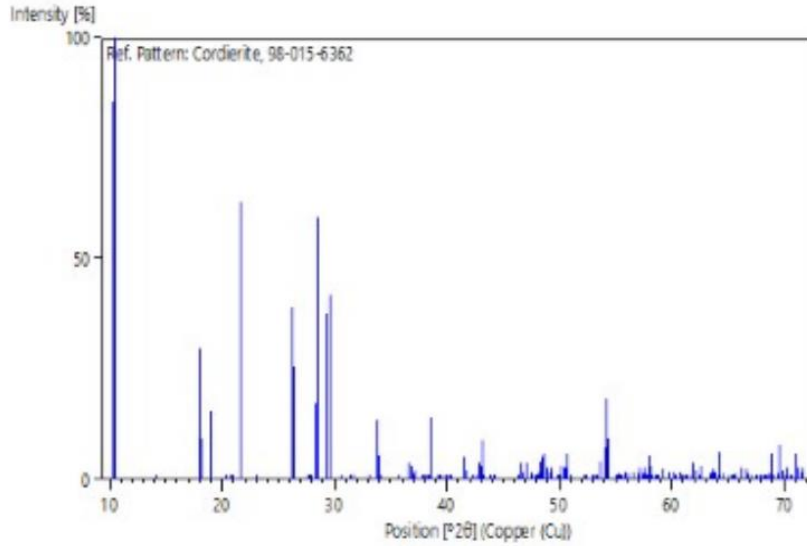
Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizörünün yüzey alanı 33,931 m²/g olarak ölçülmüştür.

Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalizörünün yüzey alanı 41,289 m²/g olarak ölçülmüştür.

Ag-Ca-Cu (%1,5) /TiO₂ katalizörünün yüzey alanı 38,253 m²/g olarak ölçülmüştür.

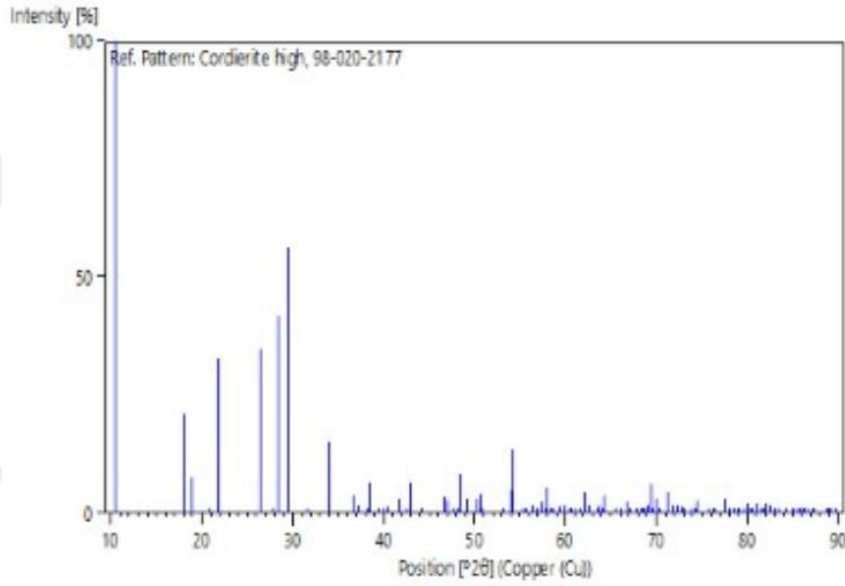
6.1.3. XRD Analizi Sonuçları

Kaplama sonrasında katalizörlerin kristal yapısının incelenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Katalizörlere ait XRD analizinin sonuçları sırasıyla aşağıda verilmiştir.



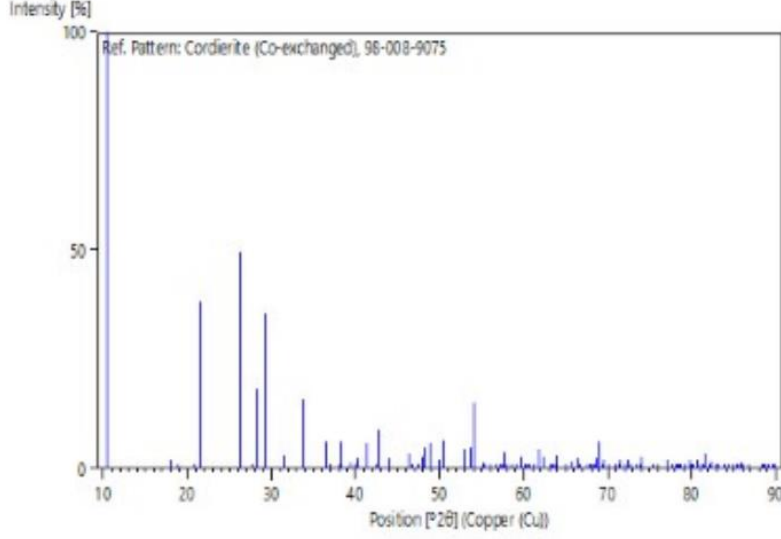
Şekil 6.12. Ag/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.12’da Ag/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları 2θ=10,4°,10,39°,18,08°,21,65°,26,33°,28,42°,29,38° açılarında görülmüştür. XRD analizi yapılan Ag/TiO₂ katalizöründe bulunan gümüş oksit (AgO₂)’nin kübik, TiO₂’nin ise tetragonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir



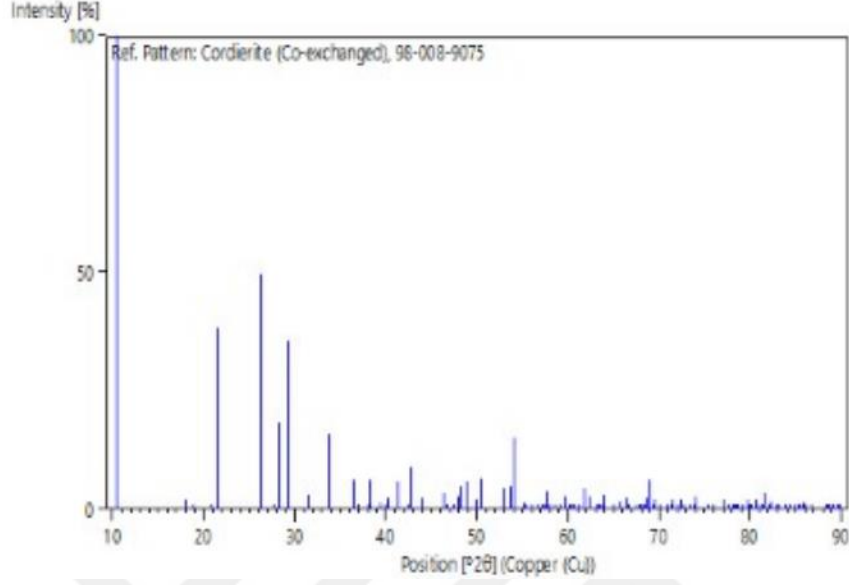
Şekil 6.13. Ag-Ca/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.13’te Ag-Ca/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları. 2θ=10,42°,10,39°,18,09°,21,67°,26,26°, 28,38°,29,38° açılarında görülmüştür. XRD analizi yapılan Ag-Ca/TiO₂ katalizöründe bulunan Ag’nin ve Ca’nın kübik ve Ti’nin tetragonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir.



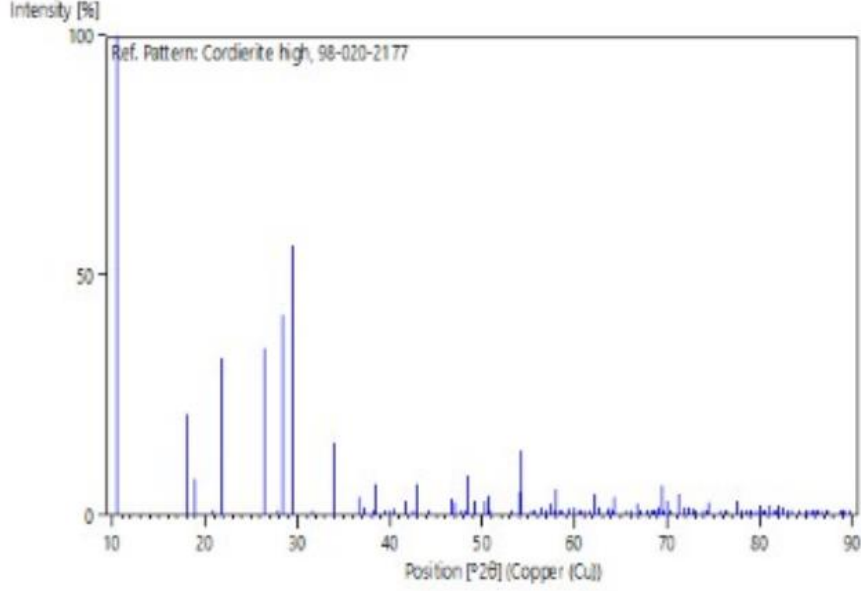
Şekil 6.14. Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.14'te Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları. $2\theta = 10,37^\circ, 18,02^\circ, 18,92^\circ, 21,65^\circ, 26,28^\circ, 28,36^\circ, 29,37^\circ$ açılarında görülmüştür. XRD analizi yapılan Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂ katalizöründe bulunan Ag'nin kübik, Cu'nun tetragonal, kalsiyum titanyum trioksit CaO₃Ti'nin ortorombik ve anataz titanyum dioksit TiO₂'nin tetragonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 6.15. Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.15'te Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları $2\theta = 10,38^\circ, 18,05^\circ, 21,66^\circ, 26,31^\circ, 28,38^\circ, 29,39^\circ$ açılarında görülmüştür. XRD analizi yapılan Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂ katalizöründe bulunan gümüş oksit Ag₂O'nun kübik, kalsiyum titanyum trioksit CaO₃Ti'nin ve Cu₂Ti'nin ortorombik, anataz titanyum dioksit TiO₂'nin ise tetragonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre tetragonal yapıda Cu görülmüştür

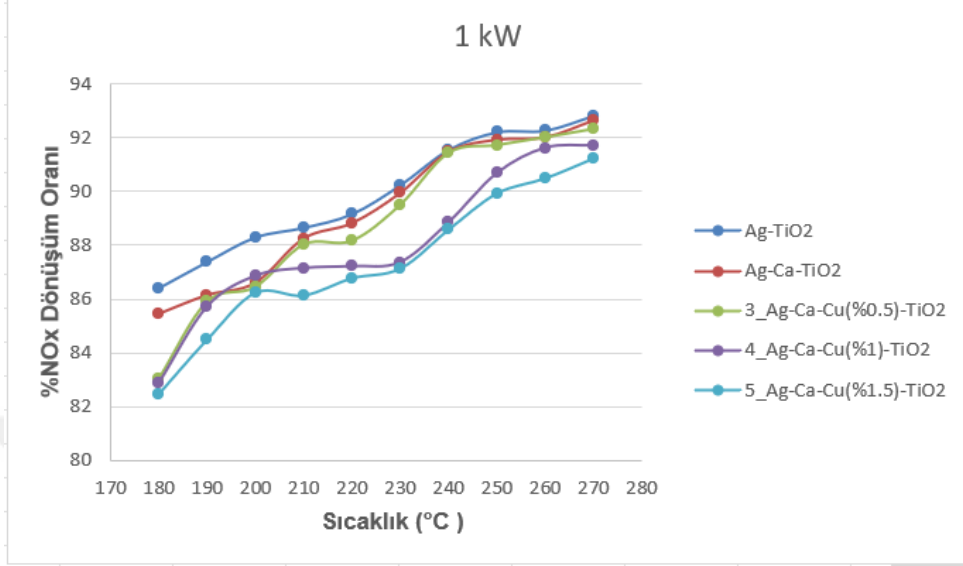
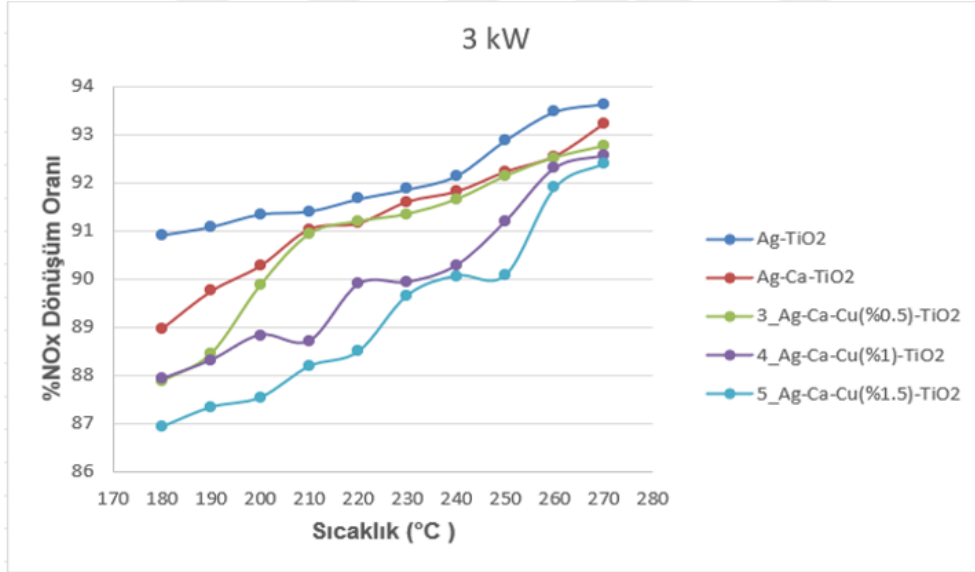


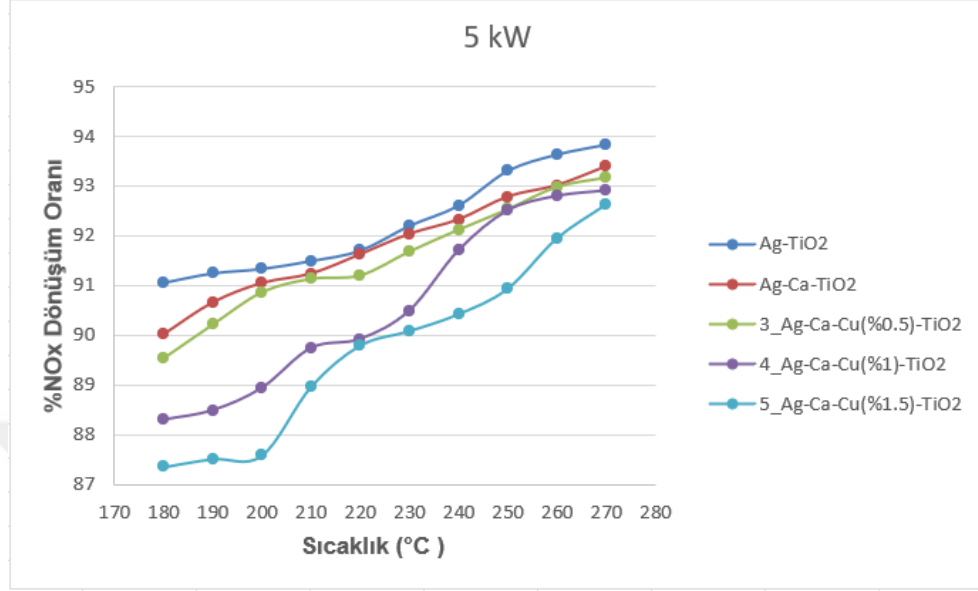
Şekil 6.16. Ag-Ca-Cu (%1,5) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.16'da Ag-Ca-Cu (%1,5) /TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları $2\theta = 10,38^\circ, 18,06^\circ, 21,66^\circ, 25,26^\circ, 26,31^\circ, 28,38^\circ, 29,41^\circ$ açılarında görülmüştür. XRD analizi yapılan Ag-Ca-Cu (%1,5) /TiO₂ katalizöründe bulunan gümüş oksit Ag₂O'nin kübik, kalsiyum titanyum trioksit CaO₃Ti'nin, anataz titanyum dioksit TiO₂'nin ise tetragonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Analiz sonuçlarına göre tetragonal yapıda Cu ve kübik yapıda Ca görülmüştür

6.2. Test Sonuçları

Bu bölümde, indirgeyici olarak Etanol karışımları ile Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) /TiO₂, Ag-Ca-Cu(%1,5)/ TiO₂ katalizörleri kullanılarak yapılan emisyon testlerinin sonuçları ve sıcaklık, motor yükü oranlarına göre NO_x dönüşüm performansına etkisi analiz edilmiştir. Emisyon ölçüm testleri 180 °C ile 270 °C arasında, 30000 h⁻¹ alan hızında ve 1kW- 3kW- 5kW motor yüklerinde yapılmıştır.

Şekil 6.17. 30000 h⁻¹ alan hızında ve 1kW yük altında NOx dönüşüm oranıŞekil 6.18. 30000 h⁻¹ alan hızında ve 3kW yük altında NOx dönüşüm oranı



Şekil 6.19. 30000 h⁻¹ alan hızında ve 5kW yük altında NOx dönüşüm oranı

6.2.1. NOx Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi

Emisyon test düzeneğinde yapılan deneyler incelendiğinde Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19'dan da görüleceği üzere egzoz gazı sıcaklığının artmasıyla NO_x dönüşüm oranları artmıştır. Ag/ TiO₂, Ag-Ca/TiO₂, Ag-Ca-Cu (%0,5) /TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1) / TiO₂, Ag-Ca-Cu (%1,5) / TiO₂ katalizörlerinin maksimum dönüşüm oranları 1kW yük altında sırasıyla, %92,66, %92,66, %92,33, %91,71 ve %91,23'tür. 3kW yük altında ki maksimum dönüşüm oranları %93,63, %93,21, %92,75, %92,39, ve %92,39'dir. 5kW yük altında ise %93,84, %93,39, %93,17, %92,9 ve %92,62'dir. Bu sonuçlara göre Ag-Ca-Cu (%1,5) / TiO₂ katalizörünün sıcaklık verimi en düşük seviyededir. Sonuç olarak üretilen katalizör üzerinde yapılan deneyler sırasında egzoz gazı sıcaklığındaki artışın NO_x dönüşüm performansını olumlu yönde etkilediği söylenebilir.

6.2.2. NO_x Dönüşümüne Motor Yükleme Değerinin Etkisi

Emisyon test düzeneğinde yapılan deneyler incelendiğinde, $SV = 30000$ h^{-1} 'de motor yükünün artmasıyla NO_x dönüşüm performansının yükseldiği ve bütün katalizörlerin 270 °C da maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür. Sonuç olarak, Şekil 6.17, 6.18 ve 6.19'dan da görüleceği üzere 1 kW motor yükünde dönüşüm performansları genellikle 5 kW'tan daha düşük olmuştur .

6.2.3. Kaydedilen Maksimum Dönüşüm Oranı

Emisyon testleri sırasında elde edilen maksimum NO_x dönüşüm performansı $SV = 30000$ h^{-1} , $T = 270$ °C, 5 kW motor yükünde Ag/TiO₂ katalizörüne aittir. Kaydedilen maksimum değer %93,84 olmuştur.

6.2.4. Ca ve Cu'nun NO_x Dönüşümü Üzerindeki Etkisi

Şekil 6.17, Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 da görüldüğü gibi ağır metal olarak eklenen Kalsiyum (Ca)'un gümüş bazlı katalizör üzerinde zehirlenme etkisi göstererek NO_x dönüşüm oranını azalttığı görülmüştür.

Ayrıca Ag-Ca/TiO₂ katalizörüne farklı oranlarda bakır ilavesinin etkisi araştırılmış ve Bakır (Cu) ilavesinin Ca zehirlenmesi üzerinde olumlu etki göstermediği, aksine NO_x dönüşüm performansının Cu miktarı arttıkça daha da düştüğü gözlemlenmiştir.



7. SONUÇ

Bu tez çalışması, hava kirliliğinin en önemli nedenlerinden biri olan dizel motorların çalışması sırasında çevreye yayılan zararlı emisyon gazlarının etkisinin azaltılması amacıyla yapılmıştır. Ag/TiO₂ katalizörüne ağır metal olan Ca'nın eklenmesiyle oluşan zehirlenmiş kataliste farklı oranlarda Cu ilavesinin NO_x dönüşüm performansına etkisi gözlemlenmiştir.

Sem analizi sonuçlarında kordiyerit malzemenin kaplama işleminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği ve malzemenin gözenekli yapısının korunduğu görülmüştür. Katalizörlerin yüzey ve gözenek alan ölçümleri BET analizi ile yapılmıştır ve BET analizi sonuçlarına göre kaplama işlemi sonrasında katalizörlerin yüzey alanının kordiyerit malzemeye göre önemli ölçüde arttığı görülmüştür. XRD analizinde ise malzemelerin kaplama sonrası kordiyerit malzeme üzerinde etkin bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.

Yapılan testler sonrasında elde edilen sonuçlara göre sıcaklık artışının NO_x dönüşüm performansını arttırdığı görülmüştür. Ayrıca 1 kW motor yükünde dönüşüm performansları genellikle 5 kW'tan daha düşük olduğu da görülmüştür.

Gümüş esaslı katalizöre Ca eklenmesiyle NO_x dönüşüm performansının azaldığı gözlemlenmiştir. Ayrıca Ag-Ca/TiO₂, katalizörüne farklı oranlarda eklenen Cu'nun katalizörün Ca zehirlenmesinin etkisini ortadan kaldırmadığı gibi NO_x dönüşüm performansını da düşürdüğü görülmüştür.

Bu tezde dizel motorların egzoz NO_x emisyonlarını ortadan kaldırmak için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar gelecekte yapılacak egzoz emisyon çalışmalarına katkı sağlayacaktır. Katalizörlerde kullanılan elementlerin oranı, çeşidi ve kaplama yöntemi değiştirilerek daha iyi NO_x dönüşüm sonuçları elde edilebilir. Katalizörün fiziksel özelliklerinin ve indirgeyici püskürtme özelliklerinin değiştirilmesinin etkileri de SCR sistemi üzerinde araştırılabilir.



REFERANSLAR

- Bosch (2005) Emissions-control technology for diesel engines. Robert Bosch GmbH, Germany
- Anonymus 1., (n.d.). Retrieved from <https://hayatinvirajliyollarinda.com/2015/10/04/dizellerin-diger-yuzu-volkswagen-dieselgate/>, erişim tarihi 29.12.2017
- Prasad R, Bella VR (2010) A review on diesel soot emission, its effect and control. Bull Chem React Eng Catal 5(2):69–86
- Sawatmongkhon, B. (2011). Modelling of Catalytic Aftertreatment of NO_x Emissions Using Hydrocarbon as A Redutant. The University of Birmingham, Doctor of Philosophy.
- Gill, S.S. (2012). Controlling Diesel NO_x & PM Emissions Using Fuel Components and Enhanced Aftertreatment Techniques. Doctor of Philosophy, The University of Birmingham.
- Keskin, A. (2005). Tall Yağı Esaslı Biyodizel ve Yakıt Katkı Maddesi Üretimi ve Bunların Dizel Motor Performansı Üzerindeki Etkileri. Doctor of Philosophy, Gazi Üniversitesi
- Demers D, Walters G (1999) Guide to exhaust emission control options. BAeSAME, Bristol
- Kampa M, Castanas E (2008) Human health effects of air pollution. Environ Pollut 151:362–367
- Raub JA (1999) Health effects of exposure to ambient carbon monoxide. Chemosphere: global change. Science 1:331–351
- Walsh MP (2011) Mobile source related air pollution: effects on health and the environment. Encyclopedia of Environ Health 3:803–809
- Strauss S, Wasil JR, Earnest GS (2004) Carbon monoxide emissions from marine outboard engines. Society of Automotive Engineers, 2004-32-0011

- Lee T, Park J, Kwon S, Lee J, Kim J (2013) Variability in operation-based NO_x emission factors with different test routes, and its effects on the real-driving emissions of light diesel vehicles. *Sci Total Environ* 461–462:377–385
- Basshuysen, R. van, and Schäfer, F., 2004. *Internal Combustion Engine Handbook*
- Sher, E., 1998. *Handbook of air pollution from internal combustion engines pollutant formation and control ACADEMIC PRESS LIMITED.*
- Chong JJ, Tsolakis A, Gill SS, Theinnoi K, Golunski SE (2010) Enhancing the NO₂/NO_x ratio in compression ignition engines by hydrogen and reformat combustion, for improved aftertreatment performance. *Int J Hydrog Energy* 35:8723–8732
- Hoekman SK, Robbins C (2012) Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Process Technol* 96:237–249
- Grewe V, Dahlmann K, Matthes S, Steinbrecht W (2012) Attributing ozone to NO_x emissions: implications for climate mitigation measures. *Atmos Environ* 59:102–107
- Zheng M, Mulenga MC, Reader GT, Wang M, Ting DS, Tjong J (2008) Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel* 87:714–722
- Faiz A, Weaver CS, Walsh PW (1996) Air pollution from motor vehicles: standards and technologies for controlling emissions. The World Bank, Washington
- 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.
- 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.
- Keskin, Z., 2019. *Metal Nano Partiküllerin Kullanımı ile Seçici Katalitik*

İndirgeme Sistemi Tasarlanması ve Test Edilmesi Metal Nano Partiküllerin Kullanımı ile Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi Tasarlanması ve Test Edilmesi. Tarsus Üniversitesi.

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.

Challen, B., and Baranescu, R., 1999. *Diesel Engine Reference Book Butterworth-Heinemann Ltd.*

Kittelson DB (1998) Engines and nanoparticles: a review. *J Aerosol Sci* 29(5-6):575-588

Burtscher H (2005) Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Sci* 36:896-932

Englert N (2004) Fine particles and human health—a review of epidemiological studies. *Toxicol Lett* 149:235-242

Michael RA, Kleinman MT (2000) Incidence and apparent health significance of brief airborne particle excursions. *Aerosol Sci Technol* 32:93-105

Delphi (2012) Worldwide emissions standards—heavy duty and off-highway vehicles. Delphi, Michigan

Reşitoğlu İ.A. (2016). *Dizel Motorlarda Kirletici Emisyonların Kontrol Edilmesine Yönelik Fe₂O₃ Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı DOC ve SCR Sistemlerinin Geliştirilmesi.* Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi.

Doleisch, H., Mayer, M., Gasser, M., Wanker, R. and Hauser, H., 2004, Case Study: Visual Analysis of Complex, Time-Dependent Simulation Results of a Diesel Exhaust System, Joint Eurographics - IEEE TCVG Symposium on Visualization.

Semakula, M., and Inambao, P. F., 2017. Transportation and the Environment. *Transportation and the Environment*, 13(6):3187-3199.

Sampara, C. S., 2008, Global Reaction Kinetics for Oxidation and Storage in Diesel Oxidation Catalysts, Degree of Doctor of Philosophy, University of Michigan.

Anonymus 2., (n.d.). Retrieved from <https://www.sciencenews.org>

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.

Anonymus 3., (n.d.). Retrieved from <http://partikulfiltre.com/>

Forzatti, P., 2001. Present Status and Perspectives in De-NO_x SCR Catalysis. *Applied Catalysis A: General*, 222221–236

Anonymus 4., (n.d.) Retrieved from <https://otomobilteknoloji.blogspot.com/2019/05/scr-sistemi-nedir-nasl-calsr-secici.html>

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.

Sitshebo, T. W. S., 2010. HC-SCR of NO_x Emissions over Ag-Al₂O₃ Catalysts Using Diesel Fuel as a Reductant., (x):188.

Q. Ye, Li. Wang, R.T. Yang, Activity, propene poisoning resistance and hydrothermal stability of copper exchanged chabazite-like zeolite catalysts for SCR of NO with ammonia in comparison to Cu-ZSM-5, *Appl. Catal. A Gen.* 427-428 (2012) 24–34.

G. Piazzesi, M. Devadas, O. Krocher, M. Elsener, A. Wokaun, Isocyanic acid hydrolysis over Fe-ZSM-5 in urea-SCR, *Catal. Commun.* 7 (2006) 600–603.

V.I. Parvulesca, P. Grange, B. Delmon, Catalytic removal of NO, *Catal. Today* 46 (1998) 233–316.

G. Busca, L. Lietti, G. Ramis, F. Berti, Chemical and mechanistic aspects of the

- selective catalytic reduction of NO_x by ammonia over oxide catalysts: a review, *Appl. Catal. B Environ.* 18 (1998) 1–36.
- W.E.J. Van Kooten, H.C. Krijnsen, C.M. Van Den Bleek, H.P.A. Calis, Chemical deactivation of zeolite catalysts used for NO_x removal, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 125–135.
- I.L. Gonzalez, U. Deka, H.E. Van der Bij, P. Paalanen, B. Arstad, B.M. Weckhuysen, A.M. Beale, Chemical deactivation of Cu-SSZ-13 ammonia selective catalytic reduction (NH₃-SCR) systems, *Appl. Catal. B Environ.* 154-155 (2014) 339–34
- R. Khodayari, C.I. Odenbrand, Regeneration of commercial TiO₂-V₂O₅-WO₃ SCR catalysts used in bio fuel plants, *Appl. Catal. B Environ.* 30 (2001) 87–99.
- L. Chen, J. Li, M. Ge, The poisoning effect of alkali metals doping over nano V₂O₅ –WO₃/TiO₂ catalysts on selective catalytic reduction of NO_x by NH₃, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 531–537.
- Y. Wenchao, W. Xiaodong, Z. Si, D. Wang, Influence of impregnation procedure on the SCR activity and alkali resistance of V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst, *Appl. Surf. Sci.* 283 (2013) 209–214
- Xiang Li a,b, Xiansheng Li a, Ralph T. Yang b, Jiansong Moc, Junhua Li a,*, Jiming Haoa , The poisoning effects of calcium on V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalyst for the SCR reaction: Comparison of different forms of calcium
- 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.
- 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.
- 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.



ÖZGEÇMİŞ

Elif ŞAHBAZ, Orta öğrenimini 2013 yılında Mustafa Koyuncu Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamlamıştır. Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Otomotiv Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Şuan Otomotiv Mühendisi olarak çalışmaktadır.

