

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Evrım KÖYLÜOĞLU**

**KALAY İLAVESİNİN GÜMÜŞ ESASLI HC-SCR KATALİSTİN  
ÖZELLİKLERİ VE NO<sub>x</sub> DÖNÜŞÜM PERFORMANSI  
ÜZERİNE ETKİSİ**

**OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ADANA-2022**



ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KALAY İLAVESİNİN GÜMÜŞ ESASLI HC-SCR KATALİSTİN  
ÖZELLİKLERİ VE NO<sub>x</sub> DÖNÜŞÜM PERFORMANSI ÜZERİNE  
ETKİSİ**

Evrin KÖYLÜOĞLU

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

Danışman : Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ  
Yıl: 2022, Sayfa: 69  
Jüri : Prof. Dr. Ali KESKİN  
: Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ  
: Doç. Dr. Erinç ULUDAMAR

Bu çalışmada, Hidrokarbon Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi (HC-SCR) için AgNO<sub>3</sub> esaslı katalistlerin geliştirilmesi ve bu katalistlerin NO<sub>x</sub> dönüşümleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Katalizörler daldırma yöntemi ile kordiyerit malzemeden üretilmiştir. Bu amaçla 4 farklı türde, Ag/TiO<sub>2</sub>, Ag-P/TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%1)/TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%2)/TiO<sub>2</sub> bazlı katalizör üretimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörün kimyasal ve yapısal özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), yüzey alanı ölçümü (BET) ve X-ışını difraktometresi (XRD) analiz sonuçları ile incelenmiştir. Katalizörler SCR test sisteminde 180 °C ile 270 °C arasındaki sıcaklıklarda testlere tabi tutulmuştur. Testler, 1 kW/ 3 kW/ 5 kW yükler altında sabit motor hızında (3000 devir/dakika), 2 silindri V- Tip dizel motor kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sistemde etanol indirgeyici olarak kullanmıştır. Sonuç olarak, en yüksek NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları 5 kW yükte, 270 °C sıcaklıkta, 30000 h<sup>-1</sup> gaz saatlik alan hızında ölçülmüş ve NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı en yüksek Ag-P-Sn(%2)/TiO<sub>2</sub> katalizöründe %95,58 olarak elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** NO<sub>x</sub>, SCR, Emisyon, Dizel Motor, Katalist

## ABSTRACT

### MSc THESIS

# EFFECT OF TIN ADDITION ON PROPERTIES AND NO<sub>x</sub> CONVERSION PERFORMANCE OF SILVER BASED HC-SCR CATALYST

Evrım KÖYLÜOĞLU

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Kerimcan ÇELEBİ

Year: 2022, Pages: 69

Jury : Prof. Dr. Ali KESKİN

: Assoc. Prof. Dr. Kerimcan ÇELEBİ

: Assoc. Prof. Dr. Erınç ULUDAMAR

In this study, the development of AgNO<sub>3</sub> based catalysts for Hydrocarbon Selective Catalytic Reduction System (HC-SCR) and the effect of these catalysts on NO<sub>x</sub> conversions were investigated. The catalysts are produced from cordierite material by dipping method. For this purpose, 4 different types of Ag/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(1%)/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(2%)/ TiO<sub>2</sub> based catalysts were produced. The chemical and structural properties of the catalyst used were investigated with scanning electron microscope (SEM), surface area measurement (BET) and x-ray diffractometry (XRD) analysis results. The catalysts were tested in the SCR test system at temperatures between 180 °C and 270 °C. The tests were carried out using a 2-cylinder V-Type diesel engine at a constant engine speed (3000 rpm) under loads of 1 kW/ 3 kW/ 5 kW. Ethyl alcohol was used as a reducing agent in the system. As a result, the highest NO<sub>x</sub> conversion rates were measured at 5 kW load, 270 °C, 30000 h<sup>-1</sup> gas hourly field speed, and the highest NO<sub>x</sub> conversion rate was obtained as 95.58% in Ag-P-Sn(2%)/TiO<sub>2</sub> catalyst.

**Keywords:** NO<sub>x</sub>, SCR, Emission, Diesel Engine, Catalyst

## GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada Ag/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(1%)/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(2%)/ TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin seçici katalitik indirgeme sistemi (SCR) içerisinde NO<sub>x</sub> emisyonunu azaltmaya yönelik etkileri araştırılmıştır.

Kordiyerit malzeme (2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 5SiO<sub>2</sub> – 2MgO) hazır olarak temin edilmiş olup dört farklı katalizör için inç karede 400 gözeneğe sahiptir. Katalizörler partikül emdirme 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 120 °C sıcaklıktaki etüvde üç saat kurutulduktan sonra 550 °C sıcaklıkta üç saat kalsine edilmiştir.

Kalsinasyon sonrasında kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işleminde kullanılacak her bir kordiyerit için farklı oranlarda malzemeler kullanılarak dört farklı kimyasal çözelti karışımı hazırlanmıştır. İlk olarak kaplama işlemini gerçekleştirmek için gümüş esaslı katalist karışımı hazırlanmıştır. Çözelti için 2,165 gr (AgNO<sub>3</sub>) gümüş nitrat ve 48,625 gr (TiO<sub>2</sub>) titanyum dioksit kullanılmıştır. Elde edilen karışıma 200 ml saf su eklenerek belli bir sıcaklıkta manyetik karıştırıcıda homejen dağılım elde edilinceye kadar işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen çözelti içindeki suyu tamamen buharlaştırmak için etüv içerisinde 130 °C sıcaklıkta üç saat bırakılmıştır. Devamında karışımlar porselen kaplara koyularak 550 °C'ye kadar ısıtılmış fırında üç saat kalsine edilmiştir.

Diğer katalisteler için sırasıyla 50 gram çözeltide;

- 2,165 gr (AgNO<sub>3</sub>) gümüş nitrat - 1,856 gr (NH<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) amonyum dihidrojen fosfat - 48,125 gr (TiO<sub>2</sub>) titanyum dioksit,

- 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat - 1,856 gr ( $\text{NH}_4$ )( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) amonyum dihidrojen fosfat - 0,634 gr ( $\text{SnO}_2$ ) kalay dioksit - 47,625 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum dioksit,
- 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat - 1,856 gr ( $\text{NH}_4$ )( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) amonyum dihidrojen fosfat - 1,269 gr ( $\text{SnO}_2$ ) kalay dioksit - 47,125 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum oksit kullanılmıştır.

Fırından çıkartılan karışımlar havan yardımı ile toz haline getirilmiş olup bu şekilde katalist çözelti karışımları üretimleri tamamlanmıştır.

Toz hale getirilmiş katalist karışıma bağlayıcı olarak karışımın ağırlığının %1'i kadar silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) eklenmiş ve kordiyeritler üzerine katalistlerin bağlanması kolaylaştırılmıştır. Bu toz karışıma 400 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında bir saat karıştırıldıktan sonra daldırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalist çözelti kaplı kordiyerit malzeme etüv fırınında 130 °C sıcaklıkta bir saat kurutulduktan sonra ikinci daldırma işlemi yapılmıştır. İkinci daldırma işlemi sonrası tekrar etüv fırınında kurutulan katalistler ağırlık ölçümü yapıldıktan sonra 550 °C sıcaklıktaki kül fırınında üç saat boyunca kalsine edilerek katalistlerin üretimi tamamlanmıştır.

Katalistlerin üretimi sonrasında SCR performans test deney düzeneğinde, indirgeyici olarak etanol kullanılarak emisyon testleri gerçekleştirilmiş olup sıcaklık ve motor yükü oranlarına göre  $\text{NO}_x$  dönüşüm performansına etkisi analiz edilmiştir. Emisyon ölçüm testleri 180 °C ile 270 °C arasında, 30.000  $\text{h}^{-1}$  alan hızında ve 1.000 W- 3.000 W- 5.000 W motor yüklerinde yapılmıştır.

Ag/  $\text{TiO}_2$  katalizörüne P eklenmesiyle oluşan zehirlenmiş kataliste farklı oranlarda Sn ilavesinin  $\text{NO}_x$  dönüşüm performansına etkisi gözlemlenmiştir.

BET analiz sonuçlarına göre kaplama ile yüzey alanlarının kayda değer şekilde arttığı görülmüştür. SEM tarama görüntüleri ve element oranları incelendiği zaman kordiyerit malzeme üzerine kaplama işleminin başarılı şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarında, SEM analiz sonuçları ile paralel

şekilde katalizör yüzeyi üzerinde Ag, P, Sn ve TiO<sub>2</sub> için XRD piklerine rastlanarak etkin bir şekilde malzeme yüzeyine dağıldığı anlaşılmıştır.

Test sonrasında katalizörlerinin minimum dönüşüm oranları 1kW yük altında, maksimum dönüşüm oranları ise 5kW yük altında ölçülmüştür. Yapılan deneyler neticesinde egzoz gazı sıcaklık artışının da NO<sub>x</sub> dönüşümü için pozitif yönde etkisi gözlemlenmiştir.

Gümüş bazlı katalizöre P ilavesinin NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı üzerinde pozitif bir etki yaptığı görülmüştür. Ayrıca Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne farklı oranlarda eklenen düşük oranda (%1) Sn'nin P ile zehirlendiği ve zehirlenmenin daha yüksek Sn oranında ortadan kalkarak Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörünün en iyi NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı performansını gösterdiği gözlemlenmiştir.



## TEŞEKKÜR

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

Eğitimim boyunca bana yön gösteren, destek ve emeklerini esirgemeyen, beni yönlendiren, öğrencisi olmaktan her zaman gurur duyacağım tez danışmanım Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarında bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen Prof. Dr. Ali KESKİN ve Doc. Dr. Erineç ULUDAMAR'a ayrıca teşekkür ederim.

Tez çalışmamın her aşamasında yardımını esirgemeyen Ar.Gör.Dr. Himmet ÖZARSLAN'a değerli zamanını ayırdığı için teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Bütün Otomotiv Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine ve personellerine, Maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen değerli aileme, çalışma süreci boyunca tüm zorlukları benimle göğüsleyen ve hayatım her evresinde bana destek olan eşim Tansu BOYRAZ KÖYLOĞLU'na, kızım Manolya KÖYLÜOĞLU'na

En yoğun zamanında bile yardımlarını esirgemeyen dostum ve çalışma arkadaşım Dr. Burkay KARADAYI'ya,

Bu çalışmada maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğüne (FYL-2021-13402) teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

## SAYFA

ÖZ .....	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET .....	III
TEŞEKKÜR.....	VII
İÇİNDEKİLER .....	VIII
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	XII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	XIV
KISALTMALAR ve SİMGELER .....	XVI
1. GİRİŞ .....	1
2. DİZEL MOTOR VE GAZ EMİSYONLARI.....	3
2.1. Dizel İçten Yanmalı Motorlar .....	3
2.1.1. Dizel Motorlarda Kullanılan Yakıt Cinsleri .....	3
2.2. Dizel Motorlardan Kaynaklı Emisyonlar .....	4
2.2.1.1. Azot Oksitler (NO <sub>x</sub> ).....	4
2.2.2. Karbon monoksit (CO) .....	7
2.2.4. Hidrokarbonlar (HC).....	8
2.2.5. Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) .....	9
2.2.6. Partikül Madde (PM) .....	9
3. EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ .....	11
3.1. Dizel Motorlarda Emisyon Kontrol Sistemleri .....	11
3.1.1. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC) .....	12
3.1.2. Dizel Partikül Filtresi (DPF).....	13
3.1.3. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR).....	14
3.1.3.1. Üre SCR (NH <sub>3</sub> – SCR).....	14
3.1.3.2. Hidrokarbon SCR (HC - SCR).....	16
3.1.3.3. HC – SCR Sisteminde Kullanılan Bazı Katalistler .....	17
3.1.3.4. Katalist Zehirlenmesi .....	18

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	19
5. MATERYAL VE YÖNTEM .....	23
5.1. Katalizörlerin Hazırlanması .....	23
5.2. Kordiyerit Malzemenin Özellikleri ve Daldırma İşlemi .....	27
5.3. Katalizör Üretiminde Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri .....	29
5.3.1. Sinterleme Fırını .....	29
5.3.2. Etüv Fırın .....	30
5.3.3. Manyetik Karıştırıcı .....	32
5.3.4. Hassas Terazî .....	33
5.4. Katalizör Üretiminde Kullanılan Kimyasal Malzemelerin Özellikleri .....	34
5.4.1. Gümüş Nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) .....	34
5.4.2. Amonyum Dihidrojen Fosfat ( $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ ) .....	34
5.4.3. Kalay (IV) oksit ( $\text{SnO}_2$ ) .....	34
5.4.4. Titanyum Dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) .....	34
5.4.5. Etil Alkol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) .....	34
5.4.7. Oksalik Asit Dihidrat ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) .....	34
5.5. Katalistlerin Analizinde Kullanılan Cihazların Özellikleri .....	35
5.5.1. SEM Analiz Cihazı .....	35
5.5.2. BET Analiz Cihazı .....	36
5.5.3. XRD Analiz Cihazı .....	36
5.6. Test Ekipmanları ve Deney Düzenegi .....	38
5.6.1. SCR Performans Deney Düzenegi .....	38
5.6.2.1. Güç Yükleme Ünitesi .....	39
5.6.2.2. Deney Motoru .....	40
5.6.2.3. $\text{NO}_x$ Sensörü .....	40
5.6.2.4. Arduinio MEGA 2560 .....	41
5.6.2.5. Pompa ve Enjektör .....	42
6. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	43
6.1. Katalist Karakterizasyonu Analiz Sonuçları .....	43

6.1.1. SEM Analizi Sonuçları .....	43
6.1.2. BET Analizi Sonuçları .....	52
6.1.3. XRD Analizi Sonuçları .....	53
6.2. Test Sonuçları .....	55
6.2.1. NO <sub>x</sub> Dönüşümüne Sıcaklığın Etkisi.....	57
6.2.2. NO <sub>x</sub> Dönüşümüne Motor Yüğü Etkisi.....	57
6.2.3. Deney Sonuçlarında Minimum Dönüşüm Oranı .....	57
6.2.4. Deney Sonuçlarında Maksimum Dönüşüm Oranı .....	57
6.2.5. P ve Sn'nin NO <sub>x</sub> Dönüşümü Üzerindeki Etkisi.....	57
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	59
KAYNAKLAR .....	61
ÖZGEÇMİŞ .....	69



## ÇİZELGELER DİZİNİ

## SAYFA

Çizelge 3.1. Ağır vasıtalar için Avrupa Birliği'nin Euro standartları .....	11
Çizelge 5.1. Protherm marka kül fırını teknik özellikleri .....	30
Çizelge 5.2. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikler .....	31
Çizelge 5.3. Mtops Marka MS300 HS Model karıştırıcı teknik özellikleri.....	32
Çizelge 5.4. Radwag marka AS 220. R2 model tartı teknik özellikleri.....	33
Çizelge 5.5. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı teknik özellikleri.....	36
Çizelge 5.6. Deney motoru teknik özellikleri.....	40
Çizelge 6.1. Katelizörlere ait BET yüzey alanı ölçümleri .....	52



## ŞEKİLLER DİZİNİ

## SAYFA

Şekil 2.1. Dizel egzoz gazı bileşimleri .....	3
Şekil 2.2. Silindir içi sıcaklığın NO oluşum etkisi .....	6
Şekil 3.1. Dizel oksidasyon katalizörü .....	13
Şekil 3.2. Farklı yapılarda Dizel Oksidasyon katalizörleri.....	13
Şekil 3.3. SCR sistem şeması .....	16
Şekil 3.4. HC-SCR sistemi şeması .....	17
Şekil 5.1. Asit ile kordiyerit malzemenin muamele işlemi.....	24
Şekil 5.2. Kordiyerit mazlemelerin kalsine işlemi.....	24
Şekil 5.3. Etüv fırınında kurutulan katalist kimyasal çözeltisi .....	25
Şekil 5.4. Katalistin kül fırınında kalsine etme işlemi.....	26
Şekil 5.5. Öğütülmemiş katalist.....	27
Şekil 5.6. Çözelti hazırlama aşaması .....	28
Şekil 5.7. Daldırma işleminden sonra katalistlerin kurutma işlemi .....	28
Şekil 5.8. Katalistlerin kül fırınında kalsine işlemi .....	29
Şekil 5.9. Üretimi tamamlanmış katalizörler .....	29
Şekil 5.11. Protherm marka PLF 110/6 model sinterleme fırını.....	30
Şekil 5.12. Memmert UNB 500 marka etüv .....	31
Şekil 5.13. Mtops Marka MS300 HS Model manyetik karıştırıcı .....	32
Şekil 5.14. Radwag marka AS 220. R2 model hassas terazi .....	33
Şekil 5.15. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı.....	35
Şekil 5.16. BET analiz cihazı .....	37
Şekil 5.17. XRD analiz cihazı .....	37
Şekil 5.18. Deney düzeneği .....	38
Şekil 5.19. Güç yükleme ünitesi .....	39
Şekil 5.20. Continental UniNOX marka NO <sub>x</sub> Sensörü .....	41
Şekil 5.21. Arduino MEGA 2560 marka yazılım kartı.....	41
Şekil 5.22. İndirgeyici püskürtme pompa ve enjektörü .....	42

Şekil 6.1.	Kordiyerit malzeme SEM tarama görüntüleri.....	44
Şekil 6.2.	Ag/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüleri .....	45
Şekil 6.3.	Ag/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait EDS grafiği ve element oranları .....	46
Şekil 6.4.	Ag-P/ TiO <sub>2</sub> katalistine ait SEM görüntüsü.....	47
Şekil 6.5.	Ag-P/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları.....	48
Şekil 6.6.	Ag-P-Sn(%1)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüsü .....	49
Şekil 6.7.	Ag-P-Sn(%1)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları .....	50
Şekil 6.8.	Ag-P-Sn(%2)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüsü .....	51
Şekil 6.9.	Ag-P-Sn(%2)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları .....	52
Şekil 6.12.	Ag/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği .....	53
Şekil 6.13.	Ag-P/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği.....	53
Şekil 6.14.	Ag-P-Sn(%1)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği .....	54
Şekil 6.15.	Ag-P-Sn(%2)/ TiO <sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği.....	54
Şekil 6.17.	1kW yük altında ve 30000 h <sup>-1</sup> alan hızında NO <sub>x</sub> dönüşüm oranı .....	55
Şekil 6.18.	3kW yük altında ve 30000 h <sup>-1</sup> alan hızında NO <sub>x</sub> dönüşüm oranı .....	56
Şekil 6.19.	5kW yük altında ve 30000 h <sup>-1</sup> alan hızında NO <sub>x</sub> dönüşüm oranı.....	56

## KISALTMALAR ve SİMGELER

SCR	:	Seçici Katalik İndirgeme
HC	:	Hidrokarbon
NO <sub>x</sub>	:	Azot Oksitleri
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
BET	:	Branauer – Emmet – Teller
XRD	:	X-Işını Difraktometresi
PM	:	Partikül Madde
DPF	:	Dizel Partikül Filtresi
DOC	:	Dizel Oksidasyon Katalist
SO <sub>x</sub>	:	Sülfür Oksitleri
CO <sub>2</sub>	:	Karbondioksit
CO	:	Karbon Monoksit
NO	:	Azot Monoksit
NO <sub>2</sub>	:	Azot Dioksit
NO <sub>3</sub>	:	Nitrat
OH	:	Hidroksit
HO <sub>2</sub>	:	Hidroperoksit
SO <sub>4</sub>	:	Sülfat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	Alüminyum Oksit
AgNO <sub>3</sub>	:	Gümüş Nitrat
TiO <sub>2</sub>	:	Titanyum Dioksit
(C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	:	Oksalik Asit
NH <sub>3</sub>	:	Amonyum Nitrat
P	:	Fosfor
Sn	:	Kalay



## 1. GİRİŞ

Endüstrinin gelişmesine paralel olarak mineral (fosil) yakıt kullanımı da artarak kullanılmaya başlanmıştır. Mineral yakıtların yaygınlaşması ile çeşitliliği de artarak farklı tip sistemlerde kullanımı gerçekleştirilmiştir.

Kullanım alanlarına göre farklı tipte sistemler tasarlanmış olup enerji üretimi için kullanılmaya devam etmektedir. Özellikle endüstriyel alanda dizel yakıt sistemleri çeşitli avantajları ile daha ön plana çıkmıştır.

Motorin yakıt kullanılan dizel motorlara bakıldığında çok fazla azot oksit emisyonu yaymasına rağmen yüksek güç üretiminin yanında daha az yakıt tüketimi ve görece sessiz çalışması sebebi ile çok fazla tercih edilmektedir (Dobrzyńska, 2020).

Dizel motorlara olan ilgi, yüksek verimleri, daha iyi yakıt ekonomisi ve düşük emisyonları nedeniyle her yıl artmaktadır. Böylece dünyada dizel yakıtı olan talep her yıl artmaktadır (Çelik, 2016).

Motorin yakıtlı dizel motorların diğer sistemlere göre daha verimli, dayanıklı, güvenilir ve ekonomik olması nedeniyle ağır iş makineleri pazarında daha tercih edilebilir bir duruma gelmiştir. Geniş bir kullanımı alanı olan dizel motorların tüm avantajlarının yanı sıra atmosferdeki egzoz emisyonunu artırarak çevreye ciddi zarar verebilmektedir (Reşitoğlu, 2015).

Çevre kirliliğine etki eden emisyonlar incelendiğinde, insan sağlığı ve çevre için en çok sorun teşkil eden emisyonun azot oksitler ( $NO_x$ ) olduğu bilinmektedir (Gholami, 2020). Motorin yakıtının yanması sonucu oluşan bu  $NO_x$  emisyonunun çok ciddi zararlara sebep olduğu bilinmektedir (Balmes, 2014).

Dizel motorlarda “Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC)”, “Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)” ve “Dizel Partikül Filtreleme (DPF)” sistemleri kullanılabilir. DOC sistemi HC ve CO emisyonlarını, SCR sistemi  $NO_x$  emisyonlarını, DPF sistemi ise partikül emisyonlarını azaltmak için tasarlanmış filtreleme ve indirgeme sistemlerdir.

Son dönemde bu zararların önüne geçilmesi için yapılan çalışmalar artmaya başlamıştır (Schweitzer ve Valenzuela, 2004). Bu çalışmalar özellikle 2000'li yıllardan sonra giderek hız kazanmaya başlamıştır. Çalışmalardaki ana amaç emisyonu olabildiğince en az seviyeye çekmek olmuştur. Emisyonları azaltmak için kullanılan yeni sistemlerden bir tanesi ise üre-SCR (Seçici Katalitik İndirgeme)'dir. Bu sistemde su bazlı üre çözeltilisinin (Adblue) egzoz gazı akımına püskürtülerek  $NO_x$  emisyonunun amonyağa dönüşmesi sağlanır. Ağır hizmet taşıtlarından, özellikle kamyonlardan kaynaklanan  $NO_x$  emisyonlarını azaltılması amaçlanmıştır (Koebel, 2000).

Düşük sıcaklıklarda da 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 (etanol, aseton, propanol vb.) düşük sıcaklıklarda indirgeyici olarak kullanılması için avantaj sağlayabileceği gözlemlenmiştir.

## 2. DİZEL MOTOR VE GAZ EMİSYONLARI

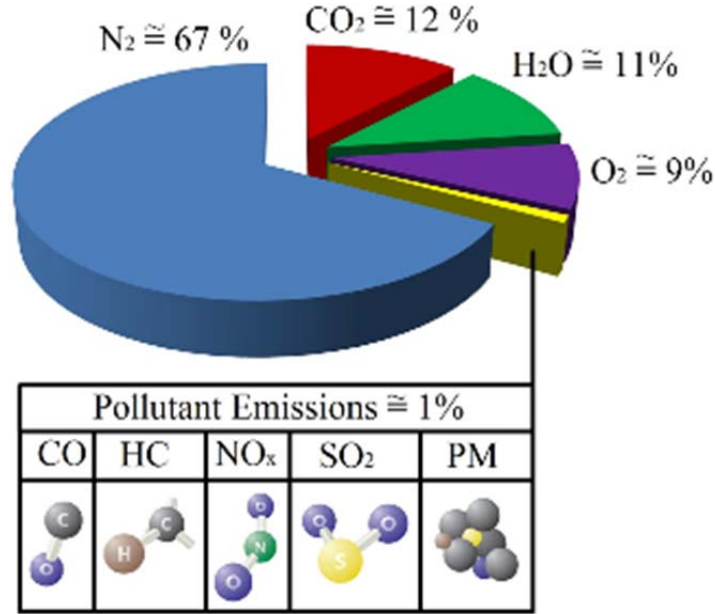
### 2.1. Dizel İçten Yanmalı Motorlar

Dizel motor içten yanmalı bir motor tipi olup yüksek basınç ve sıcaklıkta sıkıştırılan hava üzerine yakıt püskürtülmesi sonucu yakıtın alev alması ve patlaması prensibiyle çalışan motor şeklindedir.

Yakıt, ideal bir yanma işlemi sırasında yalnızca karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ) ve su buharı ( $\text{H}_2\text{O}$ ) üretecek olan bir hidrokarbon karışımıdır. Dizel egzoz gazları esas olarak  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ve motorda kalan havanın kullanılmayan kısmından oluşmaktadır.

#### 2.1.1. Dizel Motorlarda Kullanılan Yakıt Cinsleri

Dizel içten yanmalı motorlarda motorin/ mazot, biyodizel, metanol, etanol vb. yakıtlar kullanılabilir. En çok tercih edilen motorin olmakla beraber diğer yaygın kullanılan yakıt türü biyodizel yakıtlardır.



Şekil 2.1. Dizel egzoz gazı bileşimleri (Reşitoğlu, 2015)

## 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 ve motorun yanma odalarında yalnızca CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O üretilmesi gerekmektedir (Prasad ve Bella, 2010).

Ancak hava-yakıt oranı, tutuşma zamanlaması, yanma odasındaki türbülans, yanma şekli, hava-yakıt konsantrasyonu, yanma sıcaklığı vb. nedenlerden dolayı yanma sırasında bir takım zararlı ürünler ortaya çıkmaktadır.

Dizel motor egzoz gazında Şekil 2.1. de gösterilen CO, HC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, PM emisyonlarına rastlanmaktadır. Bu başlık altında dizel motolarda emisyon oluşumları incelenecektir.

### 2.2.1. NO<sub>x</sub> Emisyonları ve Oluşum Mekanizmaları

Dizel motor egzoz gazlarında NO<sub>x</sub> emisyonları incelendiğinde NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NO ve buna benzer şekilde kimyasal bileşik oluşumlarının gerçekleştiği görülür. Bunlardan en çok çevreye ve insana zararı olanlar NO<sub>x</sub> ve NO emisyonlarıdır. NO<sub>x</sub> emisyonlarının sera etkisinin en büyük nedenlerinden biri oldukları bilinmektedir (Zheng, 2013).

#### 2.2.1.1. Azot Oksitler (NO<sub>x</sub>)

Dizel motorlarda, yakıtın ateşlenmesi için yüksek miktarda sıkıştırılmış sıcak hava kullanılır. Yakıt hava karışımı üzerine püskürtülerek parlama gerçekleşir ve ısı açığa çıkar. Normal şartlarda yanma sırasında havanın içinde bulunan azot oksijen ile reaksiyona girmeden doğrudan dışarı verilmektedir. Ancak yanma sırasında sıcaklık yükselişi meydana gelmektedir. Meydana gelen 1.600 °C'den yüksek sıcaklıklarda, azot ve oksijenin reaksiyona girmesiyle NO<sub>x</sub> emisyonları oluşur. Dolayısıyla NO<sub>x</sub> oluşumunun en büyük etkisinin yanmadaki oksijen sıcaklığı ve konsantrasyonu olduğunu söylemek doğru olacaktır (Reşitoğlu, 2015).

Üretilen NO<sub>x</sub> miktarını, silindir içerisindeki en yüksek sıcaklık, oksijen konsantrasyonları ve işlem süresi etkilemektedir. Üretilen NO<sub>x</sub> büyük oranda yanmanın erken aşamalarında oluşmaktadır. Bu aşama yanma sıcaklığının en yüksek olduğu zamandır. Yanma sıcaklığının artırılması, her 100 °C'lik artış için NO<sub>x</sub> miktarını üç katına kadar artabilmektedir (Y. Lee, 2013; Robert Bosch GmbH., 2005).

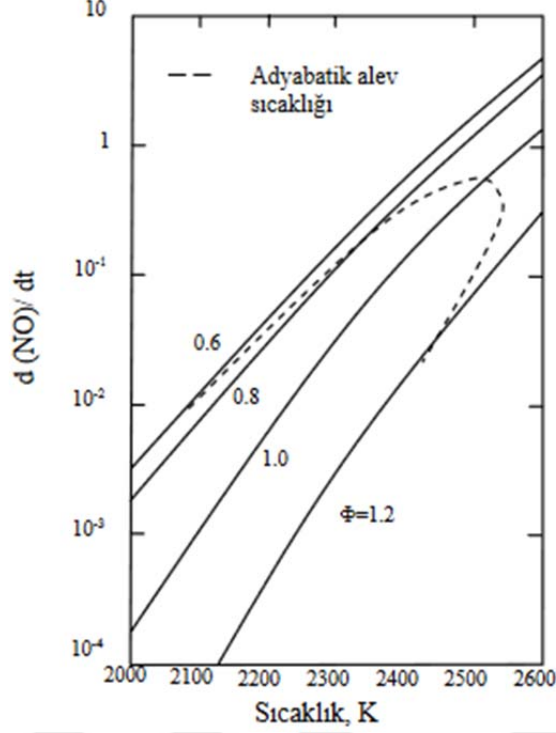
NO renksiz ve kokusuz bir gazdır, NO<sub>2</sub> ise keskin kokulu kırmızıya yakın kahverengi bir gazdır (Chong, 2010; Hoekman, 2012)

Dizel motorlardan kaynaklı emisyonların sebep olduğu ozon oluşumu ve asit yağmurları çevre ve insan sağlığını büyük oranda etkilemektedir (Grewe, 2012).

#### 2.2.1.1.1. Isıl veya Zeldovich NO<sub>x</sub> Oluşum Mekanizması

Silindir içerisinde üretilen en yüksek NO<sub>x</sub> emisyonları sıcaklığın 1800 °C üzerine çıktığında başlar ve sıcaklık artışı ile doğru orantılı olarak Şekil 2.2. deki gibi artar. NO<sub>x</sub> Zeldovich mekanizmasıyla tahmin edilir. Sıcaklık, Isıl veya Zeldovich mekanizmalarında kimyasal reaksiyonlar için çok önemlidir (Tat, 2003).





Şekil 2.2. Silindir içi sıcaklığın NO oluşum etkisi (Heywood, 1988)

#### 2.2.1.1.2. Ani NO<sub>x</sub> Oluşumu

Yakıt oranının fazla olduğu zengin karışımlarda aniden gerçekleşen tepkimedir. NO emisyonu alev bölgesinde çok hızlı şekilde NO<sub>2</sub> emisyonuna dönüşebilmektedir.



### 2.2.1.1.3. Yakıttan Kaynaklı NO<sub>x</sub> Oluşumu

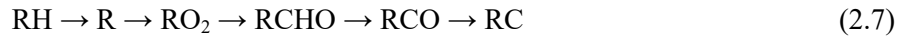
Yakıtların çoğuna bakıldığında içlerinde organik azot bileşenleri bulundukları söylenebilir. Bu azotlu bileşikler NO<sub>x</sub> emisyonlarını oluşturmaya eğilimlidirler. Yakıt içeriğinde NH<sub>3</sub>, NH veya CN, HCN'lerin bulunması sonucunda NO<sub>x</sub> emisyonları oluşabilmektedir (Starkman, 1971).

### 2.2.2. Karbon monoksit (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 (Larbi ve Bessrou, 2009).

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 (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 CO<sub>2</sub>'ye dönüşür. (Van Reeven, 2016)

Dizel motorlar, yüksek hava-yakıt oranına sahip fakir yanmalı motorlardır. Bu sebeple dizel motorlarda CO oluşumu en alt düzeydedir. (Prior, 2005).

#### 2.2.4. Hidrokarbonlar (HC)

Hidrokarbon emisyonları, silindir içerisinde hava yakıt karışımının çok zengin veya çok fakir olması sonucunda eksik yanmanın gerçekleşmesiyle oluşur. 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, 2015).

Ek olarak, silindir duvarlarındaki yağlama yağı, hidrokarbon emisyonlarına sebep olan başka bir kaynaktır. Burada açıklanan HC emisyonları gaz halindeki emisyonlardır; sıvı/katı halde olanlar ise PM (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 (M. Zheng, 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, 1996).

Hidrokarbonlar, güneş ışığı varlığında azot 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 (Al, 2020a; Chang, 2007).

### 2.2.5. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>)

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

Karbondioksit kokusuz ve renksiz bir gazdır. Genelde zararsızdır. CO<sub>2</sub> gazı, Sera Gazlarının ana bileşenlerinden biridir. Dizel motorların faaliyete geçmesiyle dünya genelindeki CO<sub>2</sub> miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Sera gazı miktarındaki artış, dünya sıcaklığını olumsuz yönde etkilemekte ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır (Challen ve Baranescu, 1999; Sitshebo, 2010).

### 2.2.6. Partikül Madde (PM)

Partikül Madde emisyonları egzoz gazında yanma işleminden kaynaklı olarak ortaya çıkan zararlı ürünlerdendir (CIMAC, 2008). 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 (Kittelton, 1998).

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 (Peixe ve ark., 2015).



### 3. EMİSYON KONTROL SİSTEMLERİ

#### 3.1. Dizel Motorlarda Emisyon Kontrol Sistemleri

Gün geçtikçe artan emisyonlar ciddi boyutta bir endişe konusu haline gelmiştir. Birçok kurum ve kuruluş, sera gazları ve kirletici emisyonların çevreye ve insan sağlığına verdiği zararın önüne geçmeye 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. de yıllar içerisinde belirlenen Euro standartlarına ilişkin teknik detaylara yer verilmiştir.

Avrupa birliği tarafından kabul gören Euro 6 standartları ülkemize 2016 yılı itibaren uygulanmaya başlanmıştır (Parlak, 2017).

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

	CO (g/kWh)	HC (g/kWh)	NO <sub>x</sub> (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

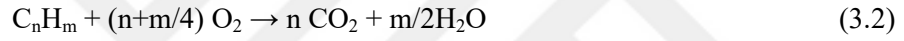
Özellikle son yıllarda şehir içinde artan araç yoğunluğundan kaynaklı olarak havaya egzoz gazı salınımı artış göstermiştir. Bu da bilim insanlarını zararlı gazların ve etkilerinin azaltılması yönünde bazı çalışmalar yapmaya itmiştir. Dizel motorlardan havaya salınan zararlı gazların azaltılması ve emisyon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

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

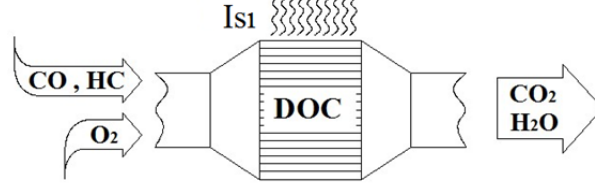
### 3.1.1. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC)

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

DOC'ta gerçekleşen üç ana reaksiyon aşağıdaki gibidir (Mollenhauer ve Tschoeke, 2010).

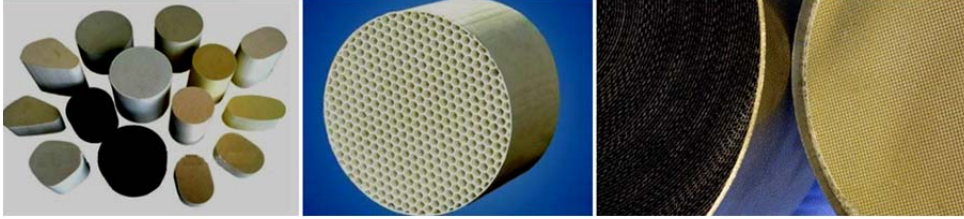


Yukarıda verilen reaksiyonlarda karbonmonoksit (CO) ve hidrokarbon (HC)'ların oksitlenmesiyle CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O'ya ortaya çıkmaktadır. Bu reaksiyonlarda, dizel motorda yanmanın tam olarak gerçekleşmemesi durumunda reaksiyona girmeden kalan oksijen molekülleri kullanılmaktadır. DOC'da gerçekleşen 11 numaralı tepkimede NO'nun oksitlenerek NO<sub>2</sub>'ye dönüşmesiyle NO<sub>2</sub> konsantrasyonu artmaktadır. NO<sub>2</sub> konsantrasyonunun artması DPF'nin pasif rejenerasyonunu ve SCR verimini olumlu yönde etkilemektedir (Gill, 2012). Şekil 3.1. de DOC sisteminin şematiği gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Dizel oksidasyon katalizörü (Anonim, 1)

Dizel oksidasyon katalizörlerinde petek şeklindeki taşıyıcı ana yapılar metalik veya seramik malzemelerdir. Şekil 3.2. de farklı yapılarda DOC katalizörleri gösterilmiştir. Bu taşıyıcı ana yapılar genellikle alümina ( $Al_2O_3$ ), seryum dioksit ( $CeO_2$ ), zirkonyum dioksit ( $ZrO_2$ ) gibi bir oksit karışımdan oluşmaktadır. Bu taşıyıcı ana yapıların üzerine platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) gibi katalitik soy metaller kaplanarak ana malzemeye katalist özelliği kazandırılır.



Şekil 3.2. Farklı yapılarda Dizel Oksidasyon katalizörleri (Anonim, 2)

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

( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) yapısına sahip kordiyerit 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  $400\mu\text{m}$  arasındadır. Filtre duvarlarına partikül maddeler yapışarak %98 oranına kadar etkin bir filtreme yapılabilmektedir (Gill, 2012).

### 3.1.3. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)

Amonyak ( $\text{NH}_3$ ) veya üre ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )'yi veya hidrokarbonların indirgeyici olarak kullanıldığı  $\text{NO}_x$  '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 ve 2004'te üre-SCR sistemine sahip ticari olarak satılan ilk ağır vasıta piyasaya sürüldü (Reşitoğlu, 2015).

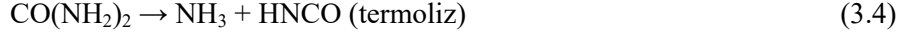
Büyük ve sabit dizel motorlarda kullanılan SCR sistemi, emisyon standartlarının sıkılaştırılması nedeniyle son yıllarda küçük dizel motorlarda da kullanılmaya başlanmıştır. SCR sistemi, dizel emisyonlarından kaynaklanan zararlı  $\text{NO}_x$  gazlarının  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{N}_2$ 'ye dönüştürülmesini sağlar. SCR sistemi bu dönüşümü yapısındaki katalizör ve sisteme enjekte edilen indirgeyici yardımıyla gerçekleştirir (Reşitoğlu, 2015).

SCR emisyon kontrol yöntemi dizel motorlu araçlarda %90'ın üzerinde bir verimde çalışabilmektedir (Keskin, 2019).

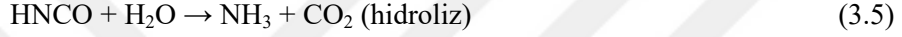
#### 3.1.3.1. Üre SCR ( $\text{NH}_3$ – SCR)

$\text{NH}_3$ -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 bulunmaktadır (Willi, 1996).

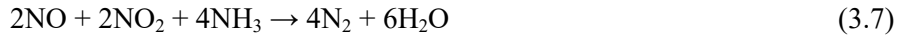
Üre, üre enjeksiyon sisteminden egzoz akışına enjekte edilir. Uygun karıştırmayı sağlamak için enjeksiyon noktası tercihen katalizörden biraz önce olmalıdır. Üre, termoliz ile amonyak ve izosiyanik aside ayrışır.



Bundan sonraki aşama izosiyanik asidin su ile  $\text{NH}_3$  ve  $\text{CO}_2$ 'ye çözülmesidir. Bu aşama ise hidroliz olarak adlandırılır;

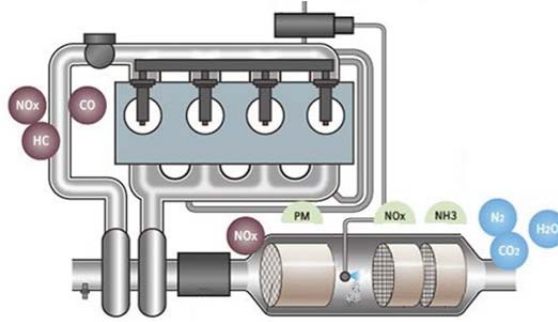


Termoliz ve hidroliz reaksiyonları meydana geldikten sonra üretilen  $\text{NH}_3$  katalizör yüzeyinde, egzoz gazlarındaki  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ve  $\text{O}_2$  ile reaksiyona girecektir.



İndirgemenin sonraki sonuç sadece azot ve sudur. Ne yazık ki, özellikle geçici koşullarda %100  $\text{NO}_x$  emisyon kontrolüne 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  $\text{NO}_x$  reaksiyon hızı düşerken,  $\text{NH}_3$ '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, 2015). SCR sistemi şematik gösterimi Şekil 3.3. teki gibidir.



Şekil 3.3. SCR sistemi şematik gösterimi (Anonim, 3)

### 3.1.3.2. Hidrokarbon SCR (HC - SCR)

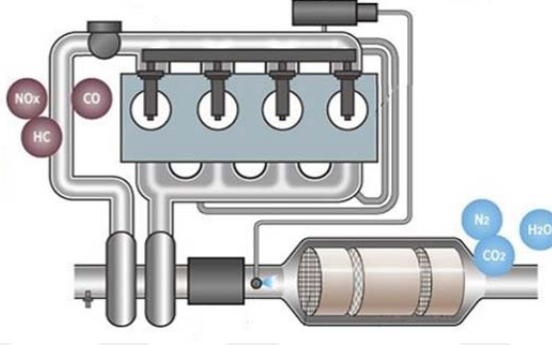
Bu işlemde Şekil 3.4. te belirtildiği gibi SCR katalizörleri dizel motor egzozundaki NO<sub>x</sub> emisyonlarını seçici olarak azaltmak için Adblue yerine HC (ethanol, propanol ve toluen v.s.) indirgeyicilerin kullanıldığı bir prosestir. HC-SCR sisteminde, NO<sub>x</sub> emisyonlarını çeşitli HC indirgeyiciler ve tercih edilen katalizörlerin yardımıyla geniş sıcaklık aralığında NO<sub>x</sub> azaltımı sağlayarak daha basit çözümler sunabilir.

HC-SCR sisteminde, ilk olarak NO, NO<sub>2</sub>'ye okside olur. HC ile NO<sub>2</sub> reaksiyonu sonucu N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O ürünleri oluşur.



Kısmen oksitlenmiş ara ürünlerin yapıları, HC-SCR'de kullanılan indirgeyici türüne göre değişiklik gösterir ve  $\text{NO}_x$  azalması için oldukça farklı etkilere sahiptir (Yu, 2020)

Egzoz gazına hidrojen ( $\text{H}_2$ ) ilavesi, SCR katalizörü üzerindeki reaksiyon kinetiklerine yardımcı olur, bununla birlikte, aynı zamanda çok fazla ara reaksiyon vardır. Genel olarak kabul edilen,  $\text{NO} + \text{O}_2$  reaksiyonunun da  $\text{NO}_3$  gibi yüzey nitrat türlerinin üretimine yol açmasıdır. (Yu, 2020)



Şekil 3.4. HC-SCR sistemi şeması (Anonim, 3)

### 3.1.3.3. HC – SCR Sisteminde Kullanılan Bazı Katalistler

Katalizörler, HC – SCR sistemlerinde katalitik reaksiyonlarda önemli bir rol oynar. SCR sisteminde,  $\text{NO}_x$  '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  $\text{NO}_x$  dönüşüm performansları ve geniş sıcaklık çalışma kabiliyetleri ile bilinmektedir. Ek olarak, iyon değişimli zeolit katalizörleri yüksek  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimliliğine sahiptir ve bu verimlilik indirgeyiciden önemli ölçüde etkilenmez. Fakat iyon zeolit değişimli katalizörler hidrotermal koşullarda kararsızlığa sahiptirler (Al, 2020b; Reşitoğlu ve Keskin, 2018).

HC– SCR sistemi için üzerinde çalışılan bir diğer katalizörde alüminyum ve bakır oksit bazlı katalizörlerdir. Bir çalışmada %16 Cu içerikli katalizör  $Al_2O_3$  ile Cu-ZSM-5 katalizörü arasındaki farklar incelenmiştir. Hidrotermal kararlılık ve düşük sıcaklık koşullarında alüminyum bazlı katalizör diğer katalizörlerden daha iyi performans gösterdiği görülmüştür (Sawatmongkhon, 2019).

#### **3.1.3.4. Katalist Zehirlenmesi**

$NH_3$ -SCR katalizörü, yüksek sıcaklıklardaki buhar (Van Kooten, 2000) ve esas olarak üre çözeltilisinden ve motordaki yağlayıcı yağın çeşitli toksik alkali veya toprak alkali metallere üretilmesinden dolayı katalizör deaktive tepki gösterebilir. Zehirlenme  $NO_x$  dönüşüm performansında düşüşe yol açmaktadır.

#### 4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Bu bölümde dizel motorlarda NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılması üzerine ağırlıklı olarak SCR ve HC-SCR sistemlerinde yapılan emisyon kontrol çalışmaları araştırılmış ve bir kısmına aşağıda yer verilmiştir.

Atmosfere dizel motorların saldığı NO<sub>x</sub> emisyonları için ileride daha katı emisyon standartları uygulanacaktır. Günümüzde emisyon kontrolleri için çeşitli teknikler mevcut olup SCR sistemleri emisyonları azaltmak için en etkili yöntem olarak görölmektedir. (Damma ve ark., 2019). NO<sub>x</sub> emisyonları katalizörler ile reaksiyona girerek H<sub>2</sub>O ve N<sub>2</sub> gibi zararsız emisyonlara dönüştürülebilmektedir. Yaygın olarak kullanılan üre-SCR sistemlerinde katalizörler nispeten yüksek sıcaklık aralıklarına sahiptir (350 °C- 400 °C). Ancak ürenin 11,4 °C'de donması ve görece maliyetli olması nedeni ile dezavantajları bulunmaktadır (Lee ve Choi, 2019). Araştırmacılar bu nedenle düşük sıcaklıklarda yüksek verimli NH<sub>3</sub>-SCR'ler için katalizörler geliştirmekteyken, bazı araştırmacılar karbon monoksit SCR (CO-SCR), hidrojen SCR (H<sub>2</sub>-SCR) ve hidrokarbon SCR (HC-SCR) sistemleri üzerinde çalışmakta ve çalışmalar devam etmektedir (Chong ve ark., 2010; Wang ve ark., 2007).

HC-SCR sistemleri yapılan öncü çalışmalardan beri NO<sub>x</sub> emisyonlarını kontrol etmede umut veren teknoloji olarak kabul görmüşlerdir (Held ve ark., 1990; Iwamoto ve ark., 1991). Mevcut yakıtları doğrudan kullanma ve indirgeyici depolamama avantajları bulunmaktadır. Hidrokarbon SCR sisteminde soy metal, metal oksitler ve zeolitler gibi taşıyıcı malzemeler daha iyi katalitik aktive için gözenek ve yüzey alanı geliştirmek için kullanılmaktadır (Lee ve ark., 2019; Keskin, 2019).

Egzoz gazı sıcaklığı dizel motorlarda çeşitli parametrelere bağlı olarak 180 °C – 350 °C arasında değişmektedir (Lee ve ark., 2021). Bu egzoz gazı sıcaklık aralığında SCR katalizörlerinin yetersiz aktivitesi NO<sub>x</sub> dönüşüm verimliliğini sınırlamaktadır. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda katalizörlerde farklı metal

katkı kullanımını ve katalizörün üretim yöntemleri gibi değişimlerle birlikte daha düşük çalışma sıcaklıklarında performansın yükseltilmesine odaklanmışlardır.

Yoon ve arkadaşları (Yoon vd., 2011) tarafından yapılan çalışmada farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş Ag katalizörünün  $\text{NO}_x$  indirgemesi üzerindeki etkisini araştırdılar. Katalizör kalsinasyon sıcaklığının artması  $\text{NO}_x$  indirgeme performansını da arttırmıştır. 300 °C Ag (2)-800 katalizörü üzerinden %56'lık  $\text{NO}_x$  dönüşümü elde etmişlerdir.

Valanidou ve arkadaşları (Valanidou vd., 2011) tarafından NO'nun etanol ile seçici indirgenmesini araştırmak için 150-400 °C sıcaklık aralığında çeşitli metal oksitleri ( $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) üzerinde Ag içeren katalizörlerle çalıştılar.  $\text{N}_2$  ve  $\text{CO}_2$  verimliliği açısından incelendiğinde en geniş çalışma sıcaklığı aralığı için Ag/ $\text{CeO}_2$ , Ag/ $\text{SiO}_2$ , Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ag/ $\text{MgO}$  ve Ag/ $\text{MgO-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  katalizörleri uygun katalitik performanslar sergilemişlerdir. Tüm katalizörler, %0,1 Ag ile yüklenmiş olup NO dönüşümü,  $\text{N}_2$  ürünü ve  $\text{CO}_2$  seçiciliği için %25 MgO-%25  $\text{CeO}_2$ - %50  $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörünün uygun olduğunu belirlemişlerdir.

Wang ve arkadaşları (Wang vd., 2016) farklı gözenekli silika desteklere sahip paladyum içeren iki farklı katalizörün, NO'nun hidrojen ile katalitik olarak seçici indirgenmesi üzerindeki etkilerini araştırdılar. Pd /  $\text{V}_2\text{O}_5$  /  $\text{TiO}_2$  / SBA-15 katalizörünün daha düşük bir yüzey alanına sahip olmasına rağmen, %95'lik NO dönüşüm oranının, %84'lük Pd/ $\text{V}_2\text{O}_5$ / $\text{TiO}_2$ /MCM-41 katalizöründen daha üstün olduğu sonucuna vardılar.

K. Lee ve Choi (K. Lee & Choi, 2021) yaptıkları çalışmada yüksek  $\text{O}_2$  varlığında  $\text{H}_2$  destekli  $\text{C}_3\text{H}_6$  ile  $\text{NO}_x$ 'in seçici katalitik indirgemesi (SCR) için sıralı bir Ag/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  katalizörü araştırıldılar. Bir arada var olan  $\text{H}_2$  ve  $\text{C}_3\text{H}_6$ 'nın gelişmiş kısmi oksidasyonu ve NO oksidasyonunun  $\text{NO}_2$ 'ye dönüşmesi nedeniyle  $\text{NO}_x$  indirgeme reaksiyonunun aktif sıcaklık aralığını önemli ölçüde düşürdüğü belirlenildi.

Literatürde son zamanlarda çeşitli zehirlenme etkilerine yönelik çalışmalar yapılmaya devam etmektedir. Chen ve ark. NH<sub>3</sub>-SCR sisteminde katalizöre eklenen az miktarda fosfor katalistin fizyokimyasal karakterinde ihmal edilebilir hafif bir farklılığa neden olduğu ancak yükleme miktarının artırılması sonrasında SCR aktivitesini engellediğini belirtilmişlerdir.





## 5. MATERYAL VE YÖNTEM

Kordiyerit malzemenin çeşitli katalist maddeler ile kaplanarak katalizör üretimi aşamalarına bu bölümde yer verilmiştir. Ayrıca özel tasarlanmış deney düzeneğine ilişkin bilgiler yer almakla beraber katalist özelliklerinin tespitinin amacı ile kullanılan test cihazlarına da yer verilmiştir.

### 5.1. Katalizörlerin Hazırlanması

Katalizörlerin üretimi Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Katalistik ana taşıyıcı yapısı olan kordiyerit malzeme ( $2Al_2O_3 - 5SiO_2 - 2MgO$ ) hazır olarak temin edilmiştir. Dört farklı katalizör için 400 cpsi gözeneklere sahip kordiyerit malzemeler kesilmiştir. Bu çalışmada HC-SCR sistemi için kullanılacak Ag/  $TiO_2$  katalizörü emdirme yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Kordiyerit malzemeler yüzey alanını artırmak amacıyla Şekil 5.1. de gösterildiği gibi ön işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem 500 ml saf su ve 250 ml oksalik asitte dört saat bekletilerek yapılmıştır. Sonrasında malzemeler asitten arındırılana kadar saf su ile yıkanmıştır. Asitten arındırılan kordiyerit malzeme 120 °C sıcaklıktaki etüv fırınında üç saat kurutulduktan sonra 550 °C sıcaklıkta üç saat kül fırınında Şekil 5.2. deki gösterildiği gibi kordiyerit malzeme dizilerek kalsine edilmiştir.



Şekil 5.1. Asit ile kordiyerit malzemenin muamele işlemi



Şekil 5.2. Kordiyerit mazlemelerin kalsine işlemi

Kalsinasyon sonrasında kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işleminde kullanılacak her bir kordiyerit için farklı oranlarda malzemeler kullanılarak dört farklı kimyasal çözelti hazırlanmıştır. İlk olarak kaplama işlemini gerçekleştirmek için gümüş esaslı katalist karışımı hazırlanmıştır. Çözelti için 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat ve 48,625 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum dioksit kullanılmıştır. Elde edilen toz karışım 200 ml saf suya eklenerek manyetik karıştırıcıda belli bir sıcaklıkta karışımın içindeki su kaybolana kadar karıştırılmıştır. Sonrasında karışımın içindeki suyu tamamen buharlaştırmak için  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de etüvde üç saat kurutulduktan sonra Şekil 5.3. te gibi katalist kimyasal çözeltisi elde edilmiştir. Sonrasında porselen kaplara koyularak  $550\text{ }^\circ\text{C}$ 'de fırında üç saat kalsine edilmiştir. Kalsinasyon aşamasına ait görüntü Şekil 5.4. te gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Etüv fırınında kurutulan katalist kimyasal çözeltisi

İkinci katalistin üretimi için Gümüş (Ag) ve Fosfat (P) esaslı karışım hazırlanmıştır. 50 gr çözeltisi elde etmek için 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat, 1,856 gr ( $\text{NH}_4$ )( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) amonyum dihidrojen fosfat ve 48,125 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum dioksit kullanılmıştır.

Üçüncü katalistin üretimi için Gümüş (Ag), Fosfat (P) ve Kalay (Sn) esaslı karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözeltiyi elde etmek için 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat, 1,856 gr ( $\text{NH}_4$ )( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) amonyum dihidrojen fosfat, 0,634 gr ( $\text{SnO}_2$ ) kalay

dioksit ve 47,625 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum dioksit hassas terazide tartılarak kullanılmıştır.

Dördüncü katalistin üretimi için ise Gümüş (Ag), Fosfat (P) ve Kalay (Sn) esaslı karışımı hazırlanmıştır. 50 gr çözelti için 2,165 gr ( $\text{AgNO}_3$ ) gümüş nitrat, 1,856 gr ( $\text{NH}_4$ )( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) amonyum dihidrojen fosfat, 1,269 gr ( $\text{SnO}_2$ ) kalay dioksit ve 47,125 gr ( $\text{TiO}_2$ ) titanyum hassas terazide tartılarak kullanılmıştır. Fırından Şekil 5.5. te gösterilen şekilde alınan katalistler havan yardımı ile toz haline getirilmiştir. Bu şekilde katalist malzeme üretimleri tamamlanmıştır. Sonrasında kordiyerit malzemenin kaplamasına geçilmiştir.



Şekil 5.4. Katalistin kül fırınında kalsine etme işlemi



Şekil 5.5. Öğütülmemiş katalist

### 5.2. Kordiyerit Malzemenin Özellikleri ve Daldırma İşlemi

Katalizörleri hazırlamak için Ø103x130 mm boyutlarında inç karede 400 adet gözeneğe sahip kordiyerit malzeme hazır olarak temin edilmiştir. Bu malzeme deney düzeneğinin ölçülerine uygun olarak kesilmiştir aynı zamanda numune olarak SEM, BET ve XRD analizlerinin yapılması için küçük parça numuneleri alınmıştır.

Toz hale getirilmiş katalist karışıma bağlayıcı olarak, karışımın ağırlığının %1'i kadar silisyum dioksit ( $\text{SiO}_2$ ) eklenmiştir. Kordiyerit üzerine kalsitlerin bağlanması kolaylaştırılmıştır. Bu toz karışım 400 ml saf suya eklenerek Şekil 5.6. deki manyetik karıştırıcıda bir saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra daldırma işlemine tabi tutulmuştur.



Şekil 5.6. Çözelti hazırlama aşaması

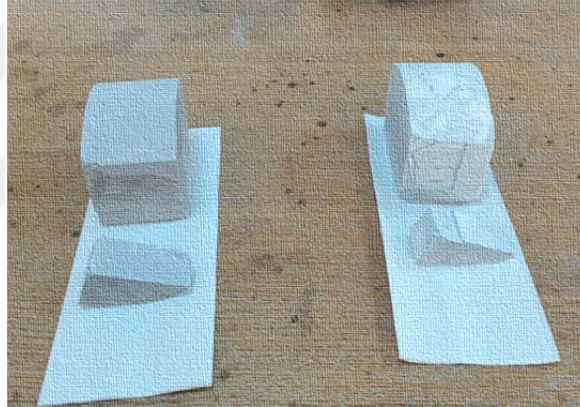


Şekil 5.7. Daldırma işleminden sonra katalistlerin kurutma işlemi

Daldırma işleminden sonra katalist kaplı kordiyerit etüv de 130 °C'de bir saat kurutulduktan sonra ikinci daldırma işlemi yapıldı. Sonrasında bir saat etüvde kurutulan Şekil 5.7. de yer alan katalistler ağırlık ölçümü yapıldıktan sonra 550 °C'de üç saat Şekil 5.8. de gösterildiği gibi kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sonrasında katalizör üretimleri tamamlanarak motor deneylerine hazır hale gelmiştir.



Şekil 5.8. Katalistlerin kül fırınında kalsine işlemi



Şekil 5.9. Üretimi tamamlanmış katalizörler

### 5.3. Katalizör Üretiminde Kullanılan Cihazlar ve Özellikleri

#### 5.3.1. Sinterleme Fırını

Katalistlerin sinterlenmesi için Şekil 5.11. de yer alan Protherm marka PLF 110/6 model kül fırını kullanılmıştır. Teknik özellikleri Çizelge 5.1 de verilmiştir.



Şekil 5.10. Protherm marka PLF 110/6 model sinterleme fırını

Çizelge 5.1. Protherm marka kül fırını teknik özellikleri

Model	PLF 110/6
Maksimum Sıcaklık (°C)	1100
Devamlı Çalışma Sıcaklığı (°C)	1050
Hacim (Litre)	6,3
İç Ölçüler (YxGxD) (cm)	15x21x20
Dış Ölçüler (YxGxD) (cm)	65x55x58
Güç (kW)	2
Faz	1

### 5.3.2. Etüv Fırın

Katalizörlerin kurutulması için Şekil 5.12. te yer alan Memmert Baic Marka UNB 500 Model etüv fırını kullanılmıştır. Teknik özellikleri Çizelge 5.2 de verilmiştir.



Şekil 5.11. Memmert UNB 500 marka etüv

Çizelge 5.2. Memmert UNB 500 marka etüv teknik özellikler

Model	UNB 500
Oda Genişliği (mm)	560
Oda Yüksekliği (mm)	480
Oda Derinliği (mm)	400
Fırın Genişliği (mm)	710
Fırın Yüksekliği (mm)	760
Fırın Derinliği (mm)	550
Hacim (lt)	108
Ağırlık (kg)	50
Güç (kW)	2
Ayar Hassasiyeti (°C)	0,5
Gösterge çözünürlüğü (°C)	0,5
Çalışma Sıcaklığı (°C)	5 - 220

### 5.3.3. Manyetik Karıştırıcı

Katalizörlerin üretiminde kullanılmak üzere solüsyon hazırlamak ve kalsitlerin daldırma işlemi için çözelti hazırlamak adına Şekil 5.13. te yer alan MTOPS MS300 HS marka ve model manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Manyetik karıştırıcının teknik özellikleri Çizelge 5.13 de verilmiştir.



Şekil 5.12. Mtops Marka MS300 HS Model manyetik karıştırıcı

Çizelge 5.3. Mtops Marka MS300 HS Model karıştırıcı teknik özellikleri

Sıcaklık Aralığı (°C)	Maksimum – 380
Sıcaklık Kontrolü	Elektronik Enerji Regülatörü
Isıtıcı Güç	680 W
Karıştırma Hızı (rpm)	100 -1500
Karıştırma Hız Göstergesi	Ayarlanabilir
Karıştırma Kapasitesi (lt)	5 (H <sub>2</sub> O)
Isıtıcı Tabla	Seramik Kaplı Alüminyum
Karıştırıcı Ölçüleri (mm)	200 x 310 x 107
Güç	220 Volt 50/60 Hz
Ağırlık (gr)	2900

### 5.3.4. Hassas Terazi

Kimyasal maddelerin, kordiyerit malzemenin ve kalsitlerin tartılması adına Şekil 5.14. te yer alan Radwag Marka AS 220. R2 Model hassas terazi kullanılmıştır. Hassas teraziye ait teknik özellikleri Çizelge 5.4 de verilmiştir.



Şekil 5.13. Radwag marka AS 220. R2 model hassas terazi

Çizelge 5.4. Radwag marka AS 220. R2 model tartı teknik özellikleri

<b>Teknik Özellikler</b>	
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 ( $\text{AgNO}_3$ )**

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.

**5.4.2. Amonyum Dihidrojen Fosfat ( $\text{NH}_4(\text{H}_2\text{PO}_4)$ )**

Kullanılan Amonyum Dihidrojen Fosfat maddesi 115,03 g/mol molekül ağırlığında olup Sigma-Aldrich markalı üründür.

**5.4.3. Kalay (IV) oksit ( $\text{SnO}_2$ )**

Kalay (IV) oksit maddesi 150,71 g/mol yoğunluğa, 114 °C erime noktasına sahiptir. 150,69 g/mol molekül ağırlığında olup erime noktası 1.630°C ve markası Acros Organics'dir.

**5.4.4. Titanyum Dioksit ( $\text{TiO}_2$ )**

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.

**5.4.5. Etil Alkol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )**

Bu çalışmada indirgeyici olarak Etil Alkol kullanılmıştır. Etil Alkol 1013 hPa'da 78,3 °C kaynama noktasına, 0,790 – 0,793 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa ve -114,5 °C erime noktasına sahiptir. 46,07 g/mol ağırlığındadır.

**5.4.7. Oksalik Asit Dihidrat ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ )**

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/cm<sup>3</sup> yoğunluğunda ve 126,07 g/mol ağırlığında olup Fisher markadır.

## 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. Tezde analiz gerçekleştiren Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) FEI Quanta 650 Field Emission SEM markadır. Analiz Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Cihazın teknik özellikleri Çizelge 5.5. te cihaza ait görüntü ise Şekil 5.15. te verilmiştir.



Şekil 5.14. FEI Quanta 650 Field Emission markalı SEM cihazı

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

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 absorpsiyonu kullanılarak katı veya toz malzemelerin düşük basınçta ve yüksek çözünürlükte gözenek boyutunu, gözenek dağılımını ve yüzey alanı ölçümünü gerçekleştirir. Bu deneylerde kullanılan BET analiz cihazı Çukurova Üniversitesi Merkez Araştırma Laboratuvarlarında bulunan KELVIN Sorptometer 1042 marka model cihazdır. Analiz cihazı Brunauer, Emmet ve teller (BET) yöntemi ile  $77^{\circ}K$ 'de sıvı azot ortamında azot ( $N_2$ ) gaz adsorpsiyon tekniğine dayalı olarak ölçüm yapmaktadır. BET analiz cihazı Şekil 5.16. da gösterilmiştir.

### 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. XRD cihazı görüntüsü Şekil 5.17. deki gibidir.



Şekil 5.15. BET analiz cihazı



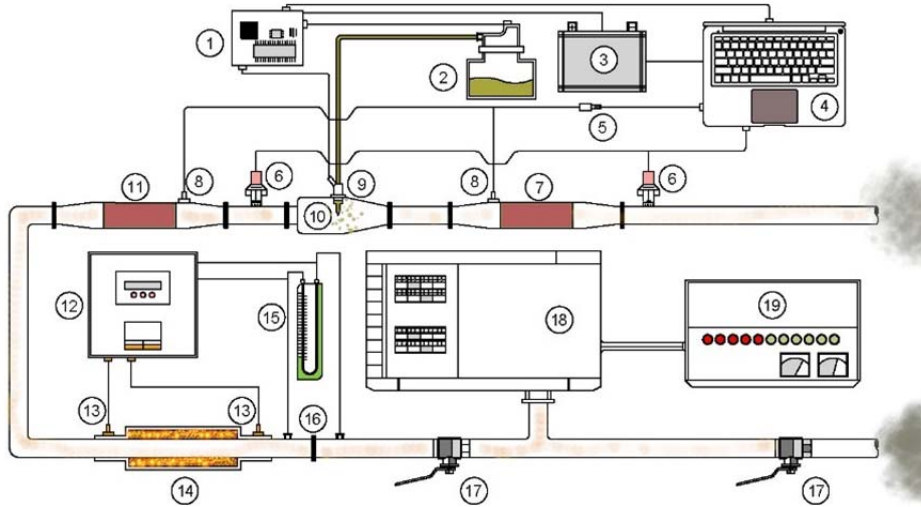
Şekil 5.16. XRD analiz cihazı

### 5.6. Test Ekipmanları ve Deney Düzeneği

Bu bölümde test sırasında kullanılan; deney düzeneği, test motoru, emisyon ölçüm sistemi, başta olmak üzere  $\text{NO}_x$  performans test sisteminin bileşenleri ve test ekipmanları hakkında bilgi verilmektedir. SCR sisteminde  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag-P}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag-P-Sn}(\%1)/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag-P-Sn}(\%2)/\text{TiO}_2$  katalizörlerinin, etil alkol ile birlikte kullanılmasının  $\text{NO}_x$  emisyonuna etkisi araştırılması amacıyla bu deney gerçekleştirilmiştir.

#### 5.6.1. SCR Performans Deney Düzeneği

Deney düzeneği Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında kurulmuştur. Şematik olarak Şekil 5.18. de gösterilmiş olup performans düzeneğine ait genel bileşenlere Çizelge 5.6 içerisinde yer verilmiştir.



Şekil 5.17. Deney düzeneği

Yukarıda şematik görünümü verilen deney düzeneğinin bileşenleri sırasıyla aşağıda verilmiştir.

Çizelge 5.6. Test Ekipmanlarının Teknik Özellikleri

1	SCR Kontrol Ünitesi	11	DOC (Dizel Oksidasyon Katalisti)
2	Etanol Tankı	12	Egzoz Isıtma Sistemi ve Akış Ölçer
3	Güç Kaynağı	13	Termometre
4	Bilgisayar	14	Egzoz Gazı Isıtma Ünitesi
5	Data Arabirim	15	U Manometre
6	Nox Sensörleri	16	Flanş
7	SCR (Seçici Katalitik İndirgeme)	17	Vanalar
8	Sıcaklık Ölçüm Probları	18	Dizel Motor
9	Enjektör	19	Güç Yükleme Ünitesi
10	Enjeksiyon Bölümü		

#### 5.6.2.1. Güç Yükleme Ünitesi

Denyede Çukurova Üniversitesi Laboratuvarında bulunan 10kW yükleme kapasitesine sahip Şekil 5.19. da yer alan güç yükleme ünitesi kullanılmıştır. NO<sub>x</sub> emisyon oranlarının ölçümü 1kW, 3kW ve 5kW olmak üzere farklı yüklerde gerçekleştirilmiştir. Her bir değerde NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları farklılık göstermiştir.



Şekil 5.18. Güç yükleme ünitesi

**5.6.2.2. Deney Motoru**

Bu deneyde SCR katalizörlerinin NO<sub>x</sub> 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 5.7. de verilmiştir.

Çizelge 5.7. 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<sub>x</sub> Sensörü**

NO<sub>x</sub> Sensörü deney sırasında kullanılan ve ölçümlerin alınmasında kullanılan en önemli test ekipmanlarından biridir. NO<sub>x</sub> gaz emisyonları motor gaz ve katalizörlerin özelliklerine bağlı olarak değişmiştir. Test sırasında katalizörlerin NO<sub>x</sub> emisyonuna etkisini görmek için test sisteminde iki adet NO<sub>x</sub> sensörü

kullanılmıştır. Birincisi SCR katalizörünün önüne, ikincisi ise SCR katalizörünün arkasına yerleştirilmiştir.

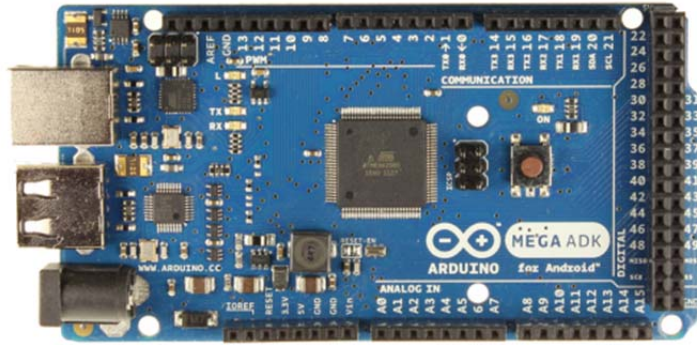
İlk sensör Ethanol püskürtülmeden önceki  $\text{NO}_x$  emisyonunu ölçmek için kullanılmıştır. Katalizörden sonra konulan ikinci sensör ise katalizörlerin  $\text{NO}_x$  emisyonuna etkisini ölçmek için kullanılmıştır. Katalizörlerden önce ve sonra yerleştirilen bu sensörler karşılaştırma yapmak için kullanılmıştır. Deneylede Şekil 5.20. de yer alan Continental UniNOX sensörü kullanılmıştır. Sensörlerden veriler CAN yardımıyla toplanmıştır.



Şekil 5.19. Continental UniNOX marka  $\text{NO}_x$  Sensörü

#### 5.6.2.4. Arduino MEGA 2560

Arduino MEGA 2560 dataların alınması için bilgisayar programı ile entegre bir şekilde kullanılmıştır. Kart görseli Şekil 5.21. de yer almaktadır. Pompa akışı, püskürtme hızı ve örnekleme hızı dataları bu kart sayesinde toplanmıştır



Şekil 5.20. Arduino MEGA 2560 marka yazılım kartı

**5.6.2.5. Pompa ve Enjektör**

İndirgeyici sisteme pompa ve enjektör yardımı ile gönderilmektedir. Enjektörün ne kadar süre püskürtme yapacağı ve püskürtme debisi bilgisayar üzerinden kontrol edilmektedir. Pompa ve enjektörün görüntüsü Şekil 5.22. deki gibidir.



Şekil 5.21. İndirgeyici püskürtme pompa ve enjektörü

## 6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Üretilen dört farklı katalizörün (Ag/ TiO<sub>2</sub> , Ag-P/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> fiziksel ve kimyasal özelliklerine ilişkin SEM tarama görüntüleri, EDS, BET ve XRD analiz sonuçları bu bölümde incelenmiştir. Ayrıca sistemde üretilen katalizörlerin NO<sub>x</sub> emisyon dönüşümlerine olan etkisinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen deney sonuçlarına yer verilmiştir. Analiz sonuçları tartışılarak ileride yapılacak çalışmalara destek olması amaçlanmıştır.

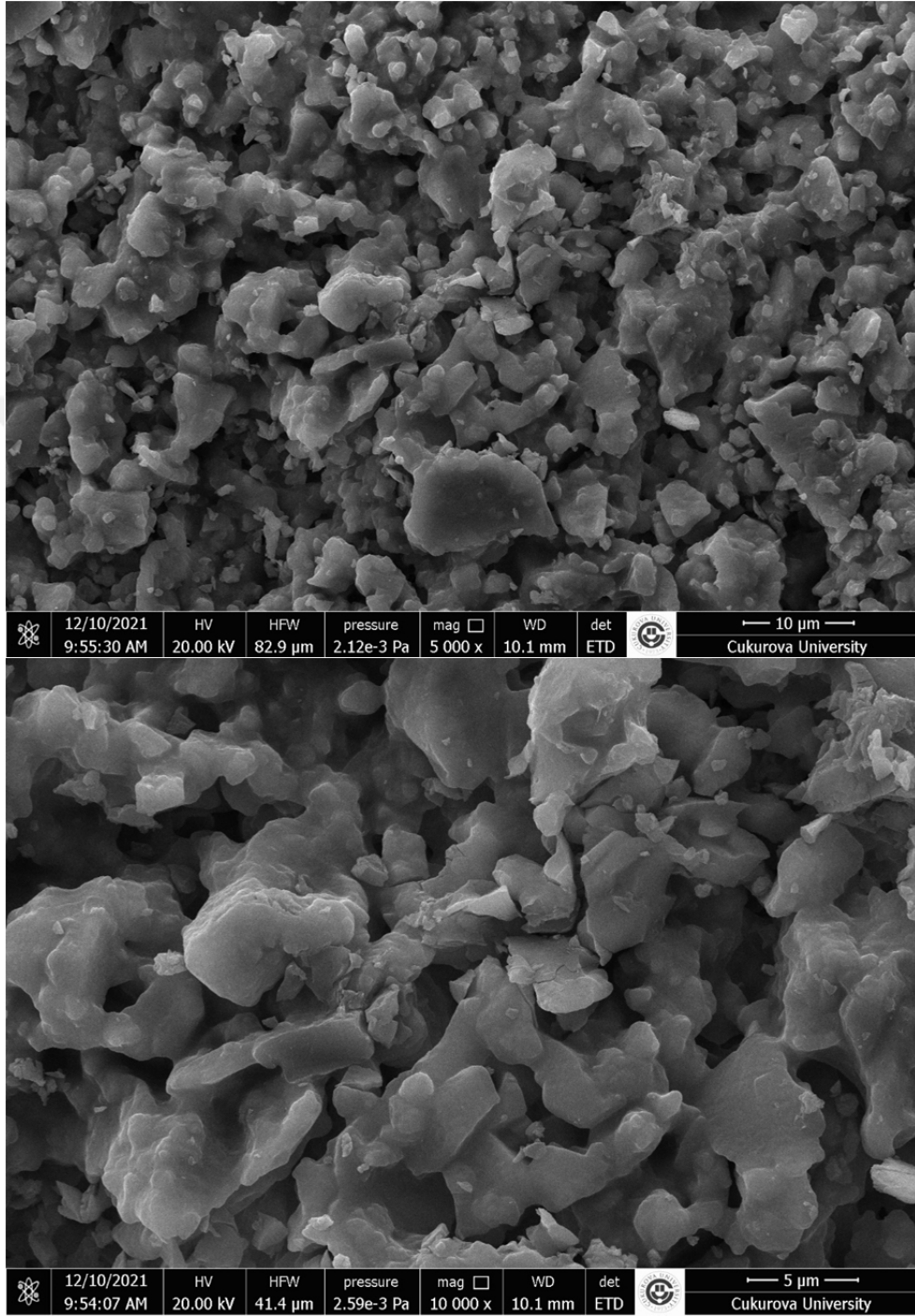
### 6.1. Katalist Karakterizasyonu Analiz Sonuçları

#### 6.1.1. SEM Analizi Sonuçları

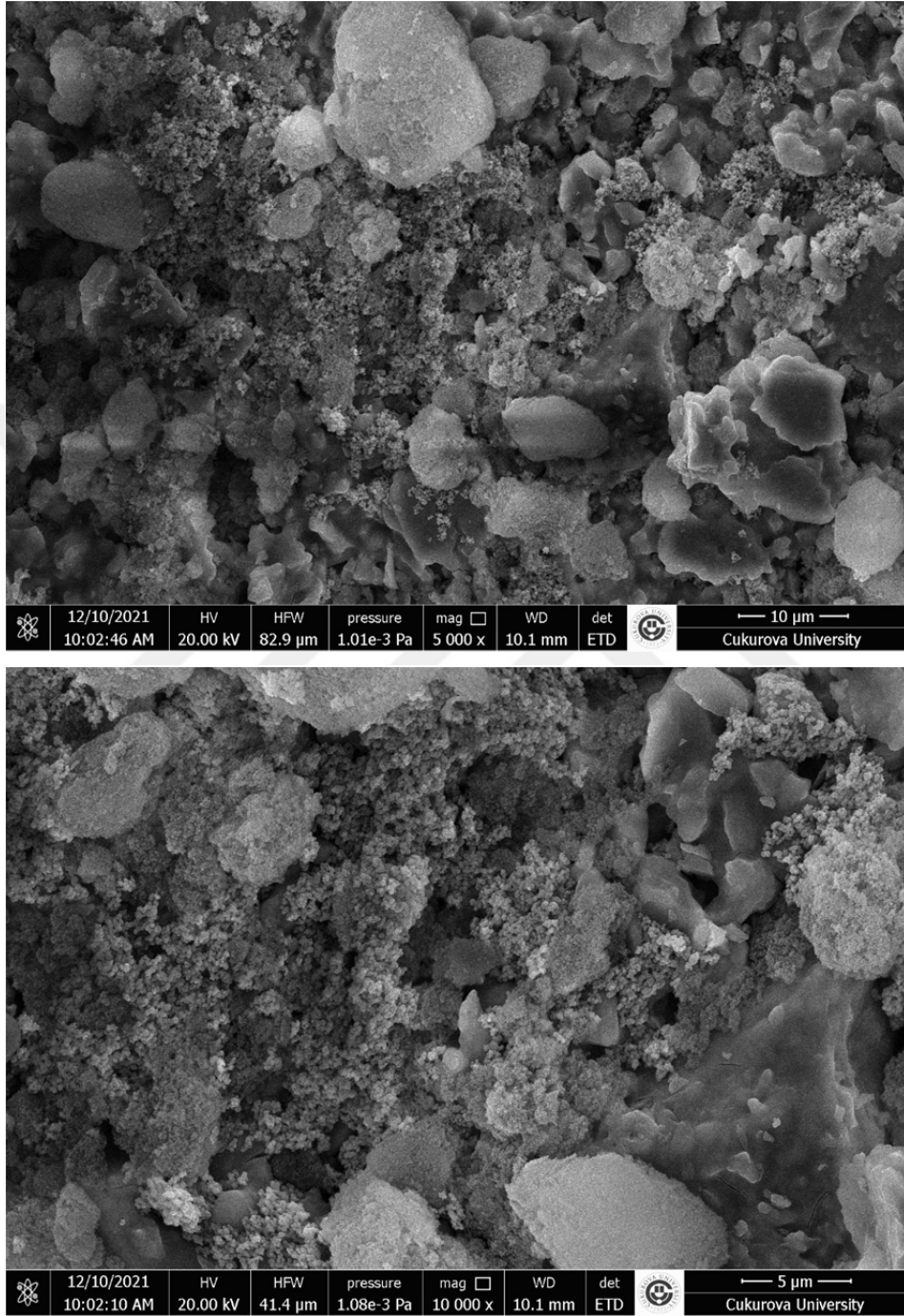
Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile yapılan çalışmalarda kordiyerit ve kaplama sonrasında katalizörlerin görüntülenme imkânı elde edilmiştir. Kordiyerit malzemenin 5.000 ve 10.000 kat büyütülmüş görüntülerinde malzemenin yüzey alanının oldukça geniş yapıda olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kaplama sonrasında yüzey alanının çok daha fazla girintiye ulaştığı ve yüzey alanının arttığı açıkça incelenen katalizör SEM görüntülerine istinaden görülmüştür.

Şekil 6.1. de kordiyerit üzerindeki aynı bölgenin 5 µm ve 10 µm ölçekli görüntülerinde malzemenin gözenekli yapısının mikrometre seviyesinde devam ettiğini gösteriyor.

Katalizörlere ait SEM – EDS analizlerine de yer verilerek kaplama yapılan elementlere ilişkin oranlar elde edilmiştir. Element analizi neticesinde kullanılan elementlerin kordiyerit yüzeyine kaplandığı gözlemlenmiştir.

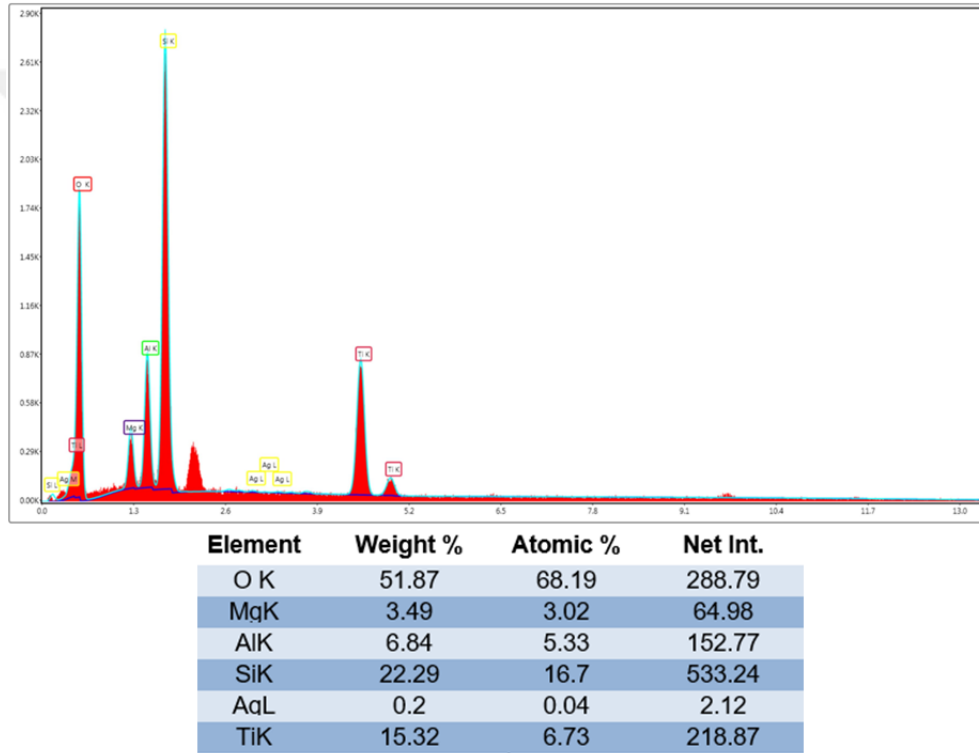


Şekil 6.1. Kordiyerit malzeme SEM tarama görüntüleri

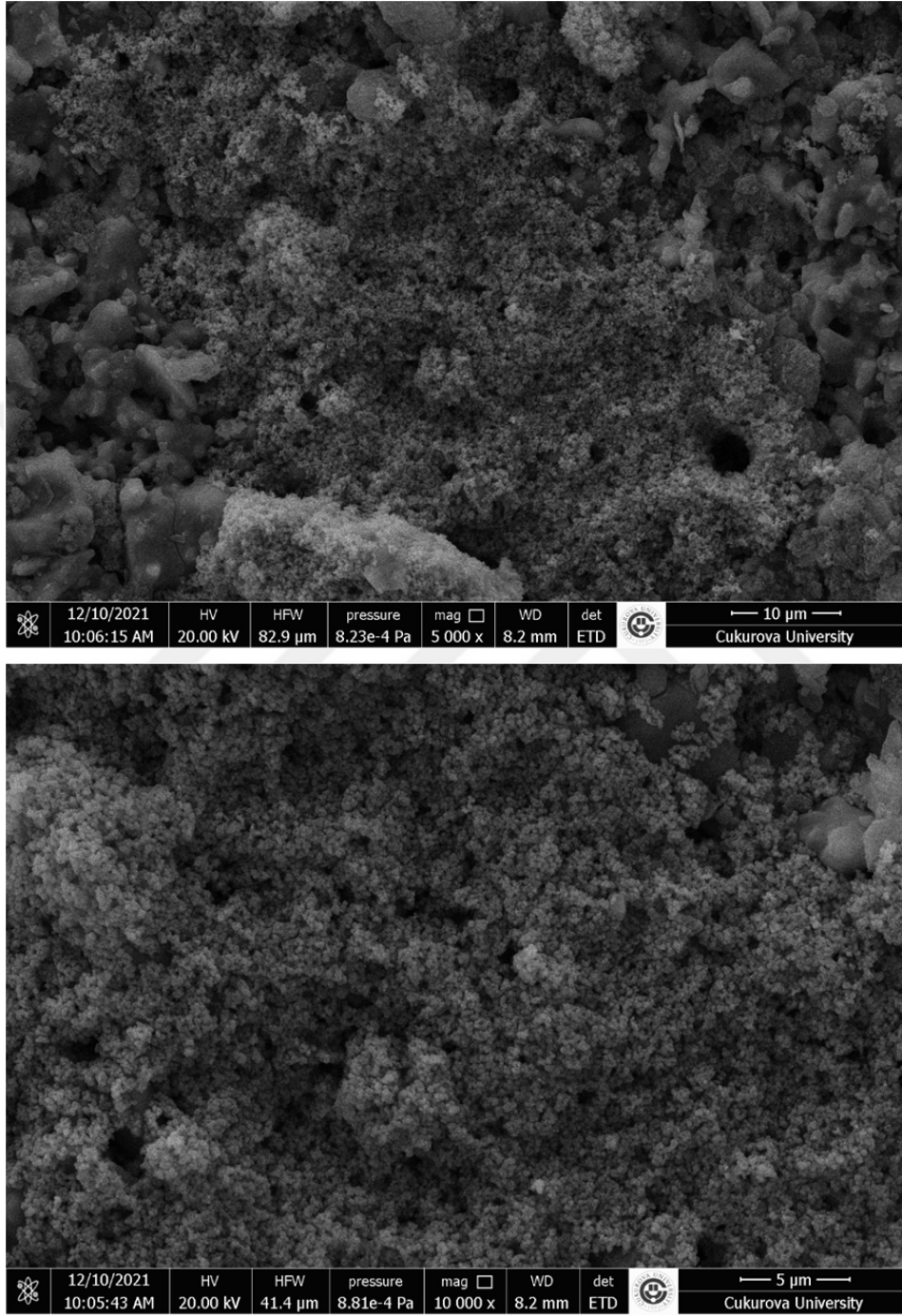
Şekil 6.2. Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüleri

Birinci katalizör olarak üretilen Ag/ TiO<sub>2</sub> kaplanmış Şekil 6.2. de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörün fiziksel yapısının değiştiği gözlemlenmiştir. Katalist yüzey alanının artmış ve gözenekli yapı korunmuştur.

Ayrıca incelenen Şekil 6.3. de yer alan Ag/ TiO<sub>2</sub> EDS analiz grafiğinden kaplamanın kordiyerit üzerine istenilen elementler ile yapıldığı görülmüştür. Elementlerin oransal olarak istenilen fiziksel özelliklere yaklaşmıştır.



Şekil 6.3. Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait EDS grafiği ve element oranları

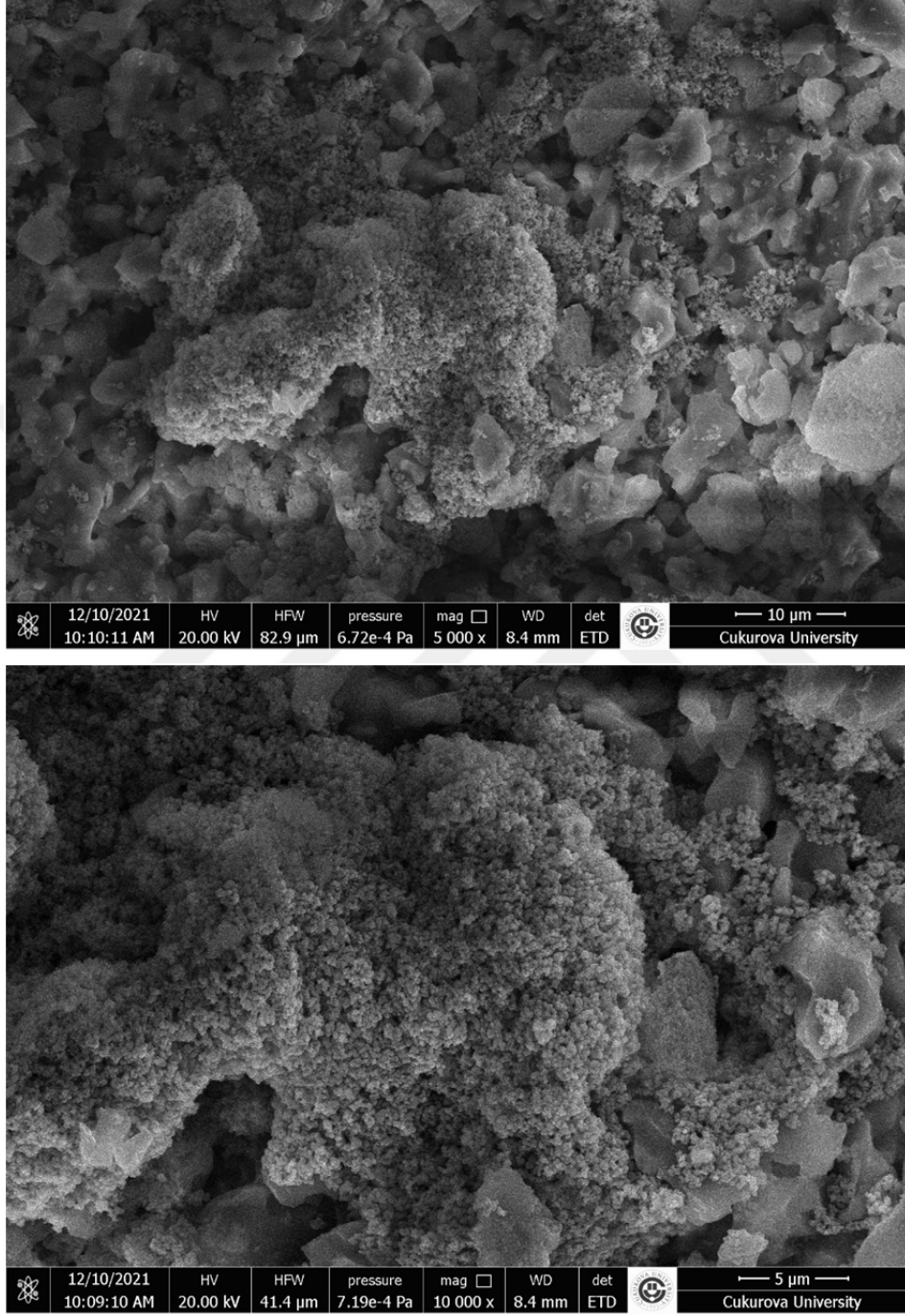
Şekil 6.4. Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalistine ait SEM görüntüsü

İkinci katalizör olarak üretilen Ag-P/ TiO<sub>2</sub> kaplanmış Şekil 6.4. de yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörün fiziksel yapısının değiştiği gözlemlenmiştir. Katalist yüzey alanının artmış ve gözenekli yapı korunmuştur.

Ayrıca incelenen Şekil 6.5. de yer alan Ag/ TiO<sub>2</sub> EDS analizinde kaplamanın kordiyerit üzerine istenilen elementler ile yapıldığı görülmüştür. Elementlerin oransal olarak istenilen fiziksel özelliklere yaklaşmaktadır.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
O K	53.21	68.94	580.9
MaK	3.52	3	121.05
AlK	6.2	4.77	255.65
SiK	20.75	15.31	921.37
P K	4.02	2.69	135.37
AqL	0.14	0.03	2.76
TiK	12.16	5.26	318.99

Şekil 6.5. Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları



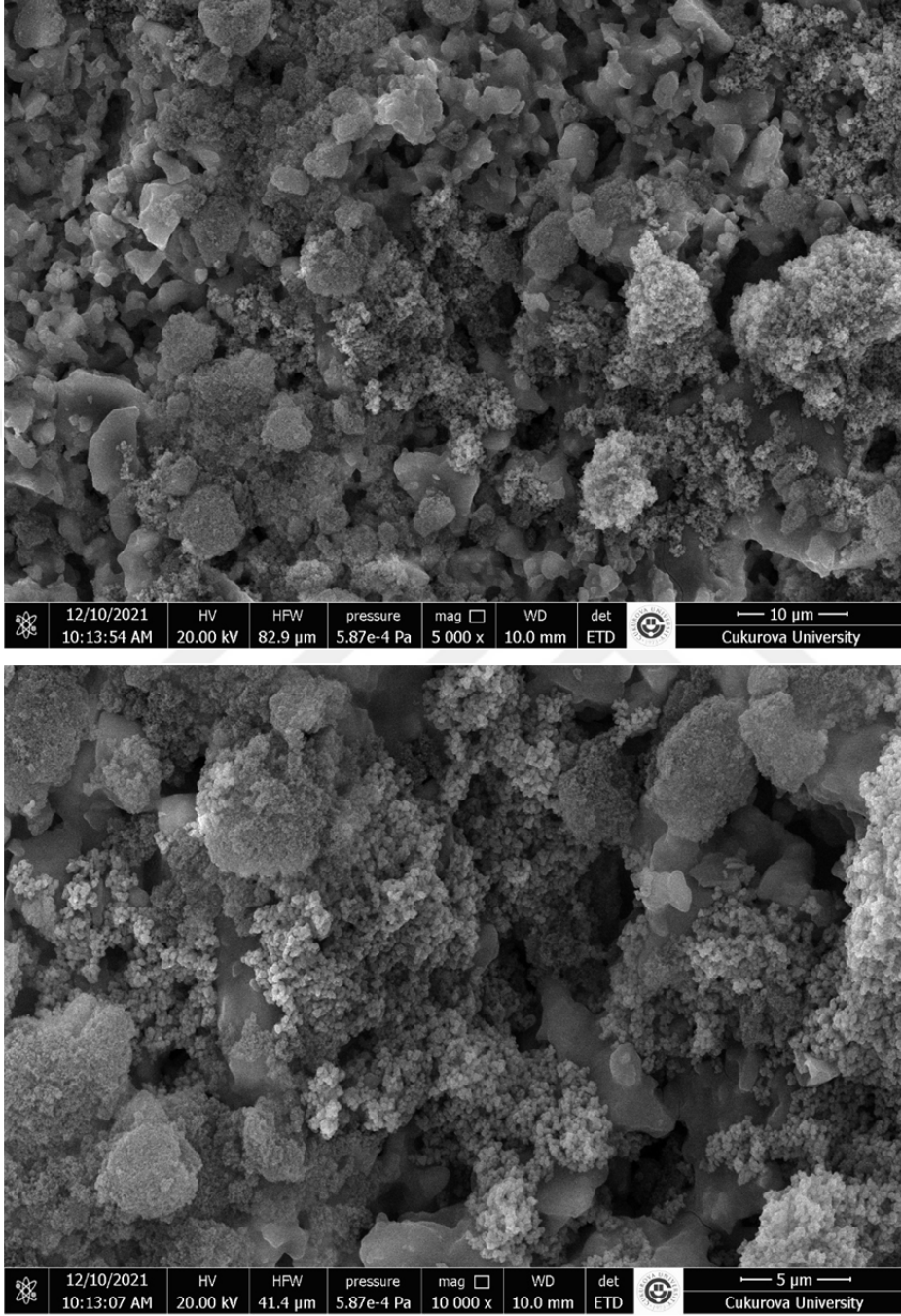
Şekil 6.6. Ag-P-Sn(1)/TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüsü

Üçüncü katalizör olarak üretilen Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub> kaplanmış Şekil 6.6 da yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörün fiziksel yapısının değiştiği gözlemlenmiştir. Katalist yüzey alanının arttığı ve gözenekli yapının korunduğu görülmüştür.

Ayrıca incelenen Şekil 6.7. de yer alan Ag/ TiO<sub>2</sub> EDS analizinde kaplamanın kordiyerit üzerine istenilen elementler ile yapıldığı görülmüştür. Elementlerin oransal olarak istenilen fiziksel özelliklere yaklaşmaktadır.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
O K	50.93	65.38	837.83
MqK	4.88	4.13	231.55
AlK	9.51	7.24	516.09
SiK	26.66	19.5	1473.48
P K	1.52	1.01	60.52
AqL	0.06	0.01	1.37
SnL	0.12	0.02	2.41
TiK	6.3	2.7	209.54

Şekil 6.7. Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları



Şekil 6.8. Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait SEM tarama görüntüsü

Dördüncü katalizör olarak üretilen Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> kaplanmış Şekil 6.8. da yer alan SEM görüntüleri incelendiğinde katalizörün fiziksel yapısının değiştiği ve gözenekli yapının korunarak yüzey alanının arttığı gözlemlenmektedir.

Ayrıca incelenen Şekil 6.9. de yer alan Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> EDS analizinde kaplamanın kordiyerit üzerine istenilen elementler ile yapıldığı görülmüştür. Elementlerin oransal olarak istenilen fiziksel özelliklere yaklaşmaktadır.

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
O K	46.51	61.07	697.6
MaK	4.57	3.95	210.7
AlK	9.96	7.76	519.92
SiK	30.87	23.09	1609.31
P K	2.67	1.81	95.42
AqL	0.1	0.02	2.27
SnL	0.08	0.01	1.47
TiK	5.23	2.29	158.52

Şekil 6.9. Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait element oranları

### 6.1.2. BET Analizi Sonuçları

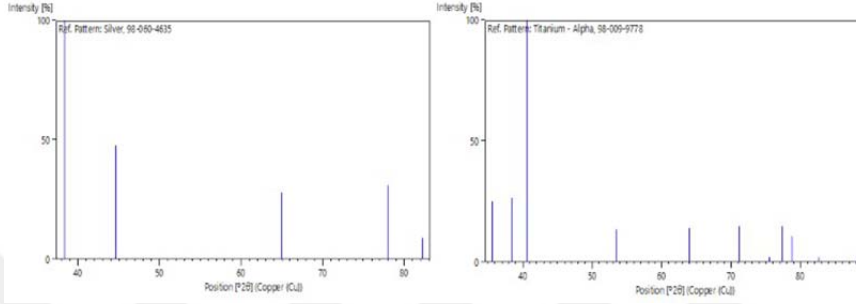
Katalizörlere ait BET yüzey alanları ölçümleri aşağıdaki Çizelge 6.7. de verilmiştir. Kordiyerit malzeme BET yüzey alanı ~0,5 m<sup>2</sup>/g civarındadır. BET analizi sonuçlarına istinaden yüzey alanlarının kayda değer şekilde arttığı görülmüştür. Uygulanan katalizör üretim yöntemi ve seçilen kimyasal malzemelerin gözenekli yapının korunarak BET yüzey alanlarını artırdığı gözlemlenmiştir.

Çizelge 6.6. Katalizörlere ait BET yüzey alanı ölçümleri

Katalizör Numarası	Katalizör	BET Yüzey Alanı	Yüzey Alanı Artış Oranı
1	Ag-TiO <sub>2</sub>	16,2363 m <sup>2</sup> /g	3147,26%
2	Ag-P-TiO <sub>2</sub>	20,3781 m <sup>2</sup> /g	3975,62%
3	Ag-P-Sn(%1)-TiO <sub>2</sub>	21,2229 m <sup>2</sup> /g	4144,58%
4	Ag-P-Sn(%2)-TiO <sub>2</sub>	24,0890 m <sup>2</sup> /g	4717,80%

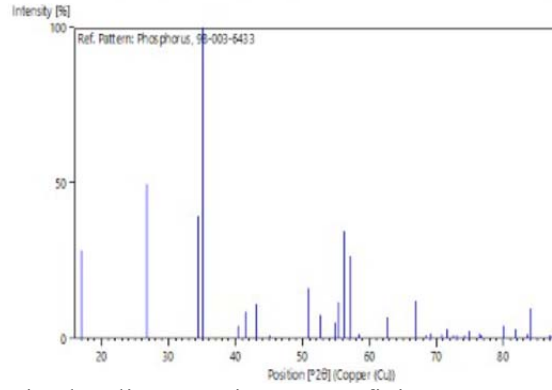
### 6.1.3. XRD Analizi Sonuçları

Katalizör kristal yapıları XRD analizi sonrasında gözlemlenmiştir. Katalizörler için XRD grafikleri ve ölçüm sonuçları bu başlık altında incelenmiştir.



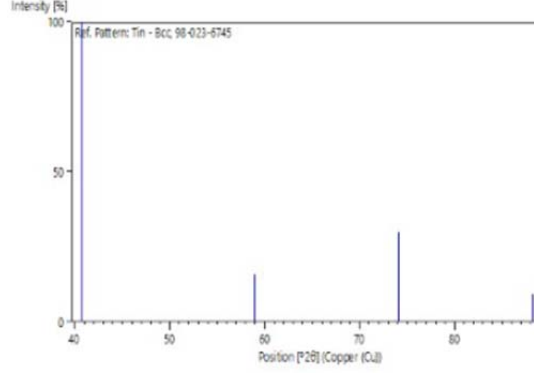
Şekil 6.10. Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.10. de Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen bileşiklerin belirgin şiddetli tepe noktaları XRD analizi yapılan Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizöründe bulunan gümüş oksit (AgO<sub>2</sub>)'nin kübik, TiO<sub>2</sub>'nin ise heksagonal yapıda olduğu gözlemlenmiştir



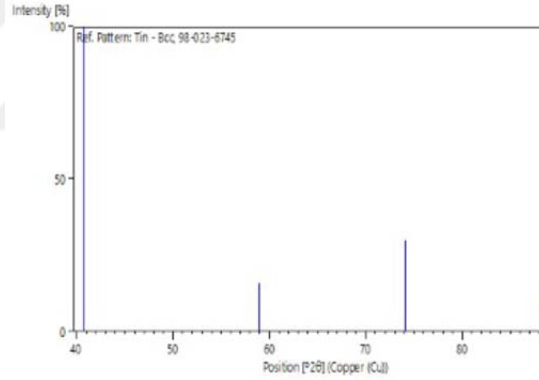
Şekil 6.11. Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.11. te Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait fosfor XRD analiz grafiği yer almakta olup XRD grafiğinde kaplama sonrası Ag ve TiO<sub>2</sub> yapılarının aynen sırayla kalarak kübik, heksagonal fosforun ise ortorombik kristal yapıdadır.



Şekil 6.12. Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği

Şekil 6.12. te Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait fosfor XRD analiz grafiği yer almakta olup XRD grafiğinde kaplama sonrası Ag, TiO<sub>2</sub>, P yapılarının aynen sırayla kalarak kübik, heksagonal ve ortorombik kristal yapıda olduğu Sn'nin ise kübik yapısı bulunmaktadır.

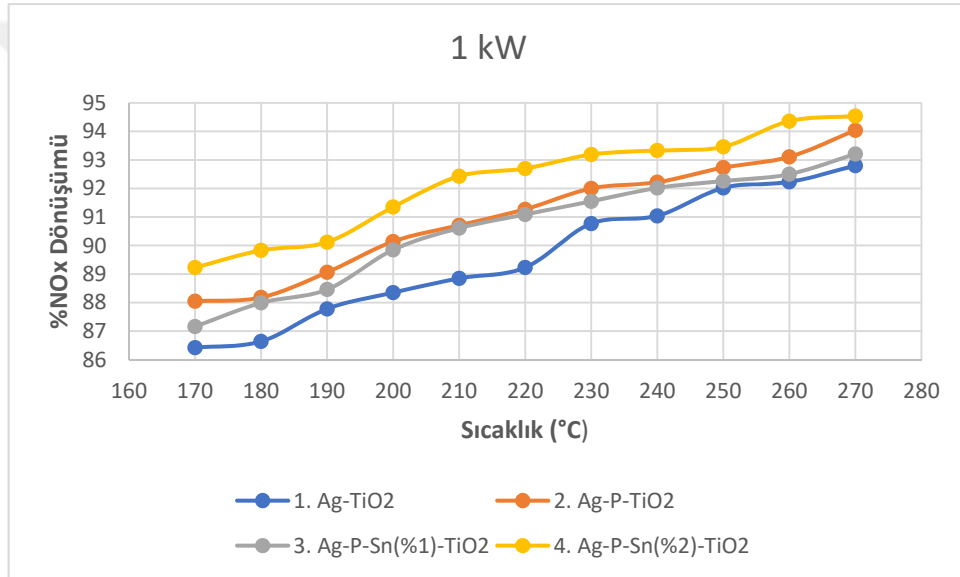


Şekil 6.13. Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait XRD grafiği

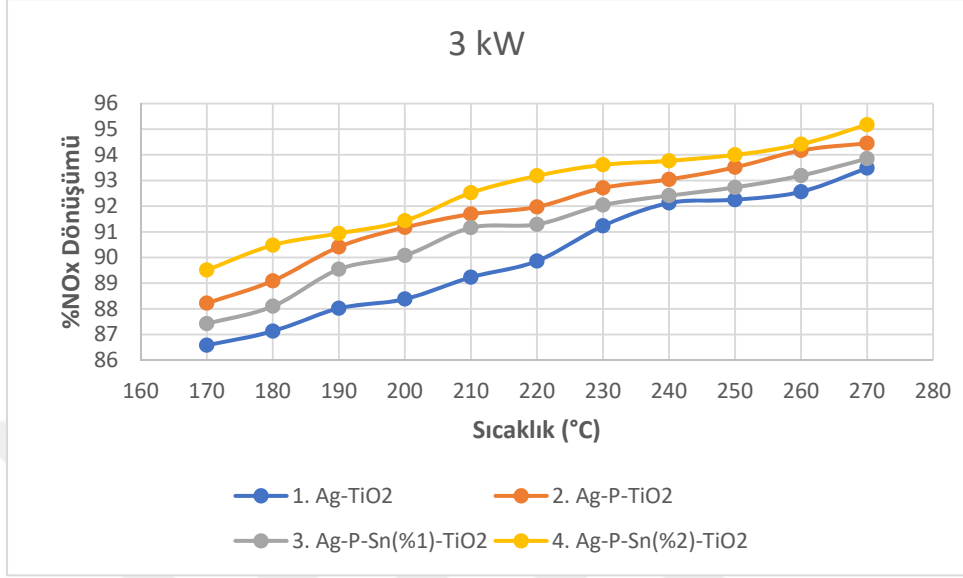
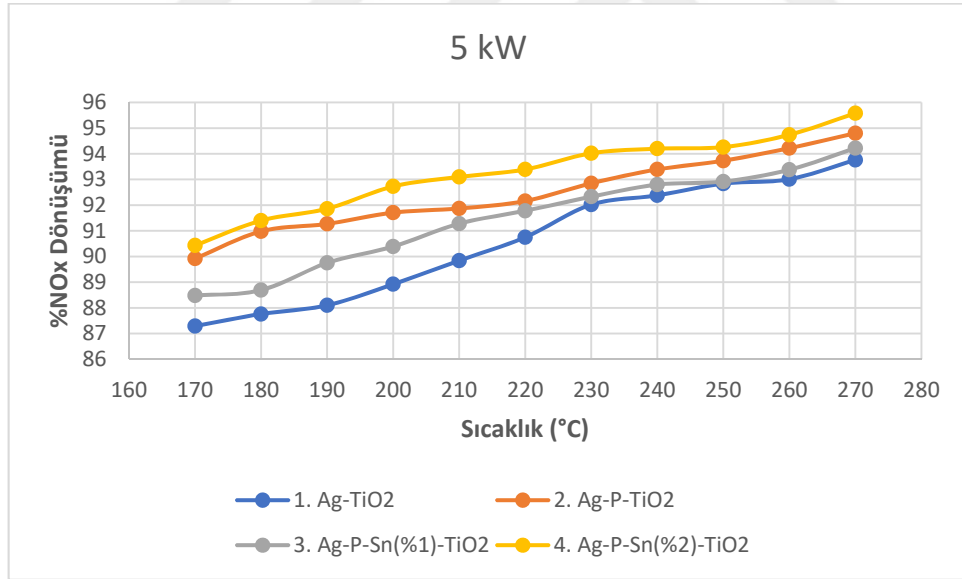
Şekil 6.13. te Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne ait fosfor XRD analiz grafiği yer almakta olup XRD grafiğinde kaplama sonrası Ag, TiO<sub>2</sub>, P yapılarının aynen sırayla kalarak kübik, heksagonal ve ortorombik kristal yapıda olduğu Sn'nin ise kübik yapısı bulunduğu görülmüştür.

### 6.2. Test Sonuçları

Bu bölümde, indirgeyici olarak Etanol karışımları ile Ag/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörleri kullanılarak yapılan emisyon testlerinin sonuçları ve sıcaklık, motor yükü oranlarına göre NO<sub>x</sub> dönüşüm performansına etkisi analiz edilmiştir. Emisyon ölçüm testleri 180 °C ile 270 °C arasında, 30.000 h<sup>-1</sup> alan hızında ve 1000 W- 3000 W- 5000 W motor yüklerinde yapılmıştır.



Şekil 6.14. 1kW yük altında ve 30000 h<sup>-1</sup> alan hızında NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı

Şekil 6.15. 3kW yük altında ve 30000 h<sup>-1</sup> alan hızında NO<sub>x</sub> dönüşüm oranıŞekil 6.16. 5kW yük altında ve 30000 h<sup>-1</sup> alan hızında NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı

**6.2.1. NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> dönüşüm oranları artmıştır. Ag/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub>, Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörlerinin minimum dönüşüm oranları 1kW yük altında, maksimum dönüşüm oranları ise 5kW yük altında ölçülmüştür. Yapılan deneyler neticesinde egzoz gazı sıcaklık artışının NO<sub>x</sub> dönüşüm performansını katalizörler üzerinde pozitif yönde etkilediği gözlemlenmiştir.

**6.2.2. NO<sub>x</sub> Dönüşümüne Motor Yüğü Etkisi**

Motor yükünün artmasıyla dönüşüm oranları daha yüksek seviyelere çıktığı görülmüştür. Sonuç olarak motor yükünün artması ve katalizör içerisinde geçen egzoz gazının artması ile NO<sub>x</sub> dönüşüm performansının yükseldiği anlaşılmıştır.

**6.2.3. Deney Sonuçlarında Minimum Dönüşüm Oranı**

Katalizörlerin tamamında minimum NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları 1 kW yükte, 170 °C sıcaklıkta, 30000 h<sup>-1</sup> gaz saatlik alan hızında ölçülmüştür. NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı en düşük Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizöründe %86,42 oran ile elde edilmiştir.

**6.2.4. Deney Sonuçlarında Maksimum Dönüşüm Oranı**

Katalizörlerin tamamında maksimum NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları 5 kW yükte, 270 °C sıcaklıkta, 30000 h<sup>-1</sup> gaz saatlik alan hızında ölçülmüştür. NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı en yüksek Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizöründe %95,58 oran ile elde edilmiştir.

**6.2.5. P ve Sn'nin NO<sub>x</sub> Dönüşümü Üzerindeki Etkisi**

Elde edilen deney sonuçlarında P ilavesinin gümüş bazlı katalizör NO<sub>x</sub> dönüşümü üzerinde pozitif bir etki yaptığı görülmüştür. P ilavesinin yapıldığı Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörünün Ag/ TiO<sub>2</sub> katalizöründen tüm sıcaklık ve 30000 h<sup>-1</sup> gaz

saatlik alan hızında daha iyi sonuç verdiği gözlemlenmiştir. P ilavesi sonraki katalizörlerde sabit kalmıştır.

Ayrıca %1 Sn ilave edilen Ag-P-Sn(%1)/ TiO<sub>2</sub> katalizörünün Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne göre daha düşük NO<sub>x</sub> dönüşüm oranına sahip olduğu görülmüştür. Sn miktarı %2 oranına çıktığında ise Ag-P-Sn(%2)/ TiO<sub>2</sub> katalizörünün Ag-P/ TiO<sub>2</sub> katalizörüne göre daha yüksek NO<sub>x</sub> dönüşüm oranlarına ulaştığı görülmektedir. Sonuç olarak P ile Sn arasında zehirlenme durumu gözlemlenmiş olup Sn ilavesinin artması ile zehirlenmenin ortadan kalktığı ve katalizör NO<sub>x</sub> dönüşüm oranının yükseldiği görülmüştür.

## 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışma, dizel motor egzozlarından atmosfere sirayet eden canlı sağlığına zararlı emisyon gazlarının etkilerinin azaltılması amacı ile gerçekleştirilmiştir.

Tez çalışmasında gümüş esaslı katalizör üretimi ve katalizörlerin farklı fiziksel özelliklerde  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranları incelenmiştir.

BET analiz sonuçlarına göre kaplama ile yüzey alanlarının kayda değer şekilde yüksek oranlarda arttığı görülmüştür. SEM tarama görüntüleri ve element oranları incelendiği kordiyerit malzeme üzerine kaplama işleminin başarılı şekilde gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca XRD sonuçlarında, SEM analiz sonuçlarını doğrular nitelikte katalizör yüzeyi üzerinde olduğu düşünülen Ag, P, Sn ve  $\text{TiO}_2$  ile ilgili XRD piklerine rastlanarak etkin bir şekilde dağıldığı gözlemlenmiştir.

Test sonrasında katalizörlerinin minimum dönüşüm oranlarının egzoz gazı sıcaklığının artması neticesinde  $\text{NO}_x$  dönüşümü için pozitif yönde etkisi gözlemlenmiştir.

Gümüş bazlı katalizöre P ilavesinin  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranını arttırarak emisyon indirgeme etkisini arttırdığı görülmüştür. Ayrıca Ag-P/  $\text{TiO}_2$  katalizörüne farklı oranlarda eklenen Sn'nin  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranını etkilediği anlaşılmıştır. Düşük miktarda (%1) Sn'nin P ile zehirlendiği ve zehirlenmenin daha yüksek Sn oranında ortadan kalkarak Ag-P-Sn(%2)/  $\text{TiO}_2$  katalizörünün en iyi  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranı performansını gösterdiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak gümüş esaslı katalizörlere Sn ilavesinin P'nin olumsuz etkilerini kaldırdığı ve katalizör verimini artırdığı tespit edilmiştir. Sn ilavesinin Ag/  $\text{TiO}_2$  katalizöründe verimliliği arttırdığı kanıtlanmıştır.

Bu tez sonrası gerçekleştirilecek çalışmalarda katalizör içerisinde bulunan katalist oranlarının değiştirilerek daha farklı  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranları elde edilebilir. Katalizörün üretim prosesi değiştirilerek katalizörlerin fiziksel özelliklerine etkileri ve bu etkilerin  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranları üzerindeki sonucu incelenebilir.

Katalizörlerin daha yüksek sıcaklık veya daha düşük sıcaklıklarda ve uzun çalışma aralığında NO<sub>x</sub> dönüşüm verimliliği ve katalizör üzerindeki etkisi deneysel olarak araştırılabilir.



## KAYNAKLAR

- Al Cheikh Mohamad Ahmad, M., Keskin, A., Özarslan, H., & Keskin, Z. (2020a). *Properties of ethyl alcohol-water mixtures as a reductant in a SCR system at low exhaust gas temperatures*. Doi: 10.1080/15567036.2020.1733142
- Al Cheikh Mohamad Ahmad, M., Keskin, A., Özarslan, H., & Keskin, Z. (2020b). *Properties of ethyl alcohol-water mixtures as a reductant in a SCR system at low exhaust gas temperatures*. Doi: 10.1080/15567036.2020.1733142
- Anonim 1. <https://www.nettinc.com/information/emissions-faq/what-is-a-diesel-oxidation-catalyst>
- Anonim 2. [https://turkish.catalystdpf.com/photo/ps34479898cdpf\\_scr\\_doc\\_diesel\\_oxidation\\_catalytic\\_converter\\_catalyst\\_platinum\\_treatment\\_gaseous\\_pollutants.jpg](https://turkish.catalystdpf.com/photo/ps34479898cdpf_scr_doc_diesel_oxidation_catalytic_converter_catalyst_platinum_treatment_gaseous_pollutants.jpg)
- Anonim 3. Catalyst system for NO<sub>x</sub> purification HC-SCR | Catalyst technology for the diesel engine cars | Automotive Engineering Exposition 2018 | Cataler. (t.y.).
- Balmes, J. R., Cisternas, M., Quinlan, P. J., Trupin, L., Lurmann, F. W., Katz, P. P., & Blanc, P. D. (2014). Annual average ambient particulate matter exposure estimates, measured home particulate matter, and hair nicotine are associated with respiratory outcomes in adults with asthma. *Environmental Research*, 129, 1-10. Doi: 10.1016/J.ENVRES.2013.12.007
- Burtscher, H. (2005). Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, 36(7), 896-932. Doi: 10.1016/J.JAEROSCI.2004.12.001

- Çelik, M. (2016). Combustion, performance and exhaust emission characteristics of organic based manganese addition to cotton methyl ester. *Applied Thermal Engineering*, 108, 1178-1189. Doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.07.184
- Challen, B., & Baranescu, R. (1999). Diesel Engine Reference Book. Butterworth-Heinemann Ltd.
- Chang, C. D. (2007). Hydrocarbons from Methanol. 25(1), 1-118. Doi: 10.1080/01614948308078874
- Chen, Z., Fan, C., Pang, L., Ming, S., Liu, P., Li, T., 2018. The influence of phosphorus on the catalytic properties, durability, sulfur resistance and kinetics of Cu-SSZ-13 for NO<sub>x</sub> reduction by NH<sub>3</sub>-SCR. *Applied Catalysis B: Environmental*. 237(February): 116-27. Doi: 10.1016/j.apcatb.2018.05.075.
- Chong, J. J., Tsolakis, A., Gill, S. S., Theinnoi, K., & Golunski, S. E. (2010). Enhancing the NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> ratio in compression ignition engines by hydrogen and reformat combustion, for improved aftertreatment performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(16), 8723-8732. Doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.06.008
- CIMAC. Guide to Diesel Exhaust Emissions Control of NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Particulates, Smoke and CO<sub>2</sub>-Seagoing Ships and Big Stationary Diesel Power Plants; Recommendation No. 28; International Council on Combustion Engines: Frankfurt, Germany, 2008; pp. 1–36.
- Dahlin, S., Nilson M., Bäckström, D., Bergman, S. L., Bengtsson, E., Bernasek S.L., Pettersson, L.J., 2016. Multivariate analysis of the effect of biodiesel-derived contaminants on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> SCR catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 183: 377-85. Doi: 10.1016/j.apcatb.2015.10.045.
- Damma, D., Ettireddy, P.R., Reddy, B.M., Smirniotis, P.G., 2019. A review of low temperature NH<sub>3</sub> -SCR for NO<sub>x</sub>. Vol. 9.

- Dobrzyńska, E., Szewczyńska, M., Pośniak, M., Szczotka, A., Puchałka, B., & Woodburn, J. (2020). Exhaust emissions from diesel engines fueled by different blends with the addition of nanomodifiers and hydrotreated vegetable oil HVO. *Environmental Pollution*, 259. Doi: 10.1016/J.ENVPOL.2019.113772.
- Faiz, A., Weaver, C. S., & Walsh, M. P. (1996). Air pollution from motor vehicles. *Air Pollution from Motor Vehicles*. Doi: 10.1596/0-8213-3444-1.
- Gholami, F., Tomas, M., Gholami, Z., & Vakili, M. (2020). Technologies for the nitrogen oxides reduction from flue gas: A review. *Science of The Total Environment*, 714, 136712. Doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.136712.
- Gill, S. S. (2012). Controlling Diesel No X & Pm Emissions Using Fuel Components And Enhanced Aftertreatment Techniques Developing The Next Generation Emission By Simaranjit Singh Gill A thesis submitted to The University of Birmingham for the degree of School of Mechanical. *BEST PhD THESIS 20-23 SPECIAL 248, X*.
- Grewe, V., Dahlmann, K., Matthes, S., & Steinbrecht, W. (2012). Attributing ozone to NO<sub>x</sub> emissions: Implications for climate mitigation measures. *Atmospheric Environment*, 59, 102-107. Doi: 10.1016/J.ATMOENV.2012.05.002
- Held, W., König, A, Richter, T., Puppe, L., 1990. Catalytic NO<sub>x</sub> Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas.
- Heywood, J. B. (1988). *Internal combustion engine fundamentals*. 930.
- Hoekman, S. K., Broch, A., Robbins, C., Ceniceros, E., & Natarajan, M. (2012). Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 143-169. Doi: 10.1016/J.RSER.2011.07.143

- Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y., Kawaga, S., 1991. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on an excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. *Journal of Physical Chemistry*. 95(9): 3727-30. Doi: 10.1021/j100162a053.
- 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.
- Kittelson, D. B. (1998). Engines and nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5-6), 575-588. Doi: 10.1016/S0021-8502(97)10037-4
- Khodayari, K., P. Nastasi, and RJJr., Smith, 1989. Fenoxaprop im grass control in dry seeded rice (*Oryza sativa*). *Weed Technol*, 3:131-135.
- Koebel, M., Elsener, M., & Kleemann, M. (2000). Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> emissions from automotive diesel engines. *Catalysis Today*, 59(3-4), 335-345. Doi: 10.1016/S0920-5861(00)00299-6
- Larbi, N., & Bessrouer, J. (2009). Measurement and simulation of pollutant emissions from marine diesel combustion engine and their reduction by ammonia injection. *Advances in Mechanical Engineering*, 2009. Doi: 10.1155/2009/459813.
- Lee, K., & Choi, B. (2021). HC-SCR system combining Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts with resistance to hydrothermal aging for simultaneous removal of NO, HC, and CO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 102, 51-68. Doi: 10.1016/J.JIEC.2021.06.030.
- Lee, K., Kosaka, H., Sato, S., Yokoi, T., Choi, B., Kim, D., 2019. Effects of Cu loading and zeolite topology on the selective catalytic reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Cu/zeolite catalysts. *Journal of Industrial and engineering Chemistry*. 72:73-86. Doi: 10.1016/j.jiec.2018.12.005.

- Lee, Y., Park, J., Ryu, C., Gang, K. S., Yang, W., Park, Y. K., Jung, J., & Hyun, S. (2013). Comparison of biochar properties from biomass residues produced by slow pyrolysis at 500 °C. *Bioresource Technology*, *148*, 196-201. Doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.08.135.
- Li, Y., Li, B. J., Wang, W. H., Huang, W. P., Zhang, X. S., Chen, K., & Shi, Z. J. (2011). Rhodium-Catalyzed Direct Addition of Aryl C-H Bonds to N-Sulfonyl Aldimines. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*(9), 2115-2119.
- Mollenhauer, K., Tschoeke, H., 2010. Handbook of diesel Engine. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 636.
- Parlak, F., O., 2017 Dizel Motor Emisyon Düzenlemeleri İçin LNT'nin Matematiksel Olarak Modellenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi
- Peixe, T. S., Nascimento, E. de S., Schofield, K. L., Arcuri, A. S. A., Bulcão, R. P., Peixe, T. S., Nascimento, E. de S., Schofield, K. L., Arcuri, A. S. A., & Bulcão, R. P. (2015). Nanotoxicology and Exposure in the Occupational Setting. *Occupational Diseases and Environmental Medicine*, *3*(3), 35-48. Doi: 10.4236/ODEM.2015.33005
- Prasad, R., & Bella, V. R. (2010). A review on diesel soot emission, its effect and control. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, *5*(2), 69-86. Doi: 10.9767/BCREC.5.2.794.69-86
- Prior, A., Jaaskelainen, H., & Walsh, J. (2005). Nox Emission Study: an Investigation of Water-Based Emission Control Technologies. *Undefined*.
- Reşitoğlu, İ. A., and Keskin, A. (2018). Propanol-Metanol Kullanılan Benzinli Motora Ait Egzoz Emisyon Karakteristikleri. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, *8*(2), 505-509. Doi: 10.7212%2Fzkufbd.v8i2.1162
- Reşitoğlu, İ. A., Altınışık, K., and Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, *17*(1), 15-27.

- Robert Bosch GmbH. (2005). *Emissions-control technology for diesel engines : Bosch Technical Instruction*. 134.
- Sawatmongkhon, B. (2011). *Modelling of catalytic aftertreatment of NOx emissions using hydrocarbon as a reductant*. x, 115.
- Sawatmongkhon, B., Theinnoi, K., Wongchang, T., Haoharn, C., Wongkhorsub, C., Sukjit, E., & Tsolakis, A. (2019). Catalytic oxidation of diesel particulate matter by using silver and ceria supported on alumina as the oxidation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 574, 33-40. Doi: 10.1016/j.apcata.2019.01.020
- Schweitzer, L., & Valenzuela, A. (2004). Environmental injustice and transportation: The claims and the evidence. *Journal of Planning Literature*, 18(4), 383-398. Doi: 10.1177/0885412204262958
- Sitshebo, T. W. S. (2010). *HC-SCR of NOx emissions over Ag-Al2O3 catalysts using diesel fuel as a reductant*. x, 188.
- Starkman, E. S. (Ed.). (1971). *Combustion-Generated Air Pollution*. Doi: 10.1007/978-1-4684-7574-6
- Tat, M. E. (t.y.). *Fuel Property Effects on Biodiesel Written for presentation at the 2003 ASAE Annual International Meeting Sponsored by ASAE Riviera Hotel and Convention Center*.
- Valanidou, L., Theologides, C., Zorpas, A. A., Savva, P. G., & Costa, C. N. (2011). A novel highly selective and stable Ag/MgO-CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the low-temperature ethanol-SCR of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107(1-2), 164-176. Doi: [10.1016/J.APCATB.2011.07.010](https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.07.010)
- Van Kooten, W.E.J, Krijnsen, H.C, Van Den Bleek, C.M, Calis, H.P.A, "Deactivation of Zeolite Catalysis B: Environmental, Cilt 25, No 2-3, 125-35, 2000.

- Van Reeve, V., Hofman, T., Willems, F., Huisman, R., & Steinbuch, M. (2016). Second and Third Generation Biofuels: Towards Sustainability and Competitiveness. *Seconde et troisième génération de biocarburants : développement durable et compétitivité*. Optimal Control of Engine Warmup in Hybrid Vehicles. *Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP Energies Nouvelles*, 71. Doi: 10.2516/ogst/2014042
- 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. Doi: 10.1016/J.APCATA.2016.01.013.
- Willi, R., 1996 Low Temperature Selective Catalytic Reaction of NOx Catalytic Behavior and Kinetic Modelling, Degree of Technical Science, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Yoon, D. Y., Park, J. H., Kang, H. C., Kim, P. S., Nam, I. S., Yeo, G. K., Kil, J. K., & Cha, M. S. (2011). DeNOx performance of Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by n-dodecane: Effect of calcination temperature. *Applied Catalysis B: Environmental*, 101(3-4), 275-282. Doi: 10.1016/J.APCATB.2010.09.028
- Zheng, M., Mulenga, M. C., Reader, G. T., Wang, M., Ting, D. S. K., & Tjong, J. (2008). Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustion. *Fuel*, 87(6), 714-722. Doi: 10.1016/J.FUEL.2007.05.039
- Zheng, Y., Tang, Q., Wang, T., Liao, Y., & Wang, J. (2013). Synthesis of a green fuel additive over cation resins. *Chemical Engineering and Technology*, 36(11), 1951-1956.



## ÖZGEÇMİŞ

Evrım KÖYLÜOĞLU, 2007 yılında Seyhan Rotary Anadolu Lisesinden sonra Ömer Halis Demir Üniversitesi Makine Mühendisliği bölümünden 2015 yılında mezun olmuştur. 2019 yılında Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Otomotiv Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Risk Mühendisi olarak Mapfre Sigorta firmasında çalışmaya devam etmektedir.

