ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Evren GÜRLER

SELENYUM İLAVESİNİN GÜMÜŞ ESASLI HC-SCR KATALİSTİNİN ÖZELLİKLERİNE VE NO_X DÖNÜŞÜM PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİSİ

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

ADANA-2022

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SELENYUM İLAVESİNİN GÜMÜŞ ESASLI HC-SCR KATALİSTİNİN ÖZELLİKLERİNE VE NO_X DÖNÜŞÜM PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİSİ

Evren GÜRLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Bu Tez 13/12/2022 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ ile Kabul Edilmiştir.

……	……..	……
Doç.Dr. Kerimcan ÇELEBİ	Prof. Dr. Ali KESKİN	Doç. Dr. Erinç ULUDAMAR

Bu Tez Enstitümüz Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalında hazırlanmıştır.
Kod No:

Prof. Dr. Sadık DİNÇER
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma Ç. Ü. Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FYL-2021-13448

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SELENYUM İLAVESİNİN GÜMÜŞ ESASLI HC-SCR KATALİSTİNİN ÖZELLİKLERİNE VE NO_X DÖNÜŞÜM PERFORMANSI ÜZERİNE ETKİSİ

Evren GÜRLER

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ
Yıl: 2022, Sayfa: 77
Jüri : Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ
: Prof. Dr. Ali KESKİN
: Doç.Drç Erinç ULUDAMAR

Bu çalışma hidrokarbon-seçici katalitik indirgeme sisteminin (HC-SCR) azot oksitlerin (NO_x) dönüşüm oranları üzerine etkisini araştırarak bu alandaki kısıtlı literatüre katkıda bulunmayı hedeflemiştir. Bu amaçla Ag/ TiO_2, Ag-Ca/TiO_2, Ag-Ca-Se (%0,5) /TiO_2, Ag-Ca-Se (%1) /TiO_2, Ag-Ca-Se (%1,5) / TiO_2 katalizörleri emdirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizör ana taşıyıcı gövdesi olarak okzalik asitle ön işleme tabi tutulmuş olan kordiyerit kullanılırken indirgeyici madde olarak da etil alkol kullanılmıştır. Elde edilen katalizörlerin SCR test düzeneğinde NO_X dönüşüm performansları analiz edilmiştir. Deneyler iki silindirli, V tipi 3000 devir/dakika sabit hızında çalışan bir dizel motor kullanılarak 1kW, 3 kW, 5kW yükler altında, 180 ℃ ile 270 ℃ sıcaklık aralığında, 30000 h^{-1} sabit gaz saatlik alan hızında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlere ait kimyasal ve yapısal özellikler Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Ray Difraktometresi (XRD) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz cihazı yardımıyla incelenmiştir. Sonuç olarak en yüksek dönüşüm oranları 5 kW yük altında, 270 ℃'de Ag-Ca-Se (%1) /TiO_2 katalizöründe elde edilirken en düşük dönüşüm oranları ise 1 kW yük altında, 180 ℃ 'de Ag-Ca/TiO_2 katalizörüne aittir.

Anahtar Kelimeler: NO_X, SCR, Etil Alkol, Dizel Motor, Katalizör

ABSTRACT

MSc THESIS

EFFECT OF SELENIUM ADDITION ON THE PROPERTIES AND NOX CONVERSION PERFORMANCE OF SILVER BASED HC-SCR CATALYST

Evren GÜRLER

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

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Kerimcan ÇELEBİ
Year: 2022, Pages: 77
Jury : Assoc. Prof. Dr. Kerimcan ÇELEBİ
: Prof. Dr. Ali KESKİN
: Assoc. Prof. Dr. Erinç ULUDAMAR

This study aimed to contribute to the limited literature in this field by investigating the effect of hydrocarbon-selective catalytic reduction system (HC-SCR) on the conversion rates of nitrogen oxides (NO_X). For this purpose, Ag/TiO_2, $Ag-Ca/TiO_2$, $Ag-Ca-Se$ (%0,5) $/TiO_2$, $Ag-Ca-Se$ (%1) $/TiO_2$, $Ag-Ca-Se$ (%1,5) / TiO_2 catalyst were prepared by the impregnation method. Cordierite pretreated with oxalic acid was used as the catalyst main carrier body, while ethyl alcohol used as the reductant agent. The NO_X conversion performance of the catalysts were analyzed in the SCR system. Experiments were carried out using a two-cylinder V type diesel engine operating at a constant speed of 3000 rpm, under 1 kW, 3kW, 5 kW loads, at a range of 180 °C to 270 °C, at 30000 h^{-1} constant gas hourly space velocity (GHSV). The chemical and structural properties of the catalysts were investigated with the help of Scannig Electron Microscope (SEM), X-RayDiffractometer (XRD) and Brunauer-Emmet-Teller analyzer. As a result, the highest NOx conversion was observed at 5 kW and 270 °C with $Ag-Ca/TiO_2$ catalyst including %1 selenium while the lowest conversions belongs to $Ag-Ca/TiO_2$ at 1 kW and 180 °C.

Key Words: NO_X, SCR, Emission, Diesel Engine, Etyl Alcohol, Catalyst

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Endüstri Devrimi ile başlayan makineleşme, 18. yüzyıldan günümüze gelindiğinde devasa bir teknolojik gelişim ve birikim yaratmış olmakla birlikte, canlılığın devamını riske atan birçok sonuç doğurmuştur. Hem gündelik ulaşımımızın hem de taşımacılığın ve ağır sanayinin vazgeçilmez unsuru olan dizel motorlar, hayatımızı her ne kadar kolaylaştırmış olsa da yaydıkları kirletici emisyonlar kanser, astım, kalp krizi vb. birçok ölümcül hastalığın tetikleyicisi konumundadır. Ayrıca bu kirleticilerin atmosfer altı ozon tabakası oluşturması ve küresel ısınmaya sebebiyet vermeleri, bizi yakın gelecekte bekleyen en büyük tehlikedir. Bu tehlikeyi azaltma amacıyla geliştirilmiş olan emisyon kontrol yöntemleri içerisinde SCR sistemi, dizel motorlardan kaynaklı kirleticilerden biri olan azot oksitlerin (NOX) salınımını en başarılı şekilde sınırlayan emisyon kontrol yöntemi olmuştur.

Bu çalışmada dizel motorlara ait NOx emisyonunun etil alkol indirgeyiciliğinde düşük sıcaklıklarda seçici katalitik indirgeme kapasitesi incelenmiş ve kalsiyum (Ca) elementi ile zehirlenmiş olan katalizörlere selenyum (Se) ilavesinin SCR aktivitesine etkisi araştırılmıştır.

Ag/ TiO2 katalizörünün üretimi için 2,36 gr (AgNO3) gümüş nitrat ve 48,50 gr TiO_2 kullanılmıştır. Ag-Ca/ TiO2 katalizörünün üretimi için 2,36 gr (AgNO3) gümüş nitrat, 0,92 gr $(Ca(OH)_2)$ kalsiyum hidroksit ve 48,00 gr TiO_2 titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Se (%0,5) / TiO2 katalizörünün üretimi için 2,36 gr (AgNO3) gümüş nitrat, 0,92 gr $(Ca(OH)_2)$ kalsiyum hidroksit, 0,5548 gr $(Se(O)_2)$ selenyum dioksit ve 47,75 gr (TiO_2) titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Se (%1) / TiO2 katalizörünün üretimi için 2,36 gr (AgNO3) gümüş nitrat, 0,92 gr $(Ca(OH)_2)$ kalsiyum hidroksit, 1,1096 gr $(Se(O)_2)$ selenyum dioksit ve 47,50 gr (TiO_2) titanyum dioksit kullanılmıştır. Ag-Ca-Se (%1,5) /TiO2 katalizörünün üretimi için 2,36 gr (AgNO3) gümüş nitrat, 0,92 gr $(Ca(OH)_2)$ kalsiyum hidroksit, 1,6644 gr $(Se(O)_2)$ Selenyum dioksit ve 47,25 gr (TiO2) titanyum dioksit kullanılmıştır.

Hazırlanan karışımlara 200 ml saf su eklenmiş ve manyetik karıştırıcıda karıştırılarak çamurumsu kıvama getirilmiştir. Daha sonra içerisinde kalan suyun uzaklaştırılması için karışımlar 130 ℃'de etüv fıında kurutulmuş, 550℃'de kül fırınında kalsine edilmiş ve öğütülerek toz haline getirimiştir. Toz halindeki katalizörlere ağırlıklarının %1'i oranında silisyum dioksit (SiO_2) ve 400 ml saf su eklenerek solüsyon hazırlanmış ve bu solüsyona daha önce yüzey alanının genişlemesi için 250 g oksalik asit, 500 ml saf içerisinde 90°C -100 °C'de dört saat boyunca ısıtılarak sonrasıda kurutma ve sinterleme işlemlerine tabi tutulan kordiyerit malzeme daldırılmış ve solüsyonu emmesi sağlanmıştır. Solüsyonu emen kordiyeritler etüv fırında bir saat boyunca 130℃'de kurutulmuş ve emdirme ile kurutma işlemi tekrarlanmıştır. Kurutulan kordiyeritler kül fırınında sinterlenerek SCR sistemine yerleştirilmeye hazır hale getirilmişlerdir.

Hazırlanan katalizörler ait kimyasal ve yapısal özellikler Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), X-Ray Difraktometresi (XRD) ve Brunauer-Emmett-Teller (BET) analiz cihazı yardımıyla incelenmiştir.

Performans deneyleri Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında gerçek zamanlı iki silindirli V tipi, 3000 devir/dakika sabit hızında çalışan dizel motor vasıtasıyla 1 kW, 3 kW, 5 kW yükler altında, 180 °C ile 270 °C sıcaklık aralığında ve 30000 h-1 sabit gaz saatlik alan hızında gerçekleştirilmiştir. Ölçümmler 10'ar °C aralıklarla yapılmış olup indirgeyici madde olarak etil alkol kullanılmıştır. Deneylerde Ca tarafından zehirlenmenin NH_3-SCR'lerde olduğu gibi HC-SCR'lerde de katalizörlerin indirgeme performansları üzerine olumsuz etkisi olduğu görülmüş olup Se ilavesinin Ca'nın zehirleyici etkisini yok ederek NOX dönüşüm performansını önemli derecede artırdığı görülmüştür. Sonuç olarak tüm katalizörlerin performansı sıcaklık ve yük artışıyla yükseliş göstermiştir. En yüksek dönüşüm oranları 5 kW yük altında, 270 °C'de Ag-Ca-Se (%1) /TiO_2 katalizöründe elde edilirken en düşük dönüşüm oranları ise 1 kW yük altında, 180 0C 'de Ag-Ca/TiO_2 katalizörüne aittir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim dönemim ve tez çalışmam boyunca desteklerini, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Kerimcan ÇELEBİ'ye, tez çalışmamda bana rehberlik eden Prof. Dr. Ali Keskin'e ve Doç. Dr. Erinç ULUDAMAR'a,

Deneylerimi gerçekleştirme sürecimde değerli zamanlarını ayırarak her problemimde çözüm yolu gösteren Araştırma Görevlisi Himmet ÖZARSLAN'a

Tüm Otomotiv Mühendisliği Bölümü personellerine,

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecindeki destekleri, anlayışları ve cesaretlendirmeleriyle bana destek olan aileme,

Bu çalışmaya maddi destek sağlayan Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Koordinatörlüğüne (FLY-2021-13448) teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER **SAYFA**

ÖZ I
ABSTRACT II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET III
TEŞEKKÜR V
İÇİNDEKİLER VI
ÇİZELGELER DİZİNİ X
ŞEKİLLER DİZİNİ XII
KISATMALAR DİZİNİ 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. Karbon Monoksit (CO) 4
2.2.2. Azot Oksitler (NO_X) 5
2.2.3. Hidrokarbonlar (HC) 7
2.2.4. Kükürt Oksitler (SO_X) 7
2.2.5. Partikül Madde (PM) 8
3. EMİSYON STANDARTLARI VE KONTROL YÖNTEMLERİ 11
3.1. Emisyon Standartları 11
3.2. Emisyon Kontrol Yöntemleri 13
3.2.1. Egzoz Gazı Resirkülasyonu (EGR) 13
3.2.2. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC) 14
3.2.3. Dizel Partikül Filtresi (DPF) 16
3.2.4. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) 18
3.2.4.1. İndirgeyici Olarak Amonyak Kullanımı (NH_3 – SCR) 18
3.2.4.2. İndirgeyici Olarak Hidrokarbon Kullanımı (HC-SCR) 21
4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 23

5. MATERYAL VE YÖNTEM 27
5.1. Katalizörlerin Oluşturulması 27
5.2. Kordiyeritin Daldırma, Kurutma ve Sinterleme İşlemleri 32
5.3. Kordiyeritin Özellikleri 35
5.4. Katalizörlrin Teknik Özelliklerinin Belirlenmesinde kullanılan Cihazlar 35
5.4.1. X – Ray Difraktometresi (XRD) 35
5.4.2. BET Analiz Cihazı 37
5.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) 39
5.5. Katalizörlerin Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri 40
5.5.1. Etil Alkol (CH_3CH_2OH) 40
5.5.2. Gümüş Nitrat ($AgNO_3$) 41
5.5.3. Titanyum Dioksit (TiO_2) 41
5.5.4. Kalsiyum Hidroksit ($Ca(OH)_2$) 41
5.5.5. Selenyum Dioksit (SeO2) 42
5.5.6. Okzalik Asid ($C_2H_2O_4$) 42
5.6. Katalizörlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Cihazların Teknik Özellikleri 42
5.6.1. Radwag As 220. R2 42
5.6.2. Manyetik Karıştırıcı 43
5.6.3. Etüv Fırın 45
5.6.4. Sinterleme Fırını 46
5.7. SCR Performans Deneyleri Test Düzeneği 47
5.7.1. SCR Performans Test Düzeneğine Genel Bakış 47
5.7.2. Performans Test Düzeneği Elemanlarına Ait Teknik Özellikler 49
5.7.2.1. NO_X Sensörleri 50
5.7.2.2. Elektronik Kontrol Ünitesi, Pompa ve Enjektör 51
5.7.2.3. Dizel Motor 52

5.7.2.4. Orifis Plakası ve U Manometre 53
5.7.2.5. Sıcaklık Kontrol Ünitesi 54
5.7.2.6. K tipi Termokapıl 55
5.7.2.7. Güç Yükleme Ünitesi 56
6. BULGULAR VE TARTŞMA 57
6.1. Katalizörlerin Yapısal ve Kimyasal Özeliklerine Ait Analiz Sonuçları 57
6.1.1. SEM Analizi ve Sonuçları 57
6.1.2. BET Analiz Sonuçları 62
6.1.3. XRD Anaizine Ait Sonuçlar 62
6.2. Performans Testi Sonuçları 63
6.2.1. NOX İndirgeme Sistemi Olmadam Yapılan Ölçüm Sonuçları 63
6.2.2. Katalizörerin NO_X Dönüşüm Performansları 64
6.2.3. NO_X İndirgeme Performansına Motor Yükleri ile Sıcaklığın Etkisi 66
6.2.4. NO_X İndirgeme Performansına Ca Zehirlenmesi ile Se İlavesinin Etkisi 66
6.2.5. Elde Edilen Maksimum ve Minimum Dönüşüm Oranları 67
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 69
KAYNAKLAR 71
ÖZGEÇMİŞ 77

ÇİZELGELER DİZİNİ **SAYFA**

Çizelge 3.1. Dizel Binek Araçlara Ait EURO Standartları ve Limit değerleri 11
Çizelge 3.2. Dizel ağır ticari araçların emisyon limitleri 12
Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasal oranları 30
Çizelge 5.2. Katalizör üretimi işlem basamakları 33
Çizelge 5.3. PANalytical EMPYREAN XRD marka cihazın teknik özellikleri 37
Çizelge 5.4. Kelvin 1042 Sorptometresine ait teknik özellikler 38
Çizelge 5.5. FEI Quanta 650 Field Emission SEM marka Taramalı Elektron Mikroskobunun Teknik Özellikleri 40
Çizelge 5.6. RADWAG AS 220.R2 teknik özellikler 43
Çizelge 5.7. MTOPS MS300 HS marka Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcının Teknik Özellikleri 45
Çizelge 5.8. MEMMERT BAIC UNB 500 marka Etüv fırına ait teknik özellikler 46
Çizelge 5.9. Protherm Marka PLF 110/6 Model Sinterleme Fırınına Ait Teknik Özellikler 46
Çizelge 5.10. Arduino Mega 2560 teknik özelikleri 51
Çizelge 5.11. AKSA marka A2CRX08 model jeneratör 53
Çizelge 6.1. BET Analiz Sonuçları 62
Çizelge 6.2. NO_X indirgeme sistemi olmadan elde edilen emiyon değerleri 64

ŞEKİLLER DİZİNİ **SAYFA**

Şekil 2.1. Dört zamanlı dizel motora ait operasyon çevrimeri 3
Şekil 2.2. Dizel motor emisyonları 4
Şekil 2.3. Ağır vasıta dizel motora ait partikül maddeemisyonu bileşenleri 8
Şekil 3.1. EGR çalışma prensibi 14
Şekil 3.2. Dizel oksidasyon katalizörü 15
Şekil 3.3. Farklı tip ve materyaldeki dizel oksidasyon katalizörleri 16
Şekil 3.4. Duvar akışlı DPF 17
Şekil 3.5. SCR sistemi 20
Şekil 5.1. Kordiyerit test numuneleri ve analiz numuneleri 28
Şekil 5.2. Okzalik asitle ön işkeme tabi tutulan kordiyeritler 29
Şekil 5.3. Solüsyonun manyetik karıştırıcıda karıştırılması işlemi 31
Şekil 5.4. Etüv fırınında kurutma ve kül fırınında kalsine işlemi 32
Şekil 5.5. Kurutma ve kalsinasyon işlemleri 34
Şekil 5.6. Bal peteği formundaki kordiyerit malzeme 35
Şekil 5.7. PANalytical EMPYREAN XRD 36
Şekil 5.8. Kelvin 1042 Sorptometresi 38
Şekil 5.9. FEI marka Quanta 650 Field Emission SEM model analiz cihazı 39
Şekil 5.10. Radwag AS 220 R2 Marka Analitik Terazi 43
Şekil 5.11. MTOPS MS300 HS marka Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı 44
Şekil 5.12. Protherm Marka PLF 110/6 Model Sinterleme Fırını 47
Şekil 5.13. SCR test düzeneği 49
Şekil 5.14. Continental UniNOX Sensörü 50
Şekil 5.15. Pompa, enjektör ve elektronik kontrol ünitesi Arduino MEGA 2560 52
Şekil 5.16. AKSA bmarka A2CRX08 model jeneratör 52
Şekil 5.17. Orifiz Plakası ve U Manometre 54

Şekil 5.18. GEMO AT961 marka Sıcaklık Kontrol Ünitesi 55
Şekil 5.19. K Tipi Termokapıl 55
Şekil 5.20. Güç Yükleme Ünitesi 56
Şekil 6.1. Kaplanmamış kordiyerite ait SEM görüntüleri 58
Şekil 6.2. Katalizörlere ait SEM görüntüleri 59
Şekil 6.3. Katalizörlere ait EDS haritalama görüntüleri 61
Şekil 6.4. Katalizörlere ait XRD analizi desenleri 63
Şekil 6.5. 1 kW yük altında NOX dönüşüm oranları 64
Şekil 6.6. 3 kW yük altında NOx dönüşüm oranları 65
Şekil 6.7. 5 kW yük altında NOX dönüşüm oranları 65

KISATMALAR DİZİNİ

$AgNO_3$	:	Gümüş Nitrat
Al_2O_3	:	Alüminyum Oksit
Al_2TiO_5	:	Alüminyum Titanat
AT	:	Ag/ TiO_2 Katalisti
ATC	:	Ag-Ca/TiO_2 Katalisti
ATCS1	:	Ag-Ca-Se (%0,5) /TiO_2 Katalisti
ATCS2	:	Ag-Ca-Se (%1) /TiO_2 Katalisti
ATCS3	:	Ag-Ca-Se (%0,5) /TiO_2 Katalisti
Au	:	Altın
BET	:	Branauer – Emmet – Teller
°C	:	Santigrat
cm	:	Santimetre
CO	:	Karbon Monoksit
$C_2H_2O_4$	:	Okzalik Asit
$C(H)_3C(H)_2OH$	:	Etil Alkol
C_6H_6	:	Benzen
C_8H_8	:	Stiren
Co	:	Kobalt
CO_2	:	Karbon Diokide
Cr	:	Krom
CRT	:	Sürekli Rejenerasyon Sistemi
Cu	:	Bakır
dak	:	Dakika
DC	:	Doğru Akım
DOC	:	Dizel Oksidasyon Katalisti
DPF	:	Dizel Partikül Filtre

EC	:	Temel Karbon
EDS	:	Enerji Dağıtıcı Spektroskopi
EGR	:	Egzoz Gaz Resirkülasyonu
F	:	Fahrenayt
g	:	Gram
GHSV	:	Saatlik Gaz Alan Hızı
HC	:	Hidrokarbon
HO_2	:	Hidrojen Peroksit
hPa	:	Hektopaskal
K	:	Kelvin
kg	:	Kilogram
kV	:	Kilovolt
kW	:	Kilowatt
LNT	:	Fakir NO_X Tutucu
lt	:	Litre
mA	:	Milliamper
m	:	Metre
ml	:	Mililitre
mm	:	Milimetre
Mo	:	Molibden
mol	:	Mol
Mn	:	Manganez
N	:	Azot
Ni	:	Nikel
nA	:	Nanoamper
NH_3	:	Amonyum
nm	:	Nanometre
NO	:	Nitric Oxide

NO_2	:	Nitrojen Dioksit
NO_3	:	Nitrat
N_2O_3	:	Dinitrojen Trioksit
N_2O_4	:	Dinitrogen Tetroxide
N_2O_5	:	Dinitrojen Pentoksit
NO_X	:	Azot Oksitler
OH	:	Hİdroksit
Pd	:	Paladyum
PM	:	Partikül Madde
Pt	:	Platinyum
s	:	Saniye
SCR	:	Seçici Katalitik İndirgeme
$Se(O)_2$	:	Selenyum Dioksit
SEM	:	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiC	:	Silisyum Karbür
$Si(O)_2$	:	Silisyum Dioksit
SO_X	:	Kükürt Oksitler
SO_4	:	Sülfat
TiO_2	:	Titanyum Dioksit
ÜÖN	:	Üst Ölü Nokta
V	:	Vanadyum
XRD	:	X-Ray Diffaktometresi
XRF	:	X-Ray Florasan
W	:	Tungsten
WHSC	:	Dünya Uyumlaştırılmış Durağan Çevrim

1. GİRİŞ

Günümüzde artan nüfus ve gelişen teknoloji insanların motorlu taşıtlara bağımlılığını artırmış ve endüstriyel gelişim de bu taşıtlara ulaşımı kolaylaştırmıştır. Ancak artan taşıt sayısı hava kirliliğinin giderek artmasına ve buna bağlı ölümlerin hızla çoğalmasına sebep olmakla birlikte hava kirliliğinin her yıl 3,3 milyon insanın ölümüne yol açtığı bilinmektedir (Parish ve ark., 2016).

Hava kirliliğini azaltmak ve buna bağlı iklim değişikliğini engellemek amacıyla alternatif enerji kaynaklarına yönelim günümüzde her ne kadar artmış olsa da fosil yaktlara bağımlılık hala oldukça yüksek seviyelerdedir. Buna bağlı olarak otomobillerden kaynaklı egzoz emisyonları şehirlerdeki hava kirliliğinin yaklaşık üçte ikisinin kaynağı konumundadır.

Geçmişten günümüze daha az bakım maliyetleri ile daha iyi yakıt ekonomisi ve daha yüksek güç dizel motorların kullanım yaygınlığını artırmıştır. Ancak tüm avantajlarının yanısıra dizel motorların egzoz emisyonları kanserojen olarak nitelendirilmektedir. Ayrıca dizel motorlardan salınan egzoz gazının başta alerji ve astım olmak üzere kanser dışı etki yelpazesi de oldukça geniştir (Reşitoğlu ve ark., 2015).

Akciğer hastalıklarına, özellikle akciğer kanserine %80 oranında NOx salınımının sebebiyet verdiği Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından açıklanmıştır. NO kirleticiler, bu doğrudan etkilerinin dışında O_2 ile tepkimeye girip NO_2 bileşenini oluşturarak atmosfer altı ozon tabakası meydana getirmektedirler. Bu tabaka da atmosfer üstünde oluşan ozon (O_3) tabakasından farklı olarak küresel ısınmayı beraberinde getirmektedir (Reşitoğlu ve ark., 2015).

Giderek artan tüm bu katı kısıtlamalar Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC), Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) ve Dizel Partikül Filtreleme (DPF) ve Egzoz Gazı Resirkülasyonu (EGR) Sistemi gibi filtreleme ve indirgeme sistemleri teknolojilerinin doğmasına ve gelişmesine sebep olmuştur.

Bu çalışmada, indirgeyici olarak etanol kullanılarak gerçek zamanlı bir dizel motor egzoz akışına yerleştirilen HC-SCR sisteminde kalsiyum (Ca) zehirlenmesi ve selenyum (Se) katkısının Ag/TiO_2 katalizörünün düşük sıcaklıklarda NO_x dönüşüm performansına etkisi araştırılmıştır.

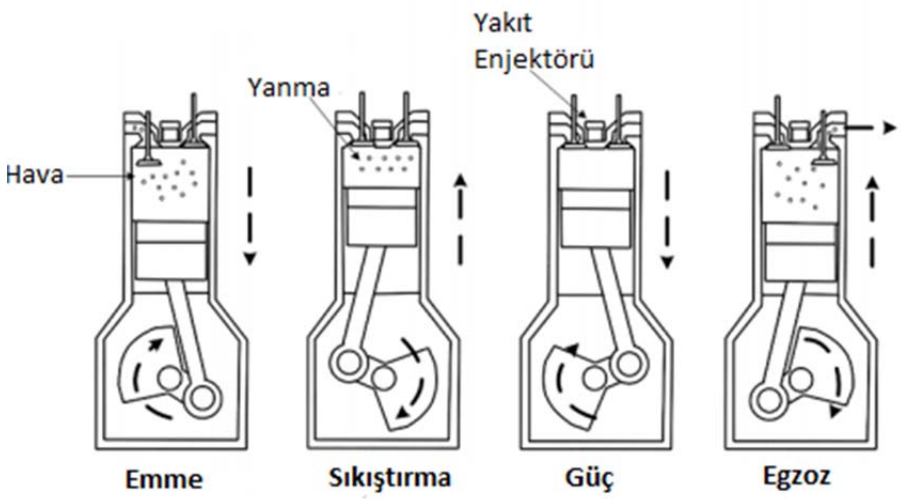
2. DİZEL MOTORLAR VE EMİSYONLARI

2.1. Dizel Motorlar

Bugün dizel motor olarak bildiğimiz içten yanmalı motor tipi Otto'nun 1876 yılında icat ettiği bir diğer içten yanmalı motor tipi olan benzinli motorun icadından yaklaşık 16 yıl sonra Ruddolf Diesel tarafından termodinamiğin yasalarına ve Sadi Carnotun geliştirmiş olduğu prensiplere dayanarak 1892 yılında icat edilmiştir (Lloyd ve Cackette, 2001).

Benzinli motorlar gibi dizel motorlar da prensipte yakıta bağlı kimyasal enerjiyi silinirde oluşan yanma sonrasında açığa çıkan ısı vasıtasıyla mekanik enerjiye dönüştüren enerji dönüştürücülerdir (Mollenhauer ve Tschoeke, 2010).

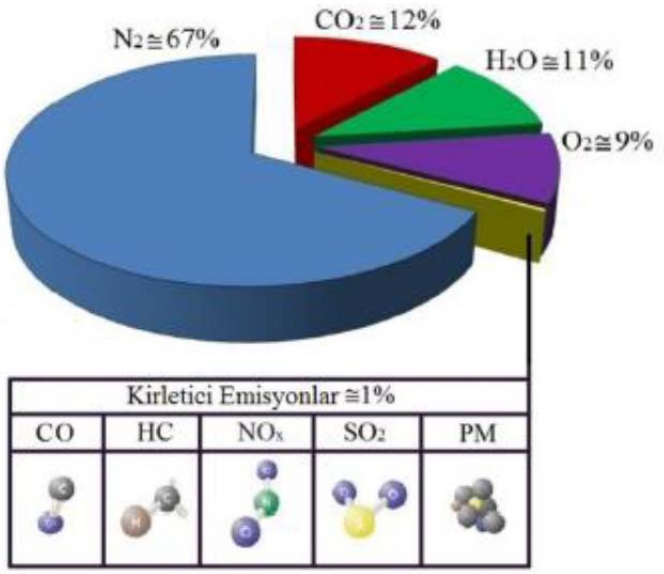
Kıvılcım ateşlemeli benzinli motorun aksine dizel motor yanma odasına alınan havanın, yakıt püskürtüldüğünde kendiliğinden tutuşmasını sağlayacak sıcaklığa ulaşıncaya kadar sıkıştırılması ve böylece yakıtın püskürtülmesi eylemi ile birlike yanmanın gerçekleştiği bir sıkıştırma ateşlemesi sistemidir (Grieshabe ve Raatz, 2014).



Şekil 2.1. Dört zamanlı dizel motora ait operasyon çevrimleri ("Anonim 1," n.d.)

2.2. Dizel Motorlardan Kaynaklı Emisyonlar

Karbon ve hidrojen diğer yakıtlarda olduğu gibi dizel yakıtlarda da içeriğin neredeyse tamamını oluşturur. Normal şartlar altında yanma sonrasında çıktı olarak yalnızca CO_2 ve H_2O oluşması beklenirken pratikte karışım oranı, tutuşma süresi, yanma sıcaklığı, yanma odası dizaynı ve buna bağlı hava davranış şekli gibi değişkenlere bağlı olarak tam yanma gerçekleşemediğinden dolayı CO, NOx, PM ve HC gibi zaralı gazlar da açığa çıkar (Reşitoğlu, 2016; Keskin, 2019). Dizel motorlarların emisyonu sonrasında açığa çıkan gazların dağılımı Şekil 2.2. de verilmiştir.



Şekil 2.2. Dizel motor emisyonları (Reşitoğlu, 2016)

2.2.1. Karbon Monoksit (CO)

Karbon Monoksit, HC bazlı dizel yakıtın oksidasyonunun muntazam gerçekleşmediği, bir diğer deyişle tam yanmama sonucu oluşan renksiz, kokususz ve oldukça zehirli bir gazdır. Bu oksidasyon eksikliğinden kaynaklı CO formasyonu yakıt oranının yüksek olduğu zengin karışımlarda daha yüksek

seviyelerde olduğundan, fakir karışım prensibine göre çalışan dizel motorlarda benzinli motorlara göre çok daha düşük seviyelerdedir. (Reşitoğlu, 2016; Sitshebo, 2010).

Aşağıdaki denklem hidrokarbon radikalinin (R) yanması sonucu CO formasyonunu göstermektedir (Gill, 2012; Sitshebo, 2010).

$$RH \rightarrow R \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHO \rightarrow RCO \rightarrow CO \quad (2.1)$$

Dizel motorlar fakir karışım prensibiyle çalışmaları sebebiyle karışım CO nun CO_2'ye oksidasyonu için yeterli miktarda hava içerdiğinden CO formasyonu sonrasında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir (Gill, 2012; Sitshebo, 2010).

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O \quad (2.2)$$

$$O + H_2O \rightarrow 2OH \quad (2.3)$$

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H \quad (2.4)$$

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \quad (2.5)$$

Havadan biraz daha ağır olan karbon monoksite maruz kalınması kalp damar sisteminde hasara sebep olduğu gibi merkezi sinir sistemini olumsuz etkileyerek fiziksel koordinasyonu bozar, karar verme güçlüğü yaratır (Bhandarkar, 2013).

2.2.2. Azot Oksitler (NO_X)

Formulü NO_X olan azot oksitler NO ve NO_2 için kullanılan genel bir tanımlamadır ve formasyonu 1700°C'den sonra görülür (Palash, 2013).

Yüksek basınçta sıkıştırılan havanın üzerine, yakıtın püskütülerek yanmanın sağlandığı bir sistem olan dizel motorlarda azot ile oksijenin tepkimeye girmesiyle oluşan NO_X, yanmanın başlangıcında değil ancak basınç ve sıcaklığın arttığı, yanmanın devamındaki süreçte görülür (Keskin, 2005). Silindir içerisinde piston en üst seviyedeyken ulaşılan sıcaklık değeri, silindir içine alınan havadaki O_2 ve N_2 ihtivası ve maksimum sıcaklıkta kalma süresi gibi değişkenlere bağlı olarak gelişen NO_X emisyonu yanma sonrası ilk süreçte büyük oranda NO içerirken (%85-%90) egzoz gazının atmosferle buluşması NO'nun bir kısmını NO_2'ye dönüştürür (Keskin, 2005; Reşitoğlu, 2016).

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N \tag{2.6}$$

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \tag{2.7}$$

$$N + OH \leftrightarrow NO + H \tag{2.8}$$

Denklem 2.6-2.7 ve 2.8 yüksek sıcaklıklarda NO oluşumunu gösteren ve Zeldovich Mekanizması olarak adlandırılan reaksiyonları gösterirken düşük sıcaklıklarda NO_2 oluşumu ve bunun da H ve O radikalleri ile tepkimesi sonucu NO'ya dönüşümü aşağıdaki denklemlerde gösterilmiştir (Basshuysen and Schäfer, 2004; Keskin, 2019; Sher, 1998).

$$NO + HO_2 \leftrightarrow NO_2 + OH \tag{2.9}$$

$$NO_2 + H \leftrightarrow NO + OH \tag{2.10}$$

$$NO_2 + O \leftrightarrow NO + O_2 \tag{2.11}$$

NO emisyonu atmosfere karışmaya başladıktan birkaç saat sonra azalarak yerini NO_2'ye bırakır ve o da su ile reaksiyona girerek çevre ve insan sağlığını tehdit eden asit yağmuruna ve yine yanmış hidrokarbonla reaksiyona girerek de ozon gazının oluşumuna sebebiyet verir. NO'ya göre çok daha tehlikeli bir gaz olan NO_2, nefes alma güçlüğüne, kronik akciğer hastalıklarına sebep olurken; kalp hastalıkları ve kanser gibi vakalarda ölüm oranının artmasına da olanak sağlamaktadır (Keskin, 2019; Yousef, 2010).

2.2.3. Hidrokarbonlar (HC)

Hidrokarbonlar eksik yanma sonucu egzozda oluşan ve C_6H_6, C_8H_8 gibi farklı formlarında bulunan bir yanmamış yakıt bileşenidir ("Anonim 2," n.d.).

Benzinli motorlara göre daha düşük miktarda hidrokarbon yayan dizel motorların hidrokarbon emisyonu genellikle fakir karışımın olduğu düşük yüklerde gerçekleşir. Bu düşük yüklerde yanmayı tamamlayamayacak seviyede düşük alev hızları olabilir ya da yanma gerçekleşmeyebilir ve bunun sonucu olarak da yüksek hidokarbon salınımları görülür (Zbarcea ve ark., 2016).

Yine daha fazla gücün istendiği yüksek motor yükleri de zengin karışımı gerektireceğinden, yakıtın bir kısmının yanmadan dışarı atılması da hidrokarbon salınımının bir diğer sebebidir (Zheng ve ark., 2008).

Hem çevreye hem de insan sağlığına zararlı etkileri bulunan hidrokarbonlar, diğer kirletici emisyonlarla birlikte yer seviyesinde ozon oluşumuna sebebiyet verirken, zehirli olmaları nedeniyle solunum yollarında tahribata ve kansere neden olmaktadırlar (Keskin, 2019; Zbarcea ve ark., 2016; Reşitoğlu, 2016).

2.2.4. Kükürt Oksitler (SO_X)

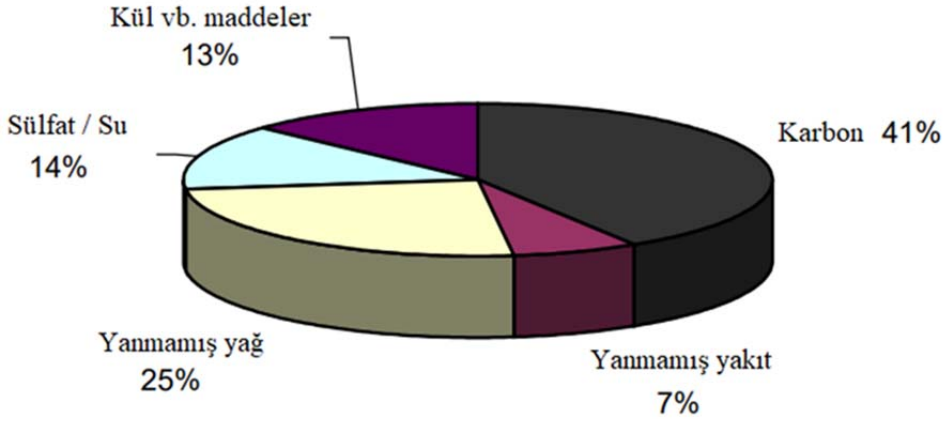
Kükürt oksitler renksiz, keskin ve yanıcı olmayan bir gaz olan ve yakıtın içinde bulunan kükürdün yanma odasında oksijenle reaksiyona girmesi sonucu oluşur ("Anonim 3," n.d.).

SO_x emisyonları Solunum yolu hastalıklarına ve atmosfere salındığında, su ile tepkimeye girip sülfirik asidi meydana getirerek canlı hayatını olumsuz etkileyen asit yağmurlarına sebep olurlar (Al Cheıkh Mohamad Ahmad, 2019). Bu emisyonlar günümüzde yakıt içeriğindeki kükürt oranının azaltılması yoluyla kontrol altına alınmaktadır.

2.2.5. Partikül Madde (PM)

Boyut, bileşim, çözüleblirlik ve toksik özellik bakımından farklılıklar gösteren dizel partiküller yakıtın ve yağın kısmen yanmasının bir sonucu olarak temel karbonun (EC), çeşitli hidrokarbonların (HC), sülfür bileşikleri gibi maddelerin kompleks bir karışımıdır. (Burtsher, 2005., Keskin, 2019).

Motor tasarımına, operasyon koşullarına ve yakıt tüketimine göre değişiklik göstermekle birlikte 1998 yılında yapılan bir çalışmada Kittelten ağır vasıta bir araçta kullanılan dizel motorun PM emisyonu ölçümüne dair sonuçları Şekil 2.3. de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Ağır vasıta dizel motora ait partikül maddeemisyonu bileşenleri (Kittelson; 1998)

Partikül maddelerin boyutunun küçülmesi yüzey alanını artıracağından dolayı insan sağlığına zararları da artacaktır (Aygül ve Baştuğ., 2020). Bu maddelerin solunması, kalp damar ve solunum yolu rahatsızlıklarına, astıma, bronşite sebebiyet vermektedir (Saraçoğlu, 2010). Bunun yanısıra uzun süre boyunca maruz kalınmasının kansere sebep olduğu açıklanmıştır (Pope ve ark., 2002).

3. EMİSYON STANDARTLARI VE KONTROL YÖNTEMLERİ

3.1. Emisyon Standartları

Atmosfere salınan kirleticilerin insan sağlığına ve doğaya zarar vermesini engellemek için birçok kuruluş tarafından çeşitli bağlayıcı kurallar getirilmiştir. 1968 yılı emisyonların düzenlenmesine yönelik ilk kısıtlamaların başladığı yıl olmakla beraber (ABD-Kalifornia) Avrupada en kapsamlı kısıtlamalar 1992 yılı itibariyle Euro 1 standardının kabul edilmesiyle gerçekleşmiştir. Dünyada da en yaygın şekilde kabul gören normlar olan Euro normları kısıtlayıcı baskısını giderek artırmış ve 2014 itibariye Avrupanın kabul ettiği Euro 6 standardına ülkemiz de 2016 itibariyle uyum sürecine girmiştir (Parlak, 2017).

Dizel binek araçlarında ve ağır ticari araçların geçmişten günümüze Euro standartları gereği uymak zorunda oldukları limit değerler Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. de verilmiştir. Görüldüğü üzere Euro 1 standardından Euro 6 standardına doğru gelindikçe müsaade edilebilir emisyon değerlerine katı kısıtlamalar getirilmiştir. Getirilen bu kısıtlamalar üretici firmaları emisyon kontrol yöntemlerine dair araştırmalar yapmaya ve sürekli daha iyi yöntemler geliştirmeye sevketmiştir.

Çizelge 3.1. Dizel Binek Araçlara Ait EURO Standartları ve Limit değerleri (Anonim, 2)

Standart	**CO (g/km)**	**HC+NOx (g/km)**	**NOx (g/km)**	**PM (g/km)**
Euro 1	2,72	0,97	-	0,14
Euro 2	1,00	0,7	-	0,08
Euro 3	0,64	0,56	0,5	0,05
Euro 4	0,50	0,3	0,25	0,025
Euro 5 a	0,50	0,23	0,18	0,0000225
Euro 5 b	0,50	0,23	0,18	0,0000225
Euro 6	0,50	0,17	0,18	0,0000225

Çizelge 3.2. Dizel ağır ticari araçların emisyon limitleri (Parlak, F., O., 2017)

Standart	**Tarih**	**Test**	**CO [g/kWh]**	**HC [g/kWh]**	**NO_X [/kWh]**	**PM [g/kWh]**
Euro 1	1992, <85 kW	UDC	4,5	1,1	8,0	0,612
	1992, >85 kW	R19	4,5	1,1	8,0	0,36
Euro 2	01.1996	UDC	4,0	1,1	7,0	0,25
	01.1998	R19	4,0	1,1	7,0	0,15
Euro 3	10.1999	ESC	1,5	0,25	2,0	0,02
	01.2000	ELR	2,1	0,66	5,0	0,10
Euro 4	01. 2005	ESC&ELR	1,5	0,46	3,5	0,02
Euro 5	01.2008	ESC&ELR	1,5	0,46	2,0	0,02
Euro 6	01.2012	WHSC	1,5	0,13	0,4	0,01

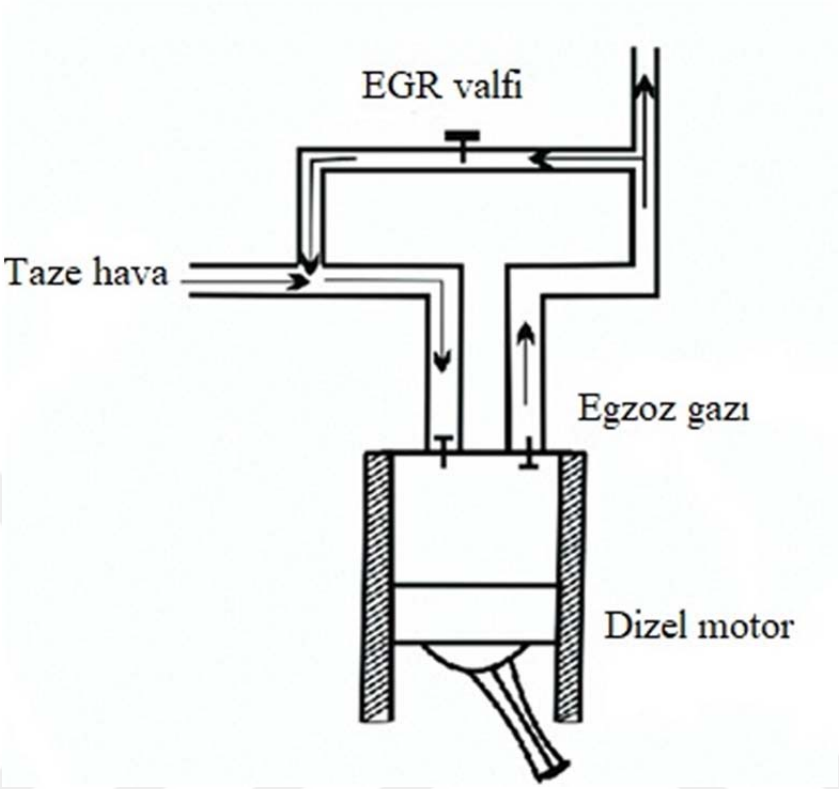
3.2. Emisyon Kontrol Yöntemleri

Kirletici emisyonların minimize edilmesini amaçlayan emisyon standartlarının koyduğu kısıtlamaları sağlayabilmek ancak Egzoz Gazı Resirkülasyonu (EGR), Dizel Partikül Filtresi (PF), Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC) ve Seçici Katalitik İndirgeyici gibi ek sistemlerin entegresiyle mümkün olmaktadır.

3.2.1. Egzoz Gazı Resirkülasyonu (EGR)

1970 lerden beri benzinli araçlarda ve sonrasında da dizel yolcu ve ağır hizmet araçlarında kullanılmaya başlayan EGR sistemi egzoz gazının bir kısmının bir valf yardımıyla silindir içerisine tekrar gönderilmesi ve bu sayede silindir içinde oksijence fakir bir karışım oluşturması, yanma hızını ile yanma için ihtiyaç duyulan maksimum sıcaklığı düşürerek NO_X emisyonunun %50'ye varan oranlarda azaltılması prensibiyle çalışır (Keskin, 2018; Parlak, 2017; Sitshebo, 2010).

Dizel motorlarda yüksek güç istenen anlarda silindire alınan yakıt miktarı artacağından ve buna bağlı hava fazlalık katsayısı azalacağından dolayı silindirde oksijen miktarı azalmaktadır. Sistemde EGR'nin varlığının oksijen miktarını daha da azaltmasından dolayı HC ve CO yeterince oksitlenememektedir. Bu da HC ve CO emisyonlarında artışa sebep olmakla birlikte kısmen yanmış yakıt ürünü olan PM oranını da yükseltmektedir (Gill, 2012). EGR nin çalışma prensibi Şekil 3.1. de gösterilmiştir.



Şekil 3.1.. EGR çalışma prensibi (Çalışkan, 2021)

3.2.2. Dizel Oksidasyon Katalisti (DOC)

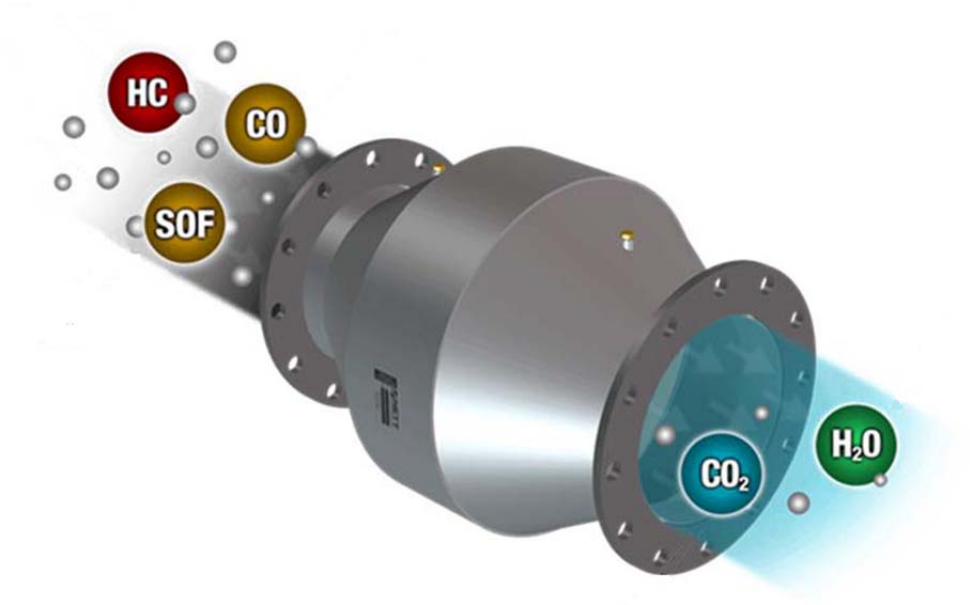
Dizel oksidasyon katalisti (DOC), dizel motorlardan çevreye salınan zararlı emisyon miktarını sınırlamak için düzenlemelerin getirilmesinden bu yana dizel egzoz sistemlerinin bir parçası olmuştur. DOC'un birincil işlevleri CO, yanmamış hidrokarbonları (Çözülebilir organik partiküller (SOF) dahil) oksitlemek olup bunun yanında partikül maddenin içindeki uçucu organik bileşikleri (absorbe edilmiş hidrokarbonları) oksitleyerek kütlesini %30 oranında azaltırken NO'nun oksidasyonunu da gerçekleştirir (Russell ve ark., 2011). DOC'ta gerçekleşen üç ana reaksiyon aşağıda gösterilmiştir (Mollenhauer ve Tschoeke; 2010).

$$CO + ½\ O_2 \rightarrow CO_2 \quad (3.1)$$

$$C_nH_m + (n+m/4)\ O_2 \rightarrow n\ CO_2 + m/2\ H_2O \quad (3.2)$$

$$NO + ½\ O_2 \rightarrow NO_2 \quad (3.3)$$

Denklem 3.1 ve 3.2 de egzoz gazındaki CO ve HC nin yanma odasında reaksiyona girmemiş olan oksijen ile oksidasyonu sonucu CO_2 ve H_2O oluşumu gösterilmiştir. DOC içinde gerçekleşen bir diğer reaaksiyon da denklem 3.3 de gösterilmiştir. DOC egzoz gazındaki NO nun bir kısmını NO_2'ye dönüştürerek NO_2/NO oranını artırır. Bu durum partikül filtresinin pasif rejenerasyonunu kolaylaştırdığı gibi SCR katallizöerlerinin performansını artırır (Gill, 2012).



Şekil 3.2. Dizel oksidasyon katalizörü (Çalışkan,2021).

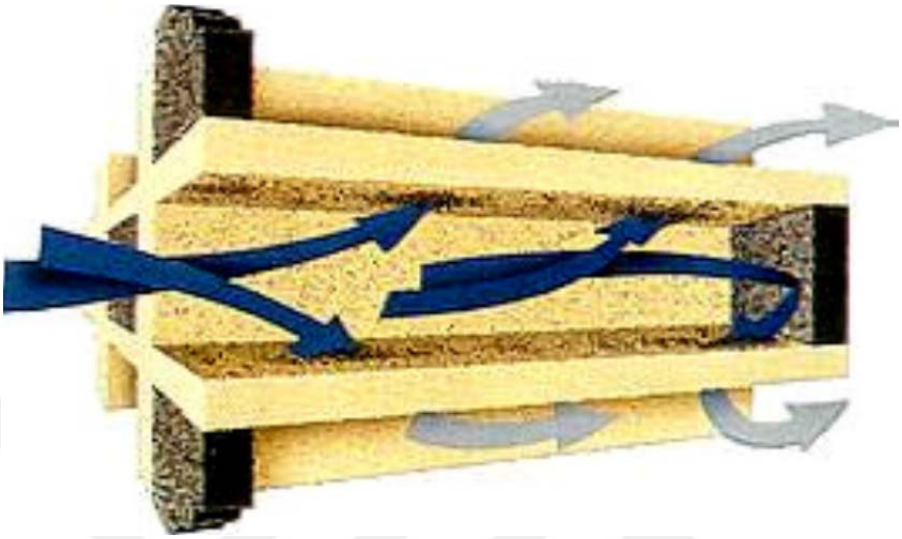
Dizel oksidasyon katalisti egzoz gazının yönlendirildiği 1 mm çapına sahip ve petek geometrisindeki seramik ya da metal kanallardan oluşmakta olup bu kanallar oksit karışımları (alüminyum oksit (Al_2O3), zirkonyum oksit (ZrO_2) ve seryum oksit CeO_2)) üzerine yayılı platinyum grubu (platinyum, paladyum) katalistler ile kaplanmıştır (Mollenhauer ve Tschoeke; 2010). Farklı tip ve materyaldeki dizel oksidasyon katalistleri Şekil 3.3. de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Farklı tip ve materyaldeki dizel oksidasyon katalizörleri (Anonim 4," n.d.)

3.2.3. Dizel Partikül Filtresi (DPF)

Dizel motorlarda partikül madde (PM) emisyonlarının kontrolü Dizel Partikül Filtresi adı verilen ve genellikle kordiyerit, silisyum karbür (SiC) veya alüminyum titanat (Al_2TiO_5) tabanlı bir duvar akış filtresi vasıtasıyla yapılır. Sıralı kare kanallardan oluşan bu sistemde egzoz gazı, çıkışı kapalı olan filtre duvarları vasıtasıyla açık bölüme yönlendirilir. Filte sisteminin yapısı egzoz gazına yol verirken kapalı filtre duvarları da partikül maddelerin yapışmasını sağlayarak %95-98 oranında etkin bir filtrelemenin gerçekleşmesini sağlar (Gill, 2012).



Şekil 3.4. Duvar akışlı DPF (Gill, 2012)

Filtrede biriken partikül madde daha katı bir filtrasyon sağlayarak filtre verimini yükseltirken, bu birikmenin belli bir seviyenin üzerine çıkması yakıt sarfiyatını artıracağı gibi motor elemanlarında da soruna ve filtre içinde basıncın artmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle biriken partikül maddenin belirli aralıklarla uzaklaştırılması gerekmektedir. Rejenerasyon adı verilen bu işlem aktif ve pasif olmak üzere iki faklı yöntemle yürütülür.

Aktif rejenerasyon, uzaklaştırılacak olan isin sıcaklığını oksitlenmenin başlayacağı sıcaklık olan 550 ℃-600 ℃ ye dışardan bir enerji vererek artırma ve böylece biriken fazla isi uzaklaştırma prensibiyle çalışır. Bu durum yüksek yakıt maliyeti gerektirdiği gibi karmaşık kontrol yöntemleri içermektedir (Keskin, 2018).

Johnson Matthey Şirketi tarafından geliştirilen ve Sürekli Rejenerasyon Sistemi (CRT) olarak adlandırılan pasif rejenerasyon yönteminde ise ek bir ısı kaynağına ihtiyaç duyulmadan motor egzoz sıcaklığında (200℃-450℃) rejenerasyonun gerçekleşmesi prensibiyle çalışır. DPF önüne dizel oksidasyon katalisti (DOC) yerleştirilir.

NO' nun bir kısmının DOC vasıtasıyla oksitlenmesi dizel partikül filtresi girişindeki NO_2/NO oranını artıracaktır. Daha sonra da NO_2 filtre duvarına yapışmış olan partikül madde ile reaksiyona girecek ve O_2 ye göre daha düşük sıcaklıkta oksidasyonun gerçekleşmesini sağlayacaktır (Ni, 2020., Reşitoğlu, 2016.)

3.2.4. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)

SCR sistemi katalizör ve indirgeyici sıvı vasıtasıyla egzoz gazındaki NO_X'i nitrojene (N_2) ve suya (H_2O) dönüştüren bir emisyon kontrol yöntemi olup bu yötemle dizel motorlu araçlarda %90'ın üzerinde bir verim elde edilebilmektedir (Keskin; 2019). 2005 yılından itibaren ağır vasıta ticari araçlarda kullanılmaya başlanmış olup hafif vasıta araçlarda da kullanımınının yaygınlaştırılması planlanmaktadır (Mollenhauer ve Tschoeke; 2010).

SCR sistemleri kullanılan indirgeyiciye göre NH_3-SCR ve HC-SCR olmak üzere ikiye ayrılırlar.

3.2.4.1. İndirgeyici Olarak Amonyak Kullanımı (NH_3 – SCR)

SCR prosesinde indirgeyici olarak amonyak ya da amonyak kazandırıcı çözeltinin kullanıldığı ve bu sayede katalizör üzerinde amonyak ve NO_X'in yüksek seçicilikle reaksiyona girerek nitrojen (N_2) ve su (H_2O) oluşturduğu sistemlerdir (Willi,1996).

NH_3 toksik yapısından dolayı araçta depolanması güvenlik açısından sorun teşkil etmektedir. Bu sorun 1990'lı yıllarda Avrupa Otomotiv Endüstrisinin NH_3'ün doğrudan depolanması yerine %32,5 üre ve %67,5 su içeren sulu üre çözeltisinden (adBlue) elde edilmesi hususunda vardıkları anlaşma yoluyla bertaraf edilmiştir. Endüstride gübre olarak kullanılan üre, değişen çevresel koşullarda oldukça kararlı bir yapıya sahip olmakla suda kolaylıkla çözünebilen bir yapıya sahiptir.

%32,5 oranında üre içeren sulu üre çözeltisi (adBlue) -11°C donma noktasında sahip ötektik bir karışım formundadır (Mollenhauer ve Tschoeke; 2010).

SCR katalizöründen önce yerleştirilen ve egzoz gazına püskürtülen çözeltinin içerisindeki katı üre parçacıkları erirken çözeltideki su da 133 °C'de buharlaşır ve NH_3 ile ara ürün olan izosiyanik asit oluşur. Daha sonra İzosiyanik asidin hidrolizi sonucunda yine NH_3 ve CO_2 oluşur (Keskin, 2016; Reşitoğlu, 2016; Mollenhauer ve Tschoeke, 2010; Willi, 1996). Bu oluşumları gösteren ısıl çözünme ve hidroliz reaksiyonları aşağıda verilmiştir (Denklem 3.4 ve 3.5).

$$NH_2\text{-}CO\text{-}NH_{2(katı)} \rightarrow NH_{3(gaz)} + HNCO_{(gaz)} \text{ (ısıl çözünme)} \quad (3.4)$$

$$NHCO_{(gaz)} + H_2O_{(gaz)} \rightarrow NH_{3(gaz)} + CO_{2(gaz)} \text{ (hidroliz)} \quad (3.5)$$

1 mol sulu üre çözeltisinden 2 mol NH_3 elde edildikten sonra temel olarak gerçek SCR reaksiyonları aşağıdaki şekilde ilerler.

$$4\,NO + 4\,NH_3 + O_2 \rightarrow 4\,N_2 + 6\,H_2O \quad \text{(Normal reaksiyon)} \quad (3.6)$$

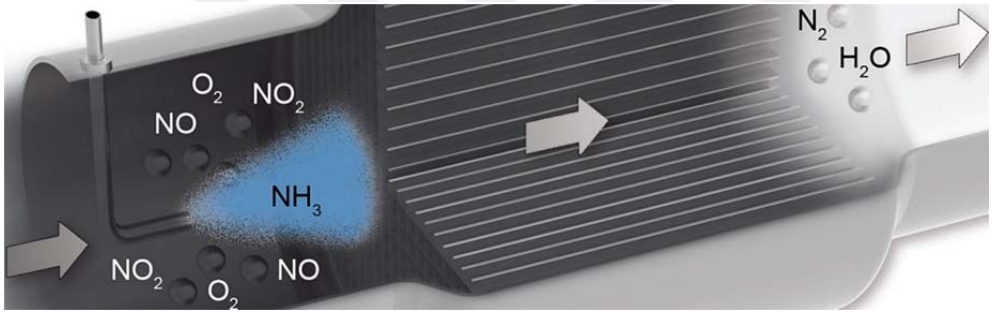
$$6\,NO_2 + 8\,NH_3 \rightarrow 7\,N_2 + 12\,H_2O \quad \text{(En yavaş reaksiyon)} \quad (3.7)$$

$$NO + NO_2 + 2\,NH_3 \rightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2O \quad \text{(En hızlı reaksiyon)} \quad (3.8)$$

Burada normal hızda gerçekleşen 3.6 numaralı ifadede verilen reaksiyonda NO_2 nin yer almadığı görülmektedir. Bunun temel sebebi 3.6 nolu reaksiyonun egzoz sisteminde SCR öncesinde yerleştirilmiş olan DOC vb. herhangi bir oksidasyon katalizörünün bulunmayışı ve NO nun oksitlenmemesidir. Bu da SCR'ye giren egzoz gazındaki NO_2/NO oranının yaklaşık 1/9 oranında olacağı anlamına gelir.

Oksijenin bulunmadığı 3.7 numaralı ifadedeki reaksiyonun hızının çok yavaş olmasının yanısıra, bir sıkıştırma ateşlemesi olan ve fakir karışım prensibiyle çalışan dizel motorlarda bunun gerçekleşmesi düşük ihtimaldir.

Ancak ihtiyaç duyulandan çok daha büyük olarak yerleştirilmiş bir DOC ve benzeri oksitleyici katalizör varlığı da NO_2/NO oranını artıracağından, yavaş seyredecek olan bu reaksiyon gerçekleşecektir ve SCR verimini azaltacaktır. Ancak oksidasyon katalistinin kapasitesi doğru ayarlandığında sistemde hem NO ve NO_2 (yaklaşık 1/1 oranında) hem de O_2 yeterli miktarda bulunacağı için düşük sıcaklıkta gerçekleşecek olan ve hızı en yüksek reaksiyon olan 3.8 numaralı reaksiyon gerçekleşecek ve SCR verimi maksimum olacaktır. (Keskin, 2018; Reşitoğlu,2016).



Şekil 3.5. SCR sistemi (Anonim 5)

SCR sisteminin 800 ℃-900 ℃Cl'er gibi yüksek sıcaklar yerine 150 ℃ - 500℃ sıcaklık aralığında indirgemeyi başarabilmesi için bir zorunluluk olan katalizör malzemenin taşıyıcı yapısı 3 farklı işlevi olan katmandan oluşur. Bu katalizörün temel yapısı metal malzeme ya da düşük termal genleşme katsayısına sahip olması nedeniyle kordiyerit esaslı seramik malzeme olup bir üst katmanda da gözenekli yapıyı oluşturan zeolit, TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 gibi oksitleri içeren tabaka bulunmakla birlikte bu gözenekli yapının aşınması katalizörün verimini artırır.

Kaplama elementlerinden oluşan son tabaka da Cu, Au, Ag, Pt, Pd, V, Mn, Cr, Co, Ni, Mo, W elementlerini içerir (Keskin, 2018)

3.2.4.2. İndirgeyici Olarak Hidrokarbon Kullanımı (HC-SCR)

SCR sisteminde amanyok ya da sulu üre çözeltisinin depolama, maliyet ve zor elde edilmesi gibi sorunlarından dolayı indirgeyici olarak HC bazlı yakıt kullanımı uzun yıllardır araştırma konusu olmuştur. (Willi,1996).

Katalizörün çeşidine bağlı olarak farklı HC bazlı yakıtlar kullanılabildiği bu sistem hem düşük (<350 °C) hem yüksek (>350 °C) sıcaklıklarda verimli bir şekilde NO_X'i indirgeyebilen en basit sistemdir. HC-SCR de önce NO, O_2 ile tepkimeye girerek NO_2'yi oluşturur (denklem 3.9) ve sonrasında HC oksitlenir. Bu oksitlenmiş HC ve NO_X daha sonra denklem (3.9) daki tepkime ile N_2, O_2 ve H_2O'yu oluşturken bu reaksiyonların hızları egzoz gazına ilave edilen hidrojen ile artış göstermektedir (Sitshebo, 2010).

$$NO + O_2 \rightarrow NO_2 \quad (3.9)$$

$$C_xH_yO_z + NO_x \rightarrow N_2 + O_2 + H_2O \quad (3.10)$$

Yüksek NO_X verimliliği açısından HC bazlı indirgeyicinin kalitesi önemli rol oynar. Bu SCR'lerde temel HC indirgeyici dizel yakıtın kendisi olmakla birlikte egzoz gazına püskürtülen çeşitli HC'ler ile verim yükseltilebilir. Örneğin etanol (C_2H_5OH) kullanımının $Ag\text{-}Al_2O_3$ katalizörünün NO_X dönüşüm performansını yüksek dercede artırdığı, propan, dekan, oktan, dodekan gibi alkanların da son derece başarılı indirgeme seviyeleri yakaladığı bilinmektedir (Sitshebo, 2010).

İyon zeolit esaslı katalizörler, alüminyum oksit ve bakır oksit esaslı katalizörler ve gümüş esaslı HC-SCR sistemi için çalışılmış olan ve iyi performans gösteren katalizörlerdir (Ilgaz, 2022).

4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Dizel motorların atmosfere saldığı zararlı NO_x kirleticiler ve bunların türevleri için gelecekte daha katı emisyon standartları uygulanacaktır. Günümüzde NO_x emisyonlarını azaltmak için çeşitli teknikler mevcuttur ve bunlar arasında SCR sistemleri bu emisyonları azaltmak için en etkili teknoloji olarak görülmektedir (Damma ve ark., 2019). Katalizörler NO_x ile reaksiyona girerek onları N_2 ve H_2O gibi zararsız emisyonlara dönüştürdüğü için hayati öneme sahiptir. Halihazırda yaygın olarak kullanılan NH_3-SCR lerde kullanılan tipik katalizörler, dar ve nispeten yüksek bir sıcaklık aralığına sahiptir (350 ℃ - 400 ℃). Bunu yanında NH_3-SCR'nin 11,4 ℃'de üreyi dondurması ve görece yüksek maliyetlere sebep olması gibi dezavantajları vardır (Lee ve Choi, 2019). Bu nedenle birçok araştırmacı düşük sıcaklıklarda yüksek verimli NH_3-SCr'ler için aktif katalizörler geliştirmeye çalışırken, bazı araştırmacılar karbon monoksit (CO-SCR), hidrojen (H_2-SCR) ve hidrokarbon (H_2-SCR) gibi alternatif sistemler üzerinde çalışmaya devam etmektedir (Chong ve ark., 2010; Wang ve ark., 2007).

HC-SCR, Held ve ark. ile Iwamoto ve ark. tarafından yapılan öncü çalışmalardan bu yana NO_X azaltmada kullanım için umut verici bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Ayrıca indirgeyici depolamak için ek alana ihtiyaç duymaması ve mevcut yakıtları doğrudan kullanma gibi avantajları vardır. HC-SCR sisteminde metal oksitler, soy metaller ve zeolitler gibi bazı taşıyıcı malzemeler, daha iyi katalitik aktivite için yüzey alanını ve gözenekliliği geliştirmek için sıklıkla kullanılır (Lee ve ark., 2019; Keskin, 2021). Bu bağlamda SO_2 direnci ve düşük sıcaklıklarda yüksek SCR aktivitesi gibi özellikler Ag/TiO_2 kullanımını öne çıkarmaktadır.

Dizel motorların egzoz gazı sıcaklığı, sürüş koşulları, ilk çalıştırma ve araç yükü gibi çeşitli faktörlere bağlı olarak genellikle 180 ℃-350 ℃ arasında değişir (Lee ve ark., 2021). Bu çalışma aralığında SCR katalizörlerinin yetersiz aktivitesi, NO_x dönüşüm verimliliğini sınırlar. Bu nedenle son zamanlarda yapılan çalışmalar,

katalizörlere bazı metal katkı maddelerinin eklenmesi ve farklı hazırlama yöntemleri gibi yaklaşımlarla düşük çalışma sıcaklıklarında NO_X dönüşüm performansının artırılmasına odaklanmıştır. Sıcaklık faktörünün yanı sıra, SCR katalizörleri için bir başka zorluk, bileşenlerin küllerine maruz kalma ile ilişkili deaktivasyondur. Gerçekten de kül, yağlama yağından, çeşitli motor korozyonundan ve yakıttaki metalleden kaynaklanmaktadır. Külün kimyasal bileşiminin esas olarak Ca, Mg, P, Zn ve S'den oluştuğu bilinmektedir (Dahlin ve ark., 2016). Özellikle biyodizel gibi alternatif yakıtların kullanıldığı motorların egzoz hattında yakıt üretimi sırasında kulanılan katalizörlerden fosfolipidlerin ve alkali metallerin neden olduğu fosfor oranında artış olmuştur. Deaktivasyonun etkisi özellikle düşük reaksiyon sıcaklıklarında belirgindir. Dizel motorlar da giderek daha verimli yakıt tüketecek şekilde üretildiğinden egzozlarının da daha soğuk olması beklenmektedir. Ayrıca sera gazı emisyonlarını azaltmak için seçeneklerden biri olan biyodizel yakıt kullanımı ile konvansiyonel dizele göre daha farklı kirleticilerin olacağı aşikardır. Biyodizelin ham maddesinden veya üretim sürecinden kaynaklanan bu kirleticiler, katalizörlerin daha hızlı bozulmasına neden olabilir (Dahlin ve ark., 2016). Bu kül kalıntılarının SCR sisteindeki katalizörüne güçlü bir şekilde maruz kalması kirliliğe neden olabileceğinden ve gözenekleri tıkayarak aktif yüzey alanının azaltabileceğinden, bu kirleticilerin SCR katalizörlerinin katalitik performansını ne ölçüde etkilediğini bilmek kritik öneme sahiptir. Böylece olası deaktivasyonları gözlemleyerek reaksiyonun tersinirliği hakkında bir görüş elde etmek mümkündür.

Son zamanlarda literatürde çeşitli zehirlenme etkilerini aydınlatmaya yönelik birçok çalışma yayınlanmıştır. Chen ve ark. NH_3-SCR sisteminde kullanılan Cu-SSZ-13 katalizöründeki fosfor varlığının, katalizörün katalitik özellikleri, dayanıklılığı ve kükürt direnci üzerindeki etkisini karakterizasyon ve kinetik analiz yoluyla araştırdı. Eklenen az miktarda fosforun katalizörün fizyokimyasal özelliklerinden hafif bir değişikliğe neden olduğu, ancak yükleme 0,40 mmol/g_{cat}'i aştığında SCR aktivitesini engellediğini görmüşlerdir.

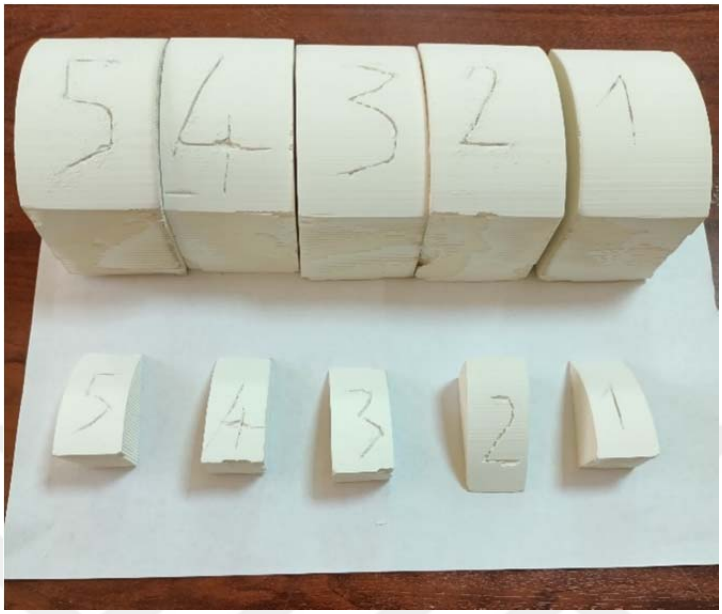
Albert ve ark. tarafından 2019 yılında yapılan başka bir çalışmada, Cu-SAPO-34 katalizörü üzerine K, Ca, ve Mg metallerinin yüklemelerini içeren bir dizi numune hazırlanmış ve katalitik özelliklerdeki değişim değerlendirilmiştir. Katalizör yüzey alanı aktivasyonunun 0.050 mmol/g_{cat} metal içeriğine kadar korunduğu, ancak 0.050 mmol/g_{cat} değerinden sonra zeolit yapısının tahrip olmasıyla SCR performansının düştüğü görülmüştür.

5. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan kordiyerit malzemelerin özellikleri, kordiyerit malzemelerin yüzey alanını genişletmek için uygulanan yöntem, bu malzemelerin hangi kimyasallarla ne oranda kaplanacağı, kaplamı işlemi ile katalizörlerin elde edilme basamakları, katalizörlerin özelliklerinin analiz edilmesi ve bu analizlerin elde edildiği cihazların özellikleri açıklanmıştır. Bunun yanında katalizörlerin indirgeme kabiliyetlerini test edebilmek için tasarlanmış test düzeneğine, bu düzeneği oluşturan parçalara ve kontrol ünitesine ait bilgilere yer verilmiştir.

5.1. Katalizörlerin Oluşturulması

SCR test düzeneğinde performans deneyleri yapılacak olan katalizörlerin üretimi Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında gerçekleştirildi. Katalizörlerin üretiminde ana taşıyıcı yapı olarak hazır şekilde tedarik edilen kordiyerit ($2Al_2O_3 – 5SiO_2 – 2MgO$) kullanıldı. 103x130 mm ebatlarındaki kordiyerit taşıycılar kesilerek SCR deney düzeneğinde kullanılması amacıyla beş adet büyük ve XRD, SEM, BET analizlerinin yapılmasında kullanılması amacıyla beş adet küçük parça olmak üzere toplamda on adet taşıyıcı yapı elde edildi.



Şekil 5.1. Kordiyerit test numuneleri ve analiz numuneleri

Elde edilen on adet kordiyerit malzeme yüzey alanının artırılabilmesi ve kaplamaya hazır hale getirilebilmesi amacıyla okzalik asitle ön muameleye tabi tutuldu. Bu ön muamele işleminde 0,5 m^2/g yüzey alanına sahip kordiyerit malzemenin yapısını oluşturan alüminyum ve magnezyumun aşınması neticesinde yüzey alanının artması ve silisyumun aşınmaması sayesinde taşıyıcı yapı ana iskeletinin korunması sağlanmıştır. Bu amaçla 250 g okzalik asit, 500 ml saf su ve kordiyeritler behere konulmuş, 90-100 °C'de dört saat boyunca ısıtılarak kordiyeritlerin dağlanması sağlanmıştır. Oksalik asitle muameleye tabi tutulan kordiyeritler dört saatin sonunda saf su ile iyice yıkanarak asitten arındırılmış ve bir gece boyunca saf suda bekletilmiştir. Sonrasında 120 °C'de etüv fırınında 3 saat boyunca kurutulmuş ve akabinde kül fırınında 550 °C'de üç saat süresince kalsinasyona tabi tutularak kaplanmaya hazır hale getirilmiştir.



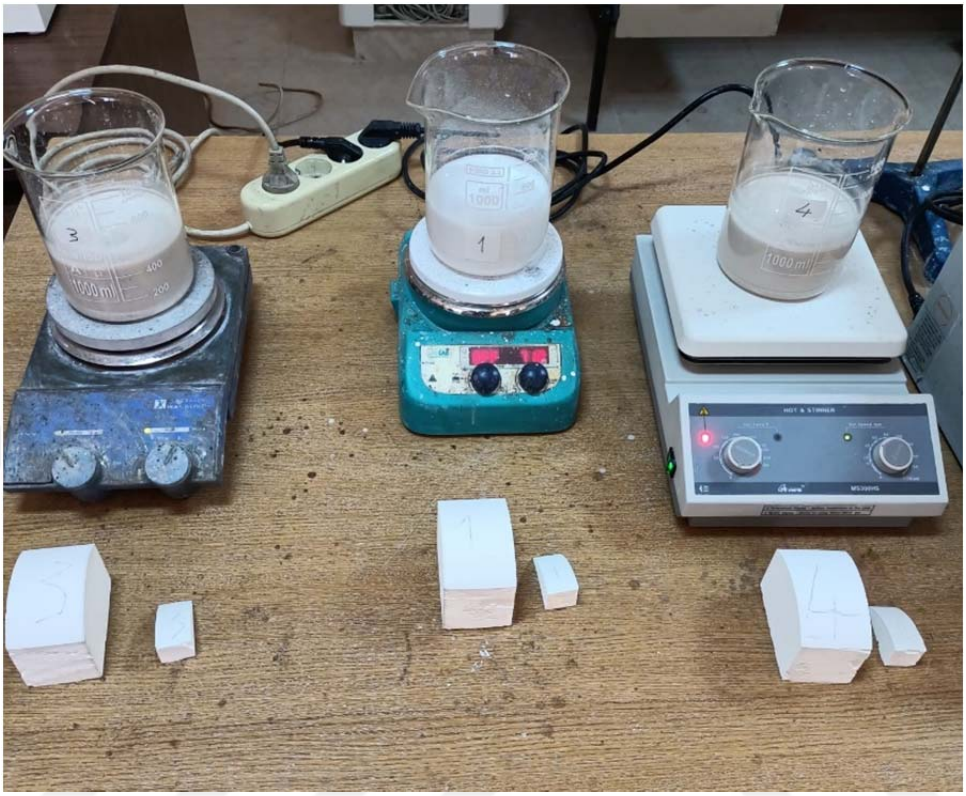
Şekil 5.2. Okzalik asitle ön işkeme tabi tutulan kordiyeritler

SCR deney düzeneğine yerleştirilecek olan katalizörlerin oluşturulması için daldırma metodu kullanılmış ve Ag (gümüş) esaslı ve toplam katalitik etki göstermesi beklenen maddelerin (Ag, TiO_2, Ca, Se) ağırlığı 50 g olan beş farklı solüsyon hazırlanmıştır. Tüm katalizörlerin elde edilmesi için hazırlanan solüsyonlarda gümüş oranı katalitik etki göstermesi beklenen toplam ağırlığının %3'ü olacak şekilde (1,5 g) sabit tutulmuştur. Katalitik etki göstermesi beklenen kimyasal oranları ve formülüne göre konulan malzeme oranları Çizelge 5.1. de verilmiştir. Çizelgede malzeme sütununda kullanılan ana elementler yer alırken, (a) bölmesi ana elementin karışımdaki yüzdesini ve ağırlığını, (b) bölmesi de formüle göre kullanılan malzeme ağırlığını göstermektedir.

Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasal oranları

	1.		**2.**		**3.**		**4.**		**5.**	
Malzeme	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
Ag	1,5 %3	2,36	1,5 %3	2,36	1,5 %3	2,36	1,5 %3	2,36	1,5 %3	2,36
Ca	x	x	0,5 %1	0,92	0,5 %1	0,92	0,5 %1	0,92	0,5 %1	0,92
Se	x	x	x	x	0,554 %0,5	0,25	1,109 %1	0,50	1,664	0,75
TiO_2	48,5 %97	48,5	48 %96	48	47,75 %95,5	47,75	47,5 %95	47,5	47,25 %94,5	47,25

İlk solüsyon için 1,5 g gümüş (Ag) içeren 2,36 g gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve 48,5 g titanyum dioksit kullanılmıştır. Hassas tartıda tartılarak içerisinde 200 ml saf su bulunan behere bu karışım 300 °C'de ve 400 devir/dak'da manyetik karıştırıcıda yaklaşık bir buçuk saat boyunca çamurumsu bir kıvam alana kadar karıştırıldı.



Şekil 5.3. Solüsyonun manyetik karıştırıcıda karıştırılması işlemi

Sonrasında önceden ısıtılmış olan etüv fırında 130 °C'de üç saat bekletilerek kurutuldu. Üç saatin sonunda fırından çıkarılarak beherden sıyrılıp porselen kaba aktarıldı ve 550 °C'deki kül fırınında üç saat boyunca kalsine edildi.



Şekil 5.4. Etüv fırınında kurutma ve kül fırınında kalsine işlemi

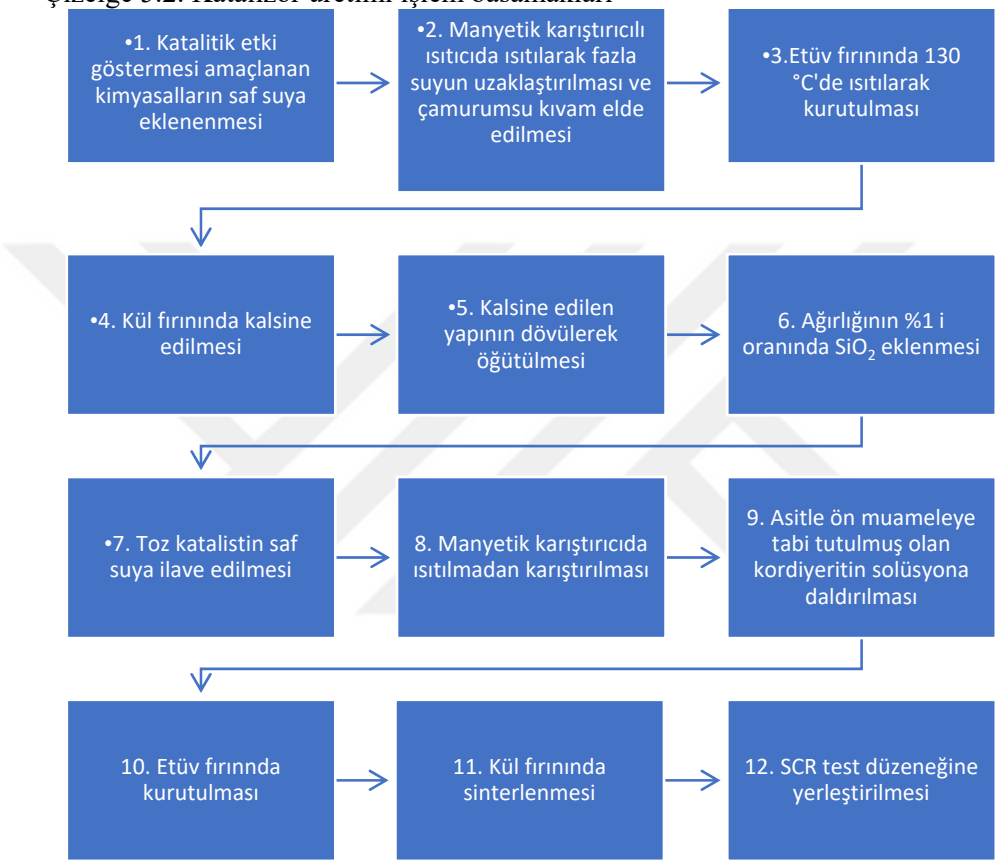
Kalsinasyon sonrasında kül fırınından çıkarılan malzeme dövülerek öğütülüp toz haline getirildi. Toz halindeki malzeme ağırlığı tartıldı. 45 g olarak tartılan toz halindeki katalizörün ağırlığının %1'i oranında 0,45 g silisyum dioksit (SiO_2) eklendi. Böylece toz katalistimiz üretilmiş oldu.

5.2. Kordiyeritin Daldırma, Kurutma ve Sinterleme İşlemleri

Toz haline getirilen malzeme, içerisinde 400 ml saf su bulunan behere aktarılarak manyetik karıştırıcıda ısıtılmadan 1saat boyunca karıştırıldı. Bu karışıma daha önce oksalik asitle ön muamale yapılarak kaplanmaya hazır hale gelen kordiyeritlerden ikisi (performans testlerinde bir büyük ve analiz edilmek üzere bir küçük kordiyerit) daldırıldı ve solüsyonun bal peteği yapısındaki gözeneklerden taşıyıcı yapının her yerine nüfuz etmesi sağlandı. Sonrasında 130 °C'deki etüv fırınında bir saat boyunca kurutuldu. Fırından çıkarılan kordiyerit için daldırma ve kurutma işlemi bir kez daha tekrarlandı ve ardından üç saat boyunca

550 °C'deki kül fırınında kalsine edilerek ilk katalizör yapı üretilmiş oldu. Üretilen katalizör AT katalizörü olarak isimlendirildi.

Çizelge 5.2. Katalizör üretimi işlem basamakları



İki numaralı katalizörün elde edilmesi için, Çizelgede belirtiln oranlarda gümüş nitrat ($AgNO_3$) ve titanyum dioksit (TiO_2) kullanılarak yukarıda numaralandırılan işlem basamakları tekrarlanmış, beşinci basamakta toz haline getirilen malzmeye Çizelge 4.1. de belirtilen miktarda kalsiyum hidroksit ($CaOH_2$) eklenerek karıştırılmış ve karışımın ağırlığı tartılarak bu ağırlığın %1'i oranında silisyum diosit (SiO_2) ilave edilerek işlem basamakları aynı şekilde devam ettirilmiştir. Elde edilen ikinci katalizör ATC olarak isimlendirilmiştir.

Diğer üç katalizör için ise yine gümüş nitrat ($AgNO_3$) miktarı sabit kalmak koşulu ile birinci işlem basamağında katalitik etki göstermesi beklenen madde miktarı içerisindeki selenyum oranı %0,5 olacak şekilde selenyum dioksit eklenmiş ve bu oranda da titanyum miktarı azaltılmıştır. Diğer işlem basamakları aynı şekilde uygulanarak üçüncü katalizör elde edilmiş ve ATCS1 katalizörü olarak isimlendirilmiştir.

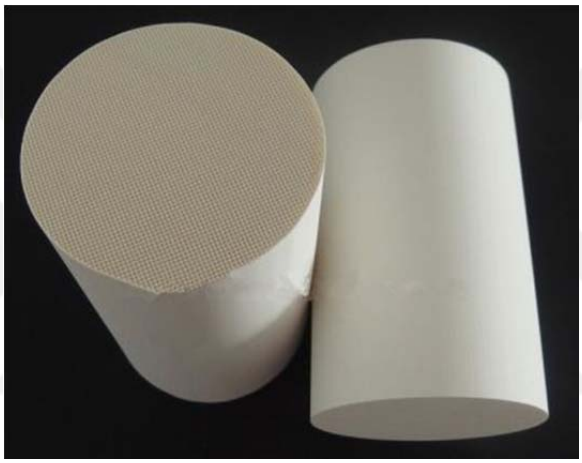
Dördüncü katalizörde selenyum oranı %1 ve beşinci katalizörde de %1,5 olacak şekilde tüm işlemler tekrar edilmiştir. Katalitik etki göstermesi beklenen 50 gramlık madde miktarının %1'i oranında selenyum içeren dördüncü katalizör ATCS2 ve %1,5 oranında selenyum içeren beşinci katalizör de ATCS3 olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 5.5. Kurutma ve kalsinasyon işlemleri

5.3. Kordiyeritin Özellikleri

Katalizörlerin üretiminde ana taşıyıcı yapı olarak hazır şekilde tedarik edilen kordiyerit ($2Al_2O_3 – 5SiO_2 – 2MgO$) kullanıldı. 103x130 mm ebatlara ve inç karede 400 adet gözeneğe sahip olan bu kordiyerit malzemelerin ana taşıyıcı yapı olarak tercih edilmesinin sebebi düşük ısıl genleşme sabitine ve çok iyi seviyede ısıl şok, kimyasal ve mekanik dayanıma sahip olmaları ve refrakter özellik göstermeleridir (Wang ve ark. 2015).



Şekil 5.6. Bal peteği formundaki kordiyerit malzeme

5.4. Katalizörlrin Teknik Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Cihazlar

Bu bölümde üretilen katalizörlere ait özelliklerin tespit edilmesinde kullanılan ekipmanlar (XRD, BET and SEM) ve teknik özellikleri incelenecektir.

5.4.1. X – Ray Difraktometresi (XRD)

X-Ray Difraktometresi (XRD) malzemelerin kristal yapılarının özgünlüğüne dayanarak; gönderdiği X ışınlarının yansıma motiflerinden faydalanarak tahribatsız şekilde yapısal bir kimlik oluşturur. Tezimizde X-Ray Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB)

bulunan PANalytical EMPYREAN XRD marka cihaz kullanılarak katalizörlerin yapısal çözümlemesi yapılmıştır.



Şekil 5.7. PANalytical EMPYREAN XRD

Kullanılan cihazın görüntüsü Şekil 5.7. de yer alırken cihazın teknik özellikleri de Çizelge 5.3 te yer almaktadır.

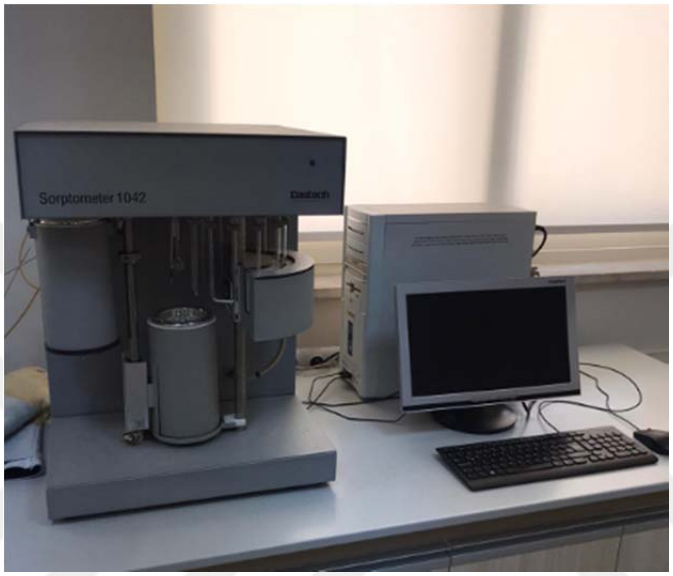
Çizelge 5.3. PANalytical EMPYREAN XRD marka cihazın teknik özellikleri

X-Işını Tüpü:	Cu-Ka
Çalışma Voltaj Aralığı	20 – 50 kV
Çalışma Akım Aralığı	5 – 60 mA
Gonyometre çapı	480 mm
Gonyometre Geometrisi	Dikey gonyometre, teta-teta ve alfa-1
En küçük adım büyüklüğü	0.00010 ($\theta/2\theta$)
Gonyometre Tarama Hızı	0.0001^0 / dak and 70^0 / dak
Bir Açıdan Diğer Açıya Geçiş Hızı	500^0/dak
Maksimum Kullanılabilir Ölçüm Açıları	$-111^0 < 2\theta < 168^0$
Maksimum Sayım Kapasitesi	1x106 sinyal / saniye
Sensör	Piksel tabanlı yüksek hız dedektörü
Minimum Piksel Alanı	70-mikron x 70 mikron
Haritalama	2 Boyutlu
Optik Modül	Bragg-Brentano

5.4.2. BET Analiz Cihazı

Bet cihazı kat veya toz halindeki seramik malzemeleri, absorbentleri, boya ve kaplama malzemelerini, tıbbi implantları, elektronik malzemeleri adsorbentleri Brunauer, Emmet ve Teller metoduyla azot gazı adsorbsiyonu yöntentemiyle gözenek boyutunu ve boyut dağılımını bakımından küçük orta, büyük ölçeklerde ve yüksek kalitede analiz edebilmekte ve yüzey alanı ölçümleri yapabilmektedir. Kordiyeritlerin asitle muamele işlemleri sonrası yüzey alanlarındaki artışı

miktarının tespiti Çukurova Üniversitesi Merkez Laboratuvarındaki BET Analiz Cihazı yardımıyla yapılmış olup cihaza ait görüntü Şekil 5.8'de yer alırken teknik özellikleri de Çizelge 5.4. te verilmiştir.



Şekil 5.8. Kelvin 1042 Sorptometresi

Çizelge 5.4. Kelvin 1042 Sorptometresine ait teknik özellikler

Gaz Hacmi Ölçüm Aralığı	0,05 – 20 cc
Ölçülebilir Birim Alan (SSA)	0,01 m^2/g
Gözenek Boyutu [nm]	0,8 – 200 nm
Kabiliyet	1 çevrimde 6 numune ile çalışabilir
Gaz Giderme Sıcaklığı	35 – 350 ^0C
Analiz Periyotu	15 dakika (tek nokta)

5.4.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Şekil 5.9. da tezimizde kullanılan Taramalı Elektron Mikroskobu gösterilmiştir.



Şekil 5.9. FEI marka Quanta 650 Field Emission SEM model analiz cihazı

Taramalı Elektron Mikroskou elektron hüzmesinden faydalanarak sıvı haricindeki iletken veya yalıtkan (kaplanarak iletken hale getirilmesi marifetiyle) her tür metal, fiber, plastik, polimer ve biyolojik materyalin iç yapısını şekilsel, boyutsal, topografik oalarak incelemekle birlikte malzemedeki aşınma hakkında fikir verir, bileşenlerine mercek tutar.

Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (ÇÜMERLAB) bulunan FEI marka Quanta 650 Field Emission SEM model cihaz ayrıca EDXS sistemi kullanılarak sınırlandırılmış alan taraması ve X-ışını grafiği çıkarılarak sayısal ve nitel analiz yapılabilmektedir. Çizelge 5.5. te tezimizde kullanılan bu cihaza ait teknik özellikler verilmiştir.

Çizelge 5.5. FEI Quanta 650 Field Emission SEM marka Taramalı Elektron Mikroskobunun Teknik Özellikleri

Yüksek Vakumda; 30 kV'da	1,2 nm (SE)
Yüksek Vakumda; 1 kV'da	2,3 nm (SE)
Düşük Vakumda; 30 kV'da	3,0 nm (SE)
Düşük Vakumda; 30 kV'da	3,0 nm (SE)
Dedektörler	EDXS - GSED - SE - BSE
Hızlandırma Voltajı	100 V – 30 kV
Probe Akımı	100 nA
Büyütme oranı	6- 1.000.000 x

5.5. Katalizörlerin Oluşturulmasında Kullanılan Kimyasallar ve Özellikleri

5.5.1. Etil Alkol (CH_3CH_2OH)

Deneylerimizde NO_X emiyonlarının azaltılmasında Hidrokarbon indirgeyici olarak etil alkol kullanılmıştır. Molekül ağırlığı 46.069 g/mol ve kimyasal formülü CH_3CH_2OH olan renksiz etil alkol, 1013 hPa basınç altında 78.23 °C kaynama noktasına, -114,15 °C erime noktasına ve 0, 79 g/cm^3 yoğunluğa sahiptir.

5.5.2. Gümüş Nitrat ($AgNO_3$)

Gümüş nitrat, hazırlanan beş katalizörümüzde de sabit oranda kullanılmıştır. Merck markalı gümüş nitrat solüsyonumuzun kimyasal formülü $AgNO_3$ olup CAS numarası 7761-88-8 dir. Katı formda ve renksiz olan gümüş nitratın molekül ağırlığı 169,87 g/mol, erime noktası 212 ℃, 1013 hPa basınç altında kaynama noktası 444 ℃, yoğunluğu 4.350 g/cm^3 ve 20 ℃ sudaki ph seviyesi 4-5 arasıdır (“Anonim 6).

5.5.3. Titanyum Dioksit (TiO_2)

Titanium dioksit, hazırlanan beş katalizörümüzde de değişen oranlarda kullanılmıştır. Merck markalı titanyum dioksit solüsyonumuzun kimyasal formülü TiO_2 ve CAS numarası 13463-67-7 dir. Beyaz renkli ve katı formda olan titanyum dioksitin molekül ağırlığı 79,87 g/mol, erime noktası 1850 ℃, 1013 hPa basınç altında kaynama noktası 2900 ℃, 25 ^{0}C deki yoğunluğu 4,26 g/cm^3 ve 20 ℃ sudaki ph seviyesi 7-8 arasıdır (Anonim 7).

5.5.4. Kalsiyum Hidroksit ($Ca(OH)_2$)

Kalsiyum hidroksit, AT katalizörü hariç diğer dört katalizörde de sabit oranda kullanılmıştır. Merck markalı kalsiyum hidroksit solüsyonumuzun kimyasal formülü $Ca(OH)_2$ ve CAS numarası 1305-62-0 dır. Katı formda olan kalsiyum hidroksitin molekül ağırlığı 74,1 g/mol, erime noktası 450 ℃, ve 20 ℃ deki yoğunluğu 2,240 g/cm^3, kalsiyum hidroksite doymuş sudaki ph değeri 12,6 dır. (Anonim 8).

5.5.5. Selenyum Dioksit (SeO2)

Selenyum dioksit AT ve ATC katalizörleri hariç diğer üç katalizörde artan oranlarda kullanılıştır. Merck markalı selenyum dioksit solüsyonunun kimyasal formülü SeO_2 ve CAS numarası 7446-08-4 tür. Katı formda olan selenyum dioksitin molekül ağırlığı 110,96 g/mol, erime noktası 340 ℃, ve 20 ℃ deki yoğunluğu 3,950 g/cm^3, 20 ℃ sudaki ph değeri 2 dir. (Anonim 9).

5.5.6. Okzalik Asid ($C_2H_2O_4$)

Okzalik asit tüm kordiyeritlerin yüzey alanının artırılması amacıyla ön muameleden geçirilme işleminde kullanılmıştır. Carlo Erba markalı okzalik asitin kimyasal formülü $C_2H_2O_4$ olup CAS numarası 6153-56-6 dır. Sıvı formdaki Oksalik asitin molekül ağırlığı 126 g/mol, 20 ℃ deki yoğunluğu 1,65 g/cm^3 ve sudaki ph değeri 1,5 tir. (Anonim 10).

5.6. Katalizörlerin Elde Edilmesinde Kullanılan Cihazların Teknik Özellikleri

Bu bölümde katalizörleri üretilme aşamalarında kullanılan cihazlar ve teknik özellikleri ele alınmıştır.

5.6.1. Radwag As 220. R2

Kimyasalların hassas tartımı amacıyla of RADWAG AS 220.R2 marka analitik terazi kullanılmış olup hassas teraziye ait resim Sekil 5.10. da ve teknik özellikleri de Çizelge 5.6. da verilmiştr.



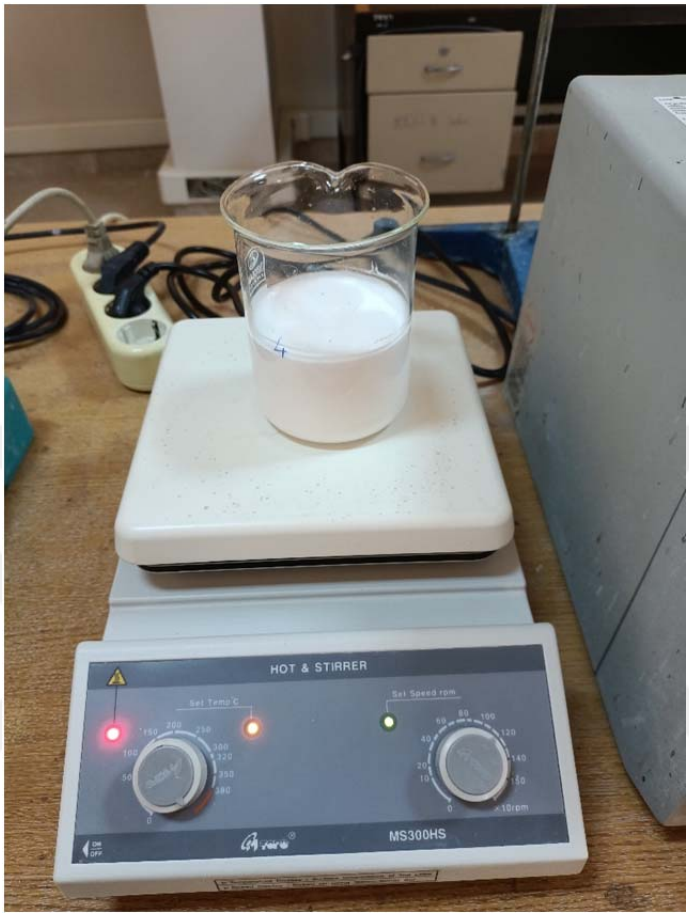
Şekil 5.10. Radwag AS 220 R2 Marka Analitik Terazi

Çizelge 5.6. RADWAG AS 220.R2 teknik özellikler

Kapasite	220 g/10 mg
Dara Aralığı	220g
Hassasiyet	0,1 mg
Tekrarlanabilirlik	0,1 mg
Kararlılık Süresi	2 s
Doğrusallık	±0,2 mg
Brüt Ağırlık	9,3 kg

5.6.2. Manyetik Karıştırıcı

Solüsyon hazırlanmasında kullanılan MTOPS MS300 HS marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcının görüntüsü Şekil 5.11'de ve teknik özellikleri Çizelge 5.7. de verilmiştir.



Şekil 5.11. MTOPS MS300 HS marka Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı

Çizelge 5.7. MTOPS MS300 HS marka Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcının Teknik Özellikleri

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_2O)
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

5.6.3. Etüv Fırın

Solüsyonun ve kordiyeritin kurutulmasında kullanılan MEMMERT BAIC UNB 500 marka Etüv fırına ait teknik özellikler Çizelge 5.8. de verilmiştir.

Çizelge 5.8. MEMMERT BAIC UNB 500 marka Etüv fırına ait teknik özellikler

Model	UNB 500
Hacim	108 litre
İç Ebatlar (GxDxY)	560 mm x 480 mmx 400 mm
Dış Ebatlar (GxDxY)	710 mm x 760 mm x 550 mm
İç Yapı	Paslanmaz Çelik
Hava Sirkülasyonu	Doğal
Ağırlık	50 kg
Güç	2000 W

5.6.4. Sinterleme Fırını

Katalizörlerin elde edilmesi sırasında, kalsinasyon işlemleri Protherm Marka PLF 110/6 Model sinterleme fırını kulanılarak gerçekleştirilmiştir. Sinterleme fırınına ait teknik özellikler Çizelge 5.9. da ve cihaza ait görüntü de Şekil 5.12. de verilmiştir.

Çizelge 5.9. Protherm Marka PLF 110/6 Model Sinterleme Fırınına Ait Teknik Özellikler

Model	PLF 110/6
Maksimum Sıcaklık	1100 °C
Maksimum 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



Şekil 5.12. Protherm Marka PLF 110/6 Model Sinterleme Fırını

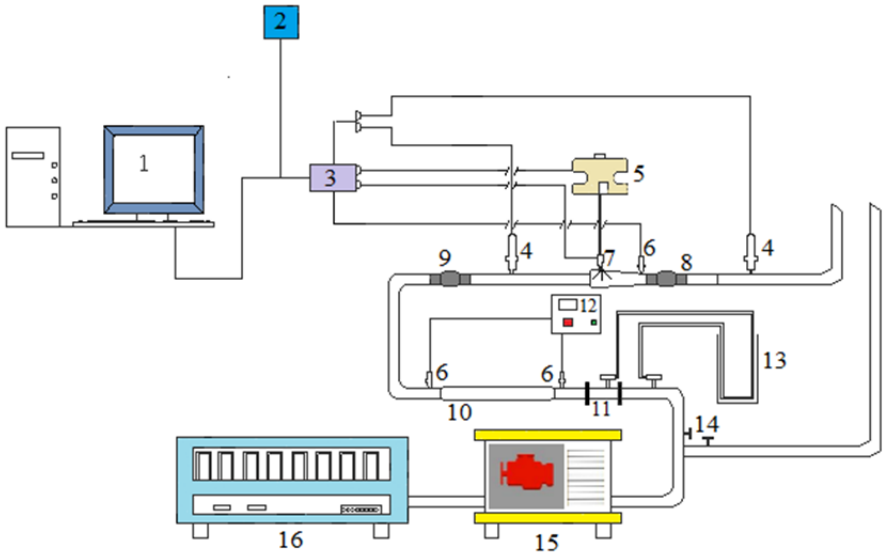
5.7. SCR Performans Deneyleri Test Düzeneği

Bu bölümde Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında kurulmuş olan ve SCR performans testlerinin gerçekleştirildiği test düzeneği, bu düzeneğe ait bileşenlerin özellikleri incelenecektir.

5.7.1. SCR Performans Test Düzeneğine Genel Bakış

Etil alkol indirgeyiciliğinde gümüş esaslı katalizörler selenyum ilavesinin katalizörlerin NO_X dönüşüm performanslarına etkisinin araştırıldığı bıu çalışmada deneyler Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında özel olarak dizayn edilmiş SCR test düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Bu test düzeneğinde AT, ATC, ATCS1, ATCS2, ATCS3 olarak isimlendirdiğimiz sırasıyla Ag/ TiO_2, Ag-Ca/TiO_2, Ag-Ca-Se (%0,5) /TiO_2, Ag-Ca-Se (%1) /TiO_2, Ag-Ca-Se (%1,5) / TiO_2 katalizörlerinin etil alkol indirgeyiciliğinde 1 kW, 3 kW, 5 kW yükler altındaki jeneratörün duman tahliye sisteminde 30000 h^{-1} gaz saatlik alan hızında (GHSV), 270 °Cile 180 °Cderece sıcaklıklar arasında NO_x dönüşüm oranları test edilmiştir. Güç yükleyicisi altında çalışan jeneratörün duman tahliye borusu, küresel vana yardımı ile test düzeneğine doğru ve doğrudan atmosfere olacak şekilde ikiye ayrılmıştır. Egzoz sistemine gidecek olan gaz debisi küresel vana ve orifis plakası yardımı ile ayarlanmıştır. Egzoz gazı, egzoz borusu içerisine yerleştirilen rezistans ve bunun bağlı olduğu ısı kaynağı ile ısıtılmış ve bu sıcaklık termokapıl, sıcaklık sensörü yardımı ile ölçülerek istenilen seviyelerde ayarlanabilmiştir. 270 °C ye kadar ısıtılan ve etil alkol püskürtülen egzoz gazı, katalizörlerimizin yerleştirildiği SCR bölmesinden geçirilmiştir. Etil alkol mikro işlemci kontrollü ve 6 delikli enjektör ve pompa vasıtasıyla püskürtülmüştür. SCR bölmesi öncesi ve sonrasında yerleştirilen NO_X sensörleri ve elektronik kontrol ünitesi vasıtasıyla elde edilen veriler dijital ortama aktarılmıştır. Deneylerin gerçekleştirildiği test düzeneğine ve elemanlarına ait şematik görünüm Şekil 5.13. de verilmiştir.



Şekil 5.13. SCR test düzeneği

1- Bilgisayar
2- 24 V Güç Kaynağı
3- Elektrik Kontrol Ünitesi
4- NO_x Sensörü
5- İndirgeyici Tankı
6- Termokapıl
7- Enjektör
8- Pompa
9- DOC (Dizel Oksidasyon Katalizörü)
10- Rezistans Bölmesi
11- Orifis Plakası
12- Isıtıcı Kontrol Ünitesi
13- U Manometre
14- Küresel Vana
15- Dizel Motor
16- Güç Yükleme Ünitesi

5.7.2. Performans Test Düzeneği Elemanlarına Ait Teknik Özellikler

Bu bölümde SCR performans test düzeneğinde kullanılan ekipmanlara ait teknik özellikler anlatılacaktır.

5.7.2.1. NO_X Sensörleri

Deneylerdeki temel ölçüm parametresi olan NO_X emisyonları, indirgeyici olarak kullanılan etil alkol sisteme püskürtülmeden önce ve SCR katalizöründen sonra yerleştirilen iki adet Continental UniNOX sensörü vasıtasıyla ölçülmüştür. İlk sensör etil alkol püskürtülmeden önceki NO_X emisyonunu ölçme amacıyla yerleştirilirken ikinci sensör ile de indirgeyici ve katalizör ile etkileşim sonrası emisyon değerlerini ölçmek amaçlanmıştır. Şekil 5.14. de gösterilen Continental UniNOX sensörleri vasıtasıyla ölçülen değerleri almak amacıyla CAN J1939 protokolüne uygun bir program kodlanmış ve datalar sensörlerden bilgisayara PCAN USB aracılığıyla aktarılmıştır.



Şekil 5.14. Continental UniNOX Sensörü

5.7.2.2. Elektronik Kontrol Ünitesi, Pompa ve Enjektör

Katalizörlerin etil alkol katkısı ile birlikte indirgeme performanslarının test edilmesi amacıyla egzoz gazı katalizörün yer aldığı odaya girmeden önce etil alkol enjekte edilmektedir. Bu amaçla 5 bar basınca kadar basma kapasitesine sahip bir adet pompa ve bir adet hidro elektronik enjektör kullanılmış olup görüntüsü Şekil 5.15 te yer almaktadır. Etil alkolün sisteme girişini sağlayan pompa ve enjektörün kontrolü, bu iki bileşene kumanda eden Arduino MEGA 2560 elektrik kontrol ünitesi ve bununla entegre paket programı ile sağlanmıştır. Arduino MEGA 2560 elektronik kontrol ünitesine ait teknik özellikler Çizelge 5.10. da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Arduino Mega 2560 teknik özelikleri

Mikrodenetçi	ATmega2560
Çalışma Voltajı	5V
Giriş Voltajı (Önerilen)	7 – 12 V DC
Giriş Voltajı (Limit Değerler)	6 – 20 V
SRAM	8 KB
Saat Hızı	16 MHz
I/O Başına DC Akım	40 mA
3.3 V Pin DC Akımı	50 mA
Flash Vellek	256KB (8 KB'ı bootloader tarafından kullanılır)
EEPROM	4 KB



Şekil 5.15. Pompa, enjektör ve elektronik kontrol ünitesi Arduino MEGA 2560

5.7.2.3. Dizel Motor

Üretilen Gümüş esaslı katalizörlerin NOX dönüşüm performanılarının incelenmesi amacıyla AKSA marka A2CRX08 model 2 silindirli dizel motorun ürettiği egzoz gazı kullanılmıştır. Egzoz gazı elde edilmesinde kullanılan bu jeeratöre ai teknik özellikler Çizelge 5.11. de verilmiştir.



Şekil 5.16. AKSA bmarka A2CRX08 model jeneratör

Çizelge 5.11. AKSA marka A2CRX08 model jeneratör

Motor Modeli	A2CRX08
Silindiir Sayısı	2 Silindirli, V tipi
Silindir Hacmi (L)	0,794
Sıkıştırma Oranı	23:1
Kullanılan Yakıt	Dizel
Hız (devir/dk	3000
Güç (kW)	10
Frekans (Hz)	50
Alternatör Üreticisi	Mecc Alte
Faz	3
Voltaj (V)	400/230
Rotor	Tek Yataklı Milli
Elektrik sistemi	12 V DC
Yakıt Sarfiyatı (L/saat)	4
Dimensions	1152 mm / 776 mm / 890 mm

5.7.2.4. Orifis Plakası ve U Manometre

Sisteme giren gazın alan hız değeri motor duman tahliye borusuna yerleştirilen ve 10000 h^{-1} ve 50000 h^{-1} arası ölçüm yeteneğine sahip orifis plakası ve buna bağlı U manometre vasıtasıyla yapılmıştır. Çalışmalarımız 30000 h^{-1} alan hızında yapılmıştır.



Şekil 5.17. Orifiz Plakası ve U Manometre

5.7.2.5. Sıcaklık Kontrol Ünitesi

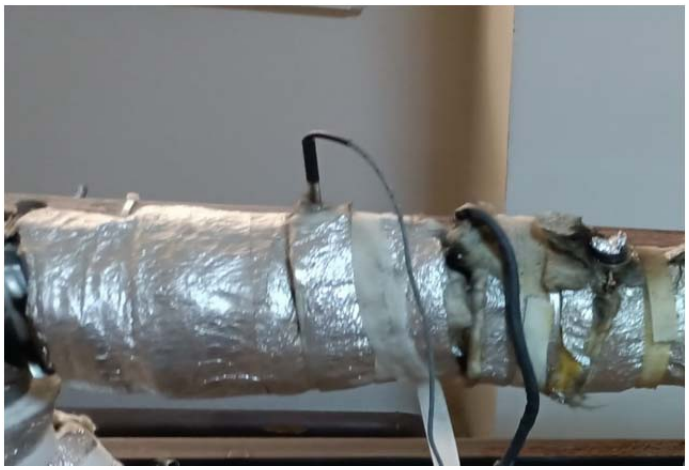
Egzoz gazı egzoz borusu içerisine yerleştirilen reziztanslar vasıtasıyla ısıtılmıştr. Gaz sıcaklığının istenilen değerlere yükseltilmesi ve sıcaklığın istenildiği anda kesilebilmesi gibi sıcaklık kontrol ayarları ise opak kapaklı PlASTIM marka PP3004 model pano içersine yerleştirilen GEMO marka AT 961 model, 0℃ ile 400℃ arası ölçüm aralığı olan sıcaklık kontrol ünitesi yardımıyla yapılmış olup görüntüsü Şekil 5.17. dedir. Deneylerimiz sıcaklığın NO_X dönüşüm performansına etkisinin incelenmesi amacıyla 180 ℃ ile 270 ℃ arasında yapılmıştır.



Şekil 5.18. GEMO AT961 marka Sıcaklık Kontrol Ünitesi

5.7.2.6. K tipi Termokapıl

-200 ℃ ile 1370 ℃ arasında ölçüm yapabilen 2 adet K tipi termokapıl sıcaklık sensörü olarak kullanılmış olup görüntüsü Şekil 5.19. dadır.



Şekil 5.19. K Tipi Termokapıl

5.7.2.7. Güç Yükleme Ünitesi

NO_X emisyonlarının artan yükler karşısında değişim göstermesinden dolayı performans testleri jeneratörün her bir katalizör için 1 kW, 3 kW ve 5 kW yükleri altında yüklendiği durumlar için ayrı ayrı gerçekleştirildi. Bu amaçla 10 kW ya kadar güç yüklemesi sağlayan rezistanslardan oluşan ve Şekil 5.20. de görüntüsü yer alan güç yükleme ünitesi kullanılmıştır.



Şekil 5.20. Güç Yükleme Ünitesi

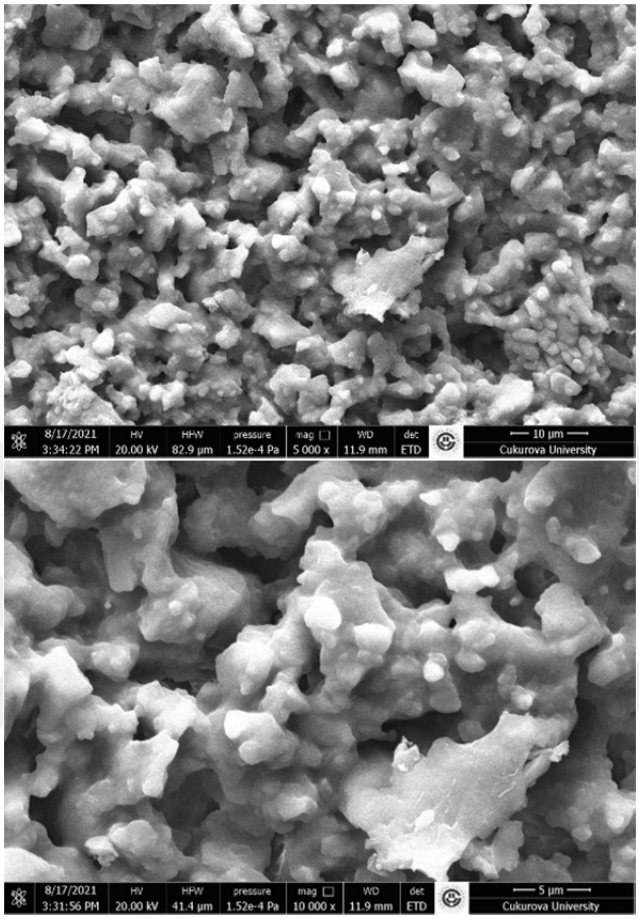
6. BULGULAR VE TARTŞMA

Bu bölümde hazırlamış olduğumuz, AT (Ag/TiO_2), ATC ($Ag\text{-}Ca/TiO_2$), ATCS1 ($Ag\text{-}Ca\text{-}Se$ (%0,5) $/TiO_2$), ATCS2 ($Ag\text{-}Ca\text{-}Se$ (%1) $/TiO_2$) ve ATCS3 ($Ag\text{-}Ca\text{-}Se$ (%1,5) / TiO_2) katalizörlerinin morfolojk ve yapısal özellikleri, kimyasal analizleri, kristal yapıları ve yüzey alanı inceleelerinin sonuçlarına yer verilmiştir. Ayrıca Deney düzeneğine yerleştirilen $AgTiO_2$ esaslı, Ca ilaveli ve artırılan oranlarda Se katkılı katalizörlerin 30000 h^{-1} gaz saatlik alan hızında, 1 kW, 3 kW, 5 kW yükler altında ve 180 °C ve 270 °C sıcaklık aralığında, hidrokarbon indirgeyici olan etil alkol kullanılarak NO_x dönüşüm performansları incelenerek önümüzdeki yıllarda yapılacak çalışmalara katkısı tartışılmıştır.

6.1. Katalizörlerin Yapısal ve Kimyasal Özeliklerine Ait Analiz Sonuçları

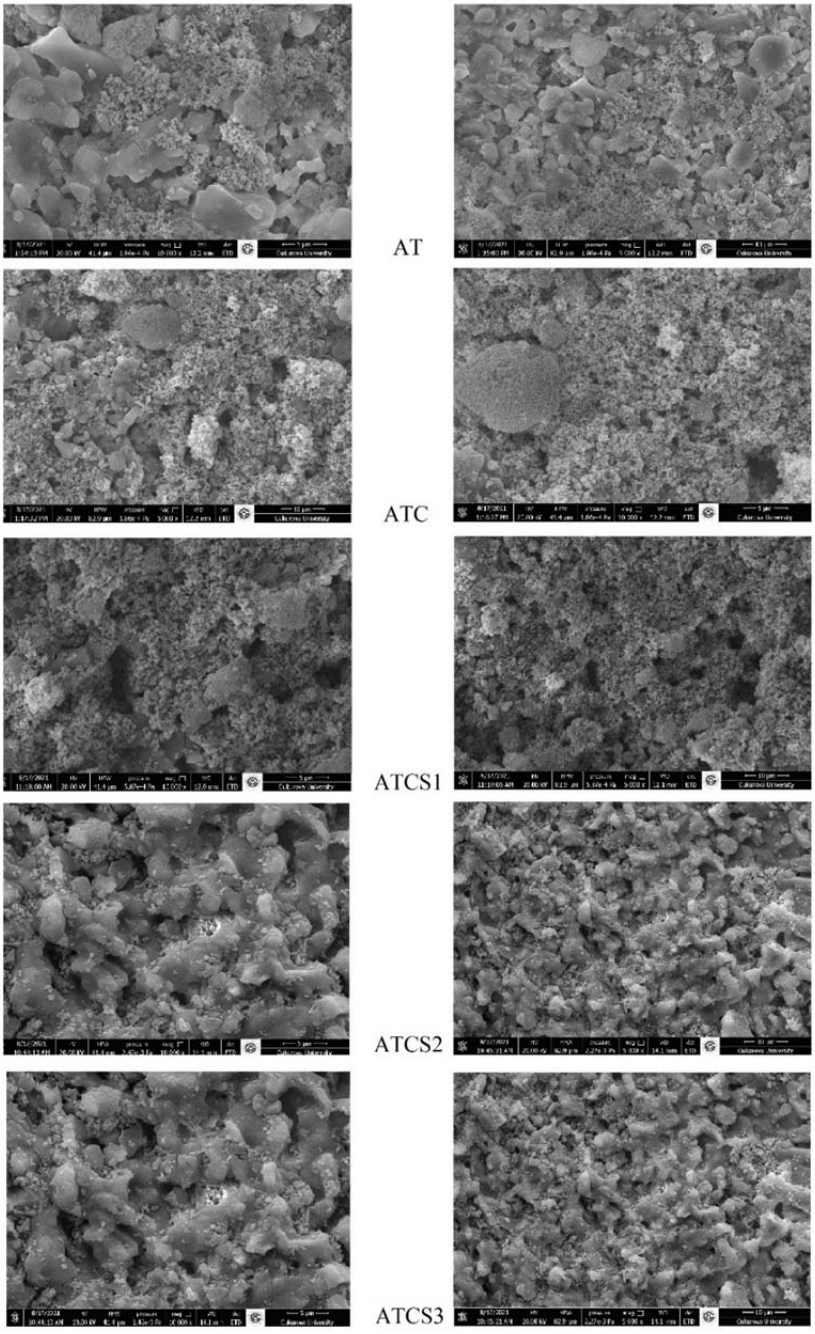
6.1.1. SEM Analizi ve Sonuçları

Yüzey yapısının ve morfolojinin incelelenmesi katalizör harekelerinin belirlenmesinde çok büyük rol oynadığından dolayı katalizörlerin nanoboyuttaki yapısı SEM ve EDS analizleri yardımıyla incelenmiştir. SEM analizleri sonucunda görüntüler 5000 kat ve 10000 kat büyütülerek alınmıştır. Karşılaştırmanın daha kolay yapılabilmesi ve kordiyerit yüzeyini kaplayan elementlerin dağılımının daha iyi anlaşılabilmesi için kaplanmamış kordiyeritin de SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 6.1 kaplanmamış kordiyeritin yüzey görüntüsünü vermektedir.



Şekil 6.1. Kaplanmamış kordiyerite ait SEM görüntüleri

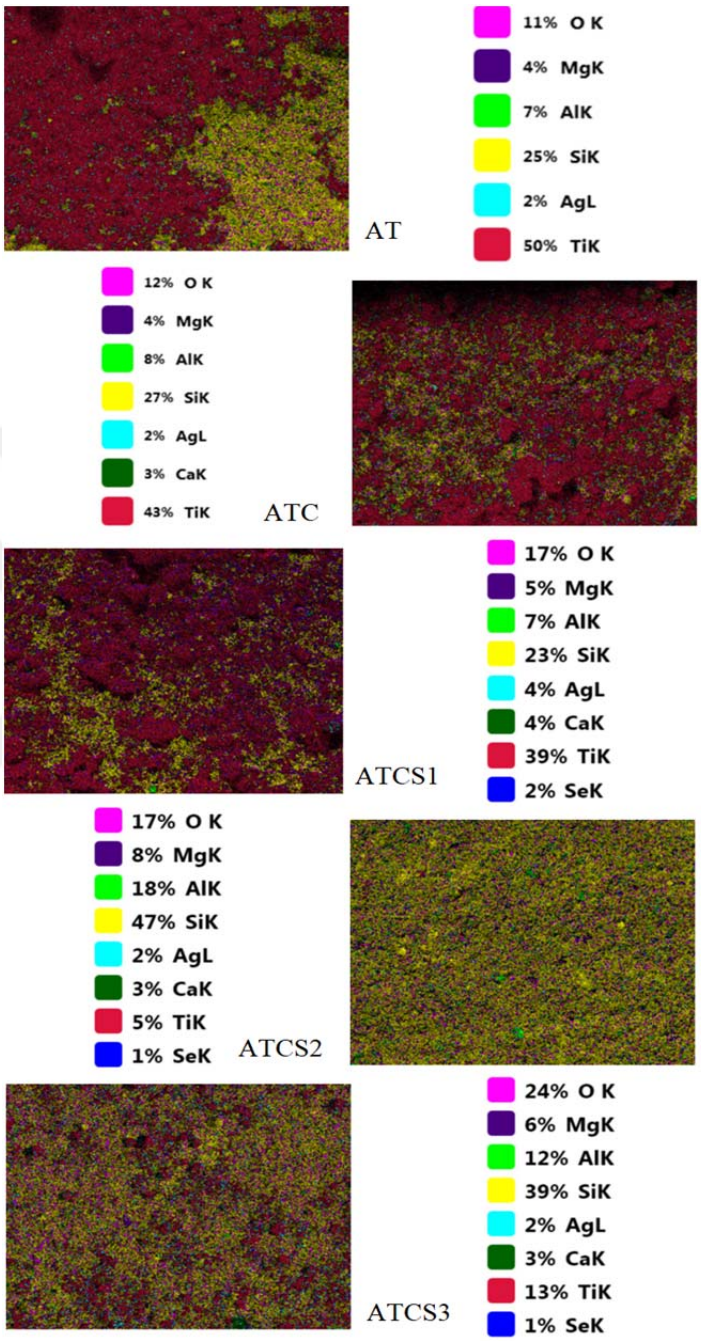
Alt bölümdeki görüntü 10000 kat büyütülmüş yapıya aitken üst bölümdeki kordiyeritin 5000 kat büyütülmüş yüzey yapısına ait olup kordiyeritin gaz çıkışına elverişli gözenekli yapısı görüntülerden kolaylıkla anlaşılmaktadır.



Şekil 6.2. Katalizörlere ait SEM görüntüleri

5 adet katalizörümüze ait Şekil 5.2. deki 5000 ve 10000 kat büyütülmüş SEM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere kaplama elementleri kordiyerit yüzeyleri üzerinde küçük parçacıklar halinde düzenli bir dağılım göstermiştir ki bu durum da bize katalizörlerin yüksek derecede NO_X dönüşüm performansı sağlayabileceğini gösterir. Bununla beraber kordiyeritlerin gözenekli yapısı kendini muhafaza etmiş, Oksijen tonlarının oluşturduğu parlak alanlar görülürken aglomer formasyonu gözlemlenmemiştir.

Kordiyeritlerin yüzeyine tutunmuş olan katalitik elementlerinin yayılımını ve oranlarını incelemek için birçok noktadan görüntü alarak yapılan EDS haritalama işleminin sonuçları Şekil 6.3.' te verilmiştr. Buna göre beş katalizörün de yapısında O, Mg, Al, Si, Ag ve Ti elementleri gözlemlenmiş olup dört katalizörde Ca, üç katalizörde de Se oluşumu görülmüştür ki bu da bize kaplama işlemlerinin başarıyla tamamlandığını göstermektedir. Kaplama işlemindeki en büyük element miktarı TiO_2 bileşenine ait olduğundan yüzeye tutunma oranı en çok olan Ti elementi olmakla birlikte Ag elementi tüm kataliörlere birbirine yakın seviyede tutunmuştur.



Şekil 6.3. .Katalizörlere ait EDS haritalama görüntüleri

6.1.2. BET Analiz Sonuçları

Kaplanmamış kordiyeritin asitle muamelesi sonucu yüzey alanındaki değişimin tespiti amacıyla yapılan BET analizlerinin sonuçları Çizelge 6.1 de verilmiştir. Buna göre normal şartlarda 0,5 m^2/g civarında olan kordiyerit malzemelerin yüzey alanı asitle dağlama işlemi sonrasında en az 5 kat (ATCS2 katalizörü) ve en fazla 44 kat (AT katalizörü) olmak üzere değişen oranlarda artış göstermiştir. AT katalizörü dışındaki katalizörlerin yüzey alanlarının nispeten daha az artış göstermesindeki nedenin kaplama elementlerinin gözenekleri tıkaması olduğu düşünülmektedir.

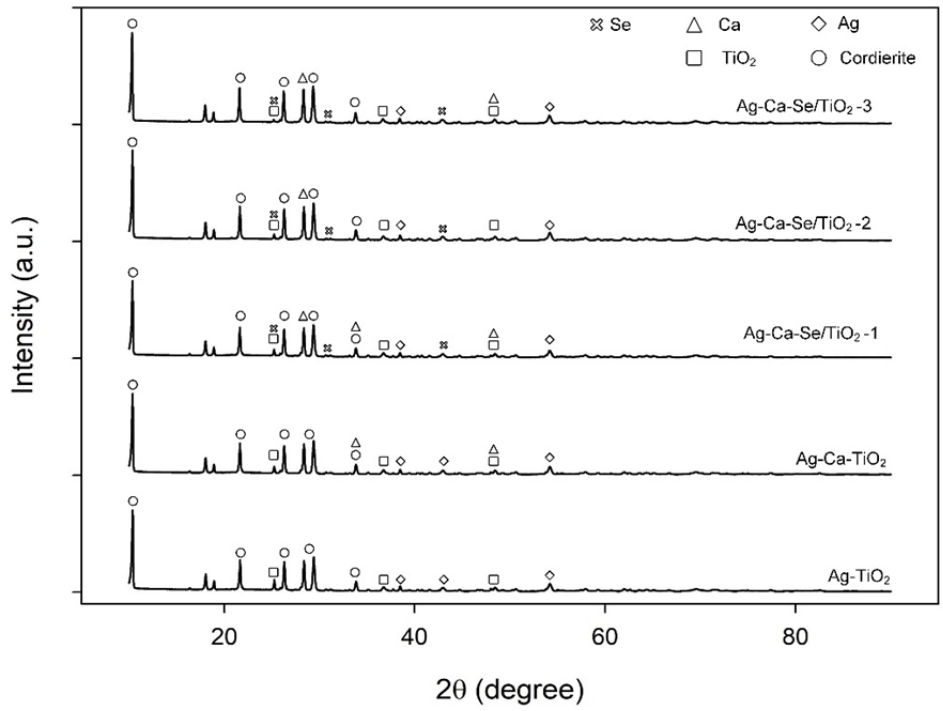
Çizelge 6.1. BET Analiz Sonuçları

Katalizörün Adı	**BET Yüzey Alanı (m^2/g)**
AT	22.73
ATC	5.6
ATCS1	7.6
ATCS2	2.5
ATCS3	3.8

6.1.3. XRD Anaizine Ait Sonuçlar

Katalizörlerin kristal yapısının analiz edilebilmesi amacıyla XRD analizleri gerçekleştitilmiştir. 5 katalizöre ait XRD desenleri Şekil 6.4'te verilmiş olup katalizörlere ait desenlerin benzer olduğu gözlemlenmiştir. Kordiyeritin TiO_2'nin ve Ag'nin karakteristik tepe noktaları tüm katalizörlerde gözlemlenmiştir. Katalizörlere ait tüm desenlerede en yoğun tepe noktalarının kordiyerite ait olduğu görülmüştür. 2θ=10.37°, 21.62°, 26.24°, 28.28°, 29.29° ve 54,16° deki kırınım tepeleri kordiyerite aitken 2θ= 25.27°, 37.69° ve 47.98° deki kırınım tepeleri TiO2 ye ve 2θ= 38.37° and 44.6° deki tepeler de Ag ye aittir. AT katalizörü dışında tüm

katalizörlere ait XRD desenlerinde gözlemlenen 2θ=28.9° deki kırınım Ca ya ait olup yalnızca ATCS1, ATCS2, ATCS3 katalizörlerine ait desenlerde gözlemlenen 2θ= 25.36°, 31.03°, 44.22° deki kırınımlar da Se ye aittir ki bu durum da Ag/TiO_2 esaslı katalizörlere Ca ile zehirlemesi ve Se katkısının başarılı olduğu hususunda Sem ve EDS analizlerini destekler niteliktedir.



Şekil 6.4. Katalizörlere ait XRD analizi desenleri

6.2. Performans Testi Sonuçları

6.2.1. NOX İndirgeme Sistemi Olmadam Yapılan Ölçüm Sonuçları

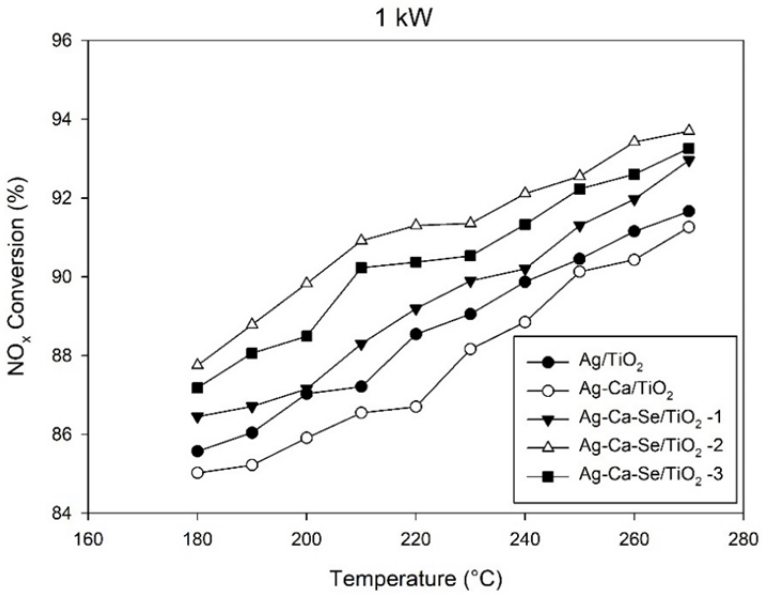
SCR Performans test düzeneğinde kullanılan dizel iki zamanlı dizel motora ait inirgeme sistemi olmaksızın 1 kW, 3 kW ve 5 kW motor güçlerinde yapılan ölçümlere göre elde edilen emisyon değerleri Çizelge 6.2 de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2. NO_X indirgeme sistemi olmadan elde edilen emiyon değerleri

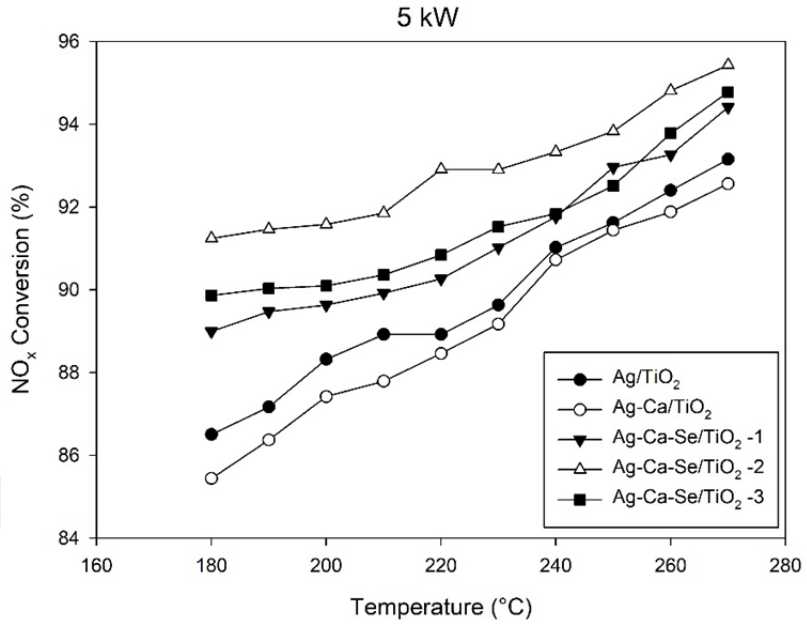
Engine load	NOX (ppm)	NO_2 (ppm)	C_xH_y (ppm)	CO (%)	O_2 (%)	CO_2 (%)	HC:NOX
0 kW	184	9	64	0.061	15.75	3.65	0.347
1 kW	263	16	64	0.048	14.93	4.27	0.243
3 kW	387	16	63	0.033	13.73	5.11	0.162
5 kW	375	12	63	0.033	13.05	5.73	0.168

6.2.2. Katalizörerin NO_X Dönüşüm Performansları

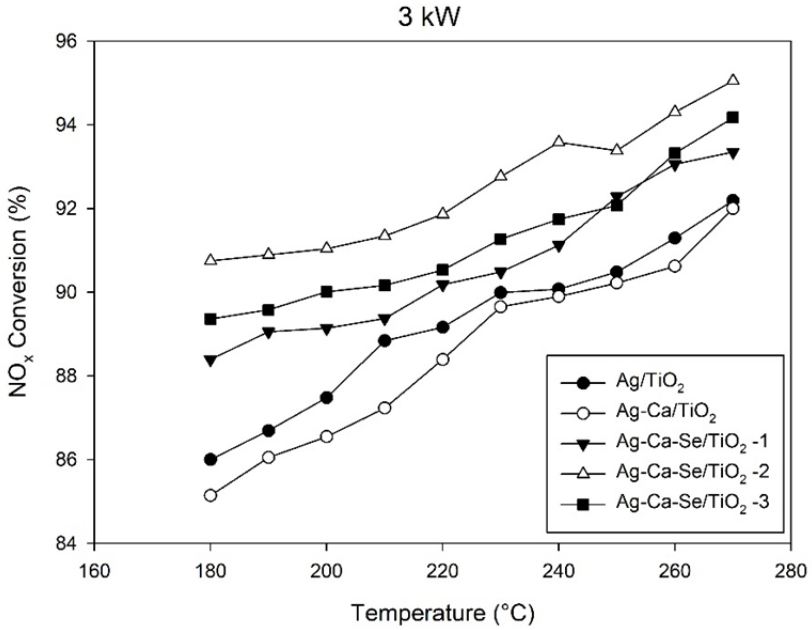
SCR performans test düzeneğinde TiO_2 destekli ve Ag bazlı AT katalizörü, Se ilave etmediğimiz Ca ile zehirlenen ATC katalizörü ve yine Ca ile zehirlenen ancak değişen oranlarda Se katkılı, ATCS1, ATCS2 ve ATCS3 katalizörleri olmak üzere beş katalizörümüz etil alkol indigeyiciliğinde 1 kW, 3 kW, 5 kW motor yüklerinde, 30000 h^{-1} alan hızında ve 180 ℃ ile 270 ℃'ler arasında 10 ℃ aralıklarla test edilmiştir. Testlere ait sonuçlar Şekil 6.5-6.7. de gösterilmiştir.



Şekil 6.5. 1 kW yük altında NO_X dönüşüm oranları



Şekil 6.6. 3 kW yük altında NO_X dönüşüm oranları



Şekil 6.7. 5 kW yük altında NO_X dönüşüm oranları

6.2.3. NO_X İndirgeme Performansına Motor Yükleri ile Sıcaklığın Etkisi

Katalizörler 1 kW, 3 kW ve 5 kW motor yükleri altında test edilmiştir. 180°C – 270°C arasında yapılan ölçümlerde tüm katalizörlerin NO_X indirgeme verimlerinin sıcaklık ve güç yüklemesi altında artığı görülmüştür. Tüm katalizörler en iyi performanslarını her güç yüklemesi için 270°C'de verirken en kötü performans 180°C'de görülmüştür. Katalizörler arasındaki verim farkının düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğu görülürken artan sıcaklıklarda bu fark azalma eğilimi göstermiştir.

Yine tüm katalizörlerin artan güç yüklemeleri altında veriminin artığı görülmüştür. Katalizörler her sıcaklık seviyesi için maksimum performansını 5 kW güç altında sergilerken, en kötü performanslar da 1 kW yük altında gözlemlenmiştir. Yükselen motor yükleri altında O_2 ihtivasının artması, DOC veriminin azalması ve CO, HC ihtivasının artması bu performans yükselişinin sesebeplerinden gösterilebilir.

Katalizör içerisinde en iyi performansı 270°C ve 5 kW altında ATCS2 katalizörü gösterirken en kötü performansı 180°C'de ve 1kW yük altında ATC katalizörü göstermiştir (Şekil 6.6-7-8).

6.2.4. NO_X İndirgeme Performansına Ca Zehirlenmesi ile Se İlavesinin Etkisi

Çalışmamızda NO_X dönüşüm performansına Ca etkisinin test edilebilmesi için AT katalizörü dışındaki tüm katalizörlere sabit oranda Ca eklenmiştir. EDS haritalama görüntüsünden de anlaşılacağı üzere Ca, eklendiği tüm katalizör yüzeylerinde homojen bir dağılım göstermiştir. Şekil 6.6-6.8. de görülmektedir ki tüm güç yüklemeleri altında ve her sıcaklıkta Ca tarafından zehirlenen ATC katalizörü, Ca ihtiva etmeyen AT katalizöründen daha düşük performans göstermiştir.

Yine Se ilavesinin NO_X indirgeme performansı üzerine etkisinin test edilebilmesi için AT ve ATC katalizörü hariç diğer üç katalizöre artan oranlarda Se ilavesi yapılmıştır. Şekil 6.6-6.8'den de anlaşılacağı üzere Se ilavesi Ca'nın

zehirleyici etkisini kırarak tüm egzoz gazı sıcaklıklarında ve her üç güç yüklemesi altında en yüksek verim değerlerinin elde edilmesini sağlamıştır. %0,5 Se katkısı bile yalnızca Ag-TiO_2 esaslı AT katalizörünün verimine ve onun Ca tarafından zehirlenmiş hali olan ATC katalizörünün verimine göre belirgin bir fark yaratmışken en yüksek verim değerleri Se miktarı iki katına (%1) çıkarılarak hazırlanmış olan ATCS2 katalizöründe elde edilmiştir. Nitekim Se miktarnın üç katına (%1,5) çıkarıldığı ATCS3 katalizörünün verimi ATCS2'ye göre bir miktar düşüş göstermiş olsa da, EDS haritalarından yola çıkılarak bu kısmi azalışın sebebinin Se miktarının artırılmaya devam ettirilmesinden ziyade ATCS2 katalizörünün yüzeyine tutunmuş olan nanopartiküllerin daha düzenli bir dağılım göstermesi olduğu düşünülmektedir.

6.2.5. Elde Edilen Maksimum ve Minimum Dönüşüm Oranları

Tüm katalizörler içerisinde maksimum NO_X indirgeme performansı 270°C'de %1 Se ilaveli ATCS 2 katalizöründe elde edilirken en kötü performans ise içersinde Se ihtiva etmeyen ve Ca ile zehirlenmiş olan ATC katalizöründe görülmüştür.

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada insan sağlığına zararlı olmasının yanı sıra küresel ısınmaya sebep olan ve bu sayede tüm canlı hayatını tehdit eden dizel motorların egzoz gazı emisyonlarındaki en tehlikeli ürün olan NO_X'lerin zararlı etkisinin azaltılması hedeflenmiştir. Bu amaçla $AgTiO_2$ esaslı katalizörler Ca metali tarafından zehirlenmiş ve farklı oranlarda Se eklenmiştir. Bu sayede hem Ca ve Se içermeyen $Ag\text{-}TiO_2$ katalizörü test edilmiş, hem Ca'nın zehirleyici etkisi gözlemlenmek istenmiş ve ayrıca da Se nin bu zehirleyici etkiyi kırıp kıramayacağı sınanmıştır.

Bunun için katalizörlerin taşıyıcı ana gövdesi olan ve daha önce yüzey alanının artırılması için okzalik asitle ön muameleye tabi tutulan kordiyerit malzeme, kaplayıcı elementlerle hazırlanan solüsyonlara daldırılmış, emdirme, kurutma ve sinterleme aşamalarından geçirilmiştir. Elde edilen katalizörerle yapılan BET analizinde katalizörlerin yüzey alanının işlem görmemiş kordiyerit malzemeye göre belirgin şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Yine katalizörlerle yapılan SEM analizinde kaplama elementlerinin düzenli bir şekilde malzeme yüzeyine tutunduğu ve kordiyeritin gözenekli yapısının varlığını muhafaza edebildiği gözlemlenirken, EDS haritalarında da tüm kaplama elementlerinin varlığı kanıtlanmış ve bu varoluş kaplama elementlerine ait karakteristik piklerin XRD difraktometresiyle tespit edilmesiyle desteklenmiş, bu sayede kaplama işlemlerinin başarılı şekilde tamamlandığı anlaşılmıştır.

Elde edilen katalizörlerin indirgeme performansının araştırılabilmesi için Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında bulunan SCR performans deney düzeneği kullanılmıştır. Katalizörler 30000 h^{-1} alan hızında, 1kW, 3 kW ve 5 kW güç yüklemeleri altında 180°C-270°C aralığında etil alkol indirgeyiciliğinde test edilmiştir.

Yapılan deneylerde, sıcaklığın ve güç yüklemesinin NO_X indirgeme verimini artırdığı görülmüştür. $Ag\text{-}TiO_2$'ye Ca ilavesi HC-SCR lerde de aynı NH_3-SCR lerde olduğu gibi sistem verimini önemli ölçüde azaltmış olup minimum

verim 180℃'de ve 1 kW güç altında Ca ile zehirlenmiş olan ve Se içermeyen ATC katalizöründe elde edilmiştir. Ca zehirlenmesinin olumsuz etkilerini kırması hedeflenen Se katkısı ise NO_X indirgeme performansını anlamlı derecede artırmış olup maksmum verim %1 oranında Se ilave edilerek hazırlanan ATCS2 katalizöründe elde edilmiştir. Se miktarının %1,5'e çıkarıldığı ATCS3 katalizörünün veriminde ise ATCS2'ye oranla bir miktar azalış gözlemlenmiştr. Ayrıca katalizör performansları arasındaki farkın düşük sıcaklıklarda daha belirgin olduğu anlaşılmıştır.

Sonuç olarak $AgTiO_2$ esaslı katalizörlere Se lilavesi Ca'nın olumsuz etkilerini ortadan kaldrdığı gibi, $AgTiO_2$ katalizörünün de verimini artırdığı kanıtlanmıştır.

Dizel motorlardaki NO_X emisyonunu azaltmayı amaçlayan bu çalışma NH_3-SCR'lere alternatif olarak HC-SCR'lerin de verimli bir şekilde kullanılabileceğini ve daha önce katalitik etkisi araştırılmamış olan Se nin de belirli oranlarda başarılı şekilde NO_x indirgenme etkisinin olabileceğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

Aygül, Ö., Baştuğ, S., 2020. Deniz Taşımacılığı Kaynaklı Hava Kirliliği ve İnsan Sağlığına Etkileri. Journal of Maritime Transport abd Logistics, 01(01): 26-40

Albert, K.B., Fan, C., Pang, L., Chen, Z., Ming, S., Albert, T., et al., 2019. The influence of chemical poisoning, hydrothermal aging and their co-effects on Cu-SAPO-34 catalyst for NO x reduction by NH 3 -SCR. Applied Surface Science. 479(July 2018): 1200–11. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.120.

Al Cheıkh Mohamad Ahmad, M., 2019. Use Of Ethyl Alcohol As A Reductant Agent In A Scr System At Low Temperatures. Çukurova University.

Anonim 1. (https://shoptr5.gpec-bd.org/content?c=4%20zamanl%C4%B1%20dizel%20motor%20%C3%A7al%C4%B1%C5%9Fma%20prensibi&id=9

Anonim 2. http://www.volkspage.net/technik/ssp/ssp/SSP_230.pdf

Anonim 3. https://kimyayasamikolaylastirir.wordpress.com/asit-yagmurlari/kukurt-oksitler-sox/

Anonim 4. https://turkish.alibaba.com/p-detail/Exhaust-60534655769.html?spm=a2700.details.0.0.549e637a77P0Sgkimyayasamikolaylastirir.wordpress.com/asit-yagmurlari/kukurt-oksitler-sox/

Anonim 5. https://www.mtu-solutions.com/na/en/stories/technology/research-development/how-does-selective-catalytic-reduction-work.html

Anonim 6. https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Silver-nitrate,MDA_CHEM-101510

Anonim 7. https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/TitaniumIV-oxide,MDA_CHEM-100808

Anonim 8. https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Calcium-hydroxide,MDA_CHEM-102111

Anonim 9. https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Selenium-dioxide,MDA_CHEM-800653

Anonim 10. https://www.carloerbareagents.com/cerstorefront/cer-exp/Products-categories/Chemicals/Oxalic-acid-dihydrate-RE--Pure/p/129800DD14150

Basshuysen, R., V., Schäfer, F., 2004. Internal Combustion Engine Handbook Sher, E., 1998. Handbook of air pollution from internal combustion engines pollutant formation and control Academıc Press Lımıted.

Bhandarkar, S., 2013. Vehicular Pollution, Their Effect on Human Heatlh and Mitigation Measures. Pusa Institute, Vehicle Engineering, 1(2):33-40

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

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 NOx reduction by NH3-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 NO2/NOx ratio in compression ignition engines by hydrogen and reformate combustion, for improved aftertreatment performance. International Journal of Hydrogen Energy. 35(16): 8723–32. doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.008.

Cummins, C.L., 1989. Internal Fire 2nd ed.; Society of Automotive Engineers: Warrendale, PA.

Çalışkan, H., 2021, Use of Ethyl Alcohol – Adblue Mixture As a Reductant Agent in a SCR System at Low Temperature Conditions, Çukurova University

Dahlin, S., Nilsson, M., Bäckström, D., Bergman, S.L., Bengtsson, E., Bernasek, S.L., et al., 2016. Multivariate analysis of the effect of biodiesel-derived contaminants on V2O5-WO3/TiO2 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 3 -SCR for removal of NO x. vol. 9.

Grieshabe, H., Raatz, T., 2014. Basic principles of the diesel engine. Reif, K. (eds) Diesel Engine Management. Bosch Professional Automotive Information. Springer Vieweg, Wiesbaden, s.16-33.

Gill, S.S., 2012. Controling Diesel NOx & PM Emissions Using Fuel Components and Enhanced Aftertreatment Techniques. Doctor of Philosophy, The University of Birmingham.

Held, W., König, A., Richter, T., Puppe, L., 1990. Catalytic NOx Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas.

W., König, A., Richter, T., Puppe, L., 1990. Catalytic NOx Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas.

Ilgaz, E., 2022. Hc-Scr Sġstemġnde Ag/Kordiyerit Katalistlerine Cu İlavesinin Ca Zehirlenmesine Etkisi. Çukurova Üniversitesi.

Iwamoto, M., Yahiro, H., Tanda, K., Mizuno, N., Mine, Y., Kagawa, S., 1991. Removal of nitrogen monoxide through a novel catalytic process. 1. Decomposition on excessively copper ion exchanged ZSM-5 zeolites. Journal of Physical Chemistry. 95(9): 3727–30. doi: 10.1021/j100162a053.

Keskin., A., 2005. Tall yağı esaslı biyodizel ve yakıt katkı maddesi üretimi ve bunların dizel motor performansı üzerindeki etkileri. Gazi Üniversitesi

Keskin., A., 2018. Dizel Partikül Filtrelerinde Rejenerasyon Yöntemleri. Mühendis ve Makine, 52(615): 54-61

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. J Aerosol Sci 29(5–6):575–588

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 C3H6 over Cu/zeolite catalysts. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 72: 73–86. doi: 10.1016/j.jiec.2018.12.005.

Lee, K., Choi, B., 2021. HC-SCR system combining Ag/Al2O3 and Pd/Al2O3 catalysts with resistance to hydrothermal aging for simultaneous removal of NO, HC, and CO. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 102(x): 51–68. doi: 10.1016/j.jiec.2021.06.030.

Lloyd A., Cackette A., 2001. Diesel Engines: Environmental Impact and Control. Journal of the Air & Waste Management Association, 51(6):809-847

Mollenhauer, K., Tschoeke, H., 2010. Handbook of diesel Engine. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 636

Najjar, Y., S., H., 2011. Gaseous Pollutants Formation and Their Harmful Effects on Health and Environment. Innovative Energy Policies., 1(2011):1-9

Ni, P, Wang, X and Li, H., 2020 A review on regulations, current status, effects and reduction strategies of emissions for marine diesel engines. Fuel, 279. 118477. ISSN 0016-2361 doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118477

Parish N., Davies C., Fitzpatrick J. vd., 2016. "Air Quality-Fourth Report of Session 2015–16", House of Commons, London.

Palash, S., M., Kalam, M., A., Masjuki, H., H., Masum, B., M., Rizwanul Fattah, I., M., Mofijur, M., 2013. Impacts of biodiesel combustion on NOX emissions and their reduction approaches. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 23(2013):473-490

Parlak, F., O., 2017. Dizel Motor Emisyon Düzenlemeleri İçin LNT'nin Matematiksel Olarak Modellenmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi

Pope III, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., ve Thurston, G. D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. Jama, 287(9):1132-1141

Reşitoğlu, I. A., 2016. Dizel Motorlarda Kirletici Emisyonların Kontrol Edilmesine Yönelik Fe2o3 Esaslı Katalizörlerin Kullanıldığı Doc Ve Scr Sistemlerinin Geliştirilmesi. Selçuk Üniversitesi.

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.

Russell, A., Epling, W., S.,2011, Diesel Oxidation Catalysys. Science and engineering, 53(4): 337-423. doi.org/10.1080/01614940.2011.596429

Saraçoğlu, H., 2010. İzmir Limanına Gelen Gemilerin Oluşturduğu Egzoz Gazı Emisyonlarının İncelenmesi ve Çevresel Etkileri (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi

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

Zbarcea, O., Csarpete, D., Vrabie, V.; 2016. Envıronmental Pollutıon By Dıeselengınes. Part Iı: A Lıterature Revıewregardıng Hc,Co, Co2 And Soot Emissions. University of Galati.

Zheng, M., Mulenga, M. C., Reader, Gi T., Wang, M., Ting, D. S., Tjong, J., 2008, Biodiesel engine performance and emissions in low temperature combustione, Fuel, 87:714-722

Wang, X., Yu, S., Yang, H., Zhang, S., 2007. Selective catalytic reduction of NO by C2H2 over MoO3/HZSM-5. Applied Catalysis B: Environmental. 71(3–4): 246–53. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.09.014.

Willi, R., 1996. Low Temperature Selective Catalytic Reaction Of NOx Catalytic Behavior an Kinetic Modeling, Degree of Doctor of Technical Science, Swisas Federal Institue of Technology Zurich.

ÖZGEÇMİŞ

Evren GÜRLER, İlk ve orta öğrenimini Adana Tabipler Odası İlköğretim okulunda tamamladı. Lise öğrenimini Kuleli Askeri Lisesinde tamamladı. 2018 yılında başladığı Çukurova Üniversitesi Makine Mühendisliği Lisans Bölümü'nden 2012 yılında mezun oldu. 2016 yılında TC. Devlet Demiryolları Genel Müdürlüğünde işe başladı. 2019 yılında Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği anabilim dalında tezli yüksek lisans eğitimine başlamıştır.