

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet Faruk DAĞ

**ANTİMON İLAVESİNİN BAKIR ESASLI SCR KATALİZÖRÜ
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ADANA,2022

ÖZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ANTİMON İLAVESİNİN BAKIR ESASLI SCR KATALİZÖRÜ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Ahmet Faruk DAĞ

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Danışman : Prof. Dr. Ali KESKİN
Yıl: 2022, Sayfa: 75
Jüri : Prof. Dr. Ali KESKİN
: Prof. Dr. Abdülkadir YAŞAR
: Doç. Dr. Erinc ULUDAMAR

Bu Çalışmada HC-SCR sistemi için Cu/TiO₂, Cu-P/TiO₂, Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ ve Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ kimyasal bileşenli katalizörleri emdirmeye yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen katalizörlerin testleri sırasında indirgeyici madde olarak etil alkol kullanılmıştır. Farklı sıcaklık ve motor yüklerinde katalizörlerin NO_x dönüşüm verimliliği incelenmiştir. Katalizörlerin yapısal ve kimyasal özelliklerini hassas bir şekilde belirlemek için SEM, XRD ve BET analizleri yapılmıştır. Test sisteminde ölçümler 180 °C ile 270 °C arasında değişen sıcaklıklarda, sabit alan hızında (30000 h⁻¹) gerçekleştirilmiştir. Testler 3 farklı yük (1 kW, 3 kW ve 5 kW) altında sabit motor hızına (3000 d/dk) sahip, 2 silindirli V tipi dizel motor kullanılarak yapılmıştır. Bu testlerle birlikte üretilen katalizörlerin NO_x emisyonu dönüştürme üzerindeki etkileri saptanmıştır. Sonuç olarak, NO_x dönüşüm oranları %85,67 ile %94,89 arasında ölçülmüştür. 5 kW yükte, 270 °C sıcaklıkta, 30000 h⁻¹ alan hızında %100 etil alkol indirgeyici madde olarak kullanıldığında NO_x dönüşüm oranı %94,89 olarak ölçülmüştür.

Anahtar Kelimeler: NO_x, SCR, Emisyon, Dizel Motorlar, Katalizör.

ABSTRACT

MSc THESIS

INVESTIGATION OF THE ANTIMONY ADDITION EFFECTS ON THE COPPER BASED SCR CATALYST IN SCR SYSTEM

Ahmet Faruk DAĞ

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

Supervisor : Prof. Dr. Ali Keskin
Year: 2022, Pages: 75
Jury : Prof. Dr. Ali KESKİN
: Prof. Dr. Abdülkadir YAŞAR
: Assoc. Prof. Dr. Erine ULUDAMAR

In this study, Cu/TiO₂, Cu-P/TiO₂, Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ and Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ catalysts were produced by using impregnation method for hydrocarbon selective catalytic reduction (HC-SCR) system. During the testing of produced catalyst, ethyl alcohol was used as reducing agent. NO_x conversion efficiency was analysed under the different temperatures and engine loads. SEM, XRD and BET analysis were conducted in order to examine the chemical and structural properties of used catalysts. In the SCR test system, the experiments were conducted in different temperatures ranged from 180 °C to 270 °C in constant gas hourly space velocity GHSV (30000 h⁻¹). The tests were conducted in 3 different loads (1 kW, 3 kW and 5 kW) with constant speed (3000 rev/m) by using 2 cylinders, V-type diesel engine. These tests identified the effects of synthesized SCR catalyst on NO_x conversion rate. In result, NO_x conversion rates were measured between 85,67 % and 94,89 %. Maximum NO_x conversion rate was measured in 5 kW load, at 270 °C, SV= 30000 h⁻¹ as 94,89 %.

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

GENİŞLETİLMİŞ ÖZET

Bu çalışmada bakır esaslı katalizörlere Sb (Antimony) ilavesi yapılarak sistem verimliği üzerine etkileri araştırılacaktır, katalizörlerin üretimi çeşitli solüsyonlar kullanılarak yapılmıştır. Tüm deneyler ve üretim çalışmaları Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çalışmalarımızda 4 çeşit katalizör üretilmiştir. %3 oranında 5,702 gr ağırlığında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas terazide ile tartılarak beherlere konulmuş ve ardından sırayla 48,5 gr, 47,75 gr, 47,25 gr ve 46,75 gr TiO_2 eklenmiştir. Her bir behere 200 ml saf su ve tartılan malzemeler eklenerek manyetik karıştırıcıda ısıtılarak su buharlaşana kadar karıştırılmıştır. Suyun buharlaşmasıyla çamur kıvamına getirilen katalistler suyun tamamen buharlaştırılabilmesi için 3 saat boyunca 130 °C de etüv fırınında kurutulmuştur. Kurutulan katalistler (beherden tamamen sıyrılarak) porselen kaba konulmuş ve kül fırınında 3 saat boyunca 550 °C de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası fırından çıkarılan katalist malzeme dövülerek öğütülüp ve tartılmıştır. Toz halindeki katalistler beherlere konulmuş ve katalist malzemenin ağırlığının %1'i kadar SiO_2 (Bağlayıcı görevi görmesi için) eklenmiştir. İkinci , üçüncü ve dördüncü katalizör üretimi için beherlere %1,5 oranında, 2,785 gr ağırlığında $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ konulmuştur. Üçüncü ve dördüncü beherlere sırasıyla %1 ve %2 oranında 1,197 gr ve 2,394 gr ağırlığında Sb_2O_3 eklenmiştir. Elde edilen karışımlara 400 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca ısıtmadan karıştırılmıştır. Asitle muamele edilmiş kordiyerit malzemelerin ağırlığı tartılmıştır. Kordiyerit malzeme karıştırılan malzemeye daldırılmıştır. Daldırma işlemi sonrasında 130 °C de 1 saat boyunca etüv fırınında kurutulmuştur. Daldırma ve kurutma işlemi birkaç kere tekrarlanmıştır. Son kurutma işleminden sonra kordiyerit malzeme yeniden tartılmış ve 550 °C de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu şekilde değişen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 ve $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ oranlarında Cu/ TiO_2 , Cu-P/ TiO_2 , Cu-P-Sb(%1)/ TiO_2 ve Cu-P-Sb(%2)/ TiO_2 katalizörleri üretilmiştir.

Cu/TiO₂ katalizörü %3 oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O ve %97 oranında TiO₂ sentezi ile üretilmiştir. Cu-P/ TiO₂ katalizörü 3% oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O, %1,5 oranında (NH₄)(H₂PO₄) ve %95,5 oranında TiO₂ sentezi ile üretilmiştir. Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ katalizörü %3 oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O, %1,5 oranında (NH₄)(H₂PO₄), %1 oranında Sb₂O ve %94,5 oranında TiO₂ sentezi ile üretilmiştir. Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ katalizörü %3 oranında Cu(NO₃)₂.3H₂O, %1,5 oranında (NH₄)(H₂PO₄), %2 oranında Sb₂O ve %93,5 oranında TiO₂ sentezi ile üretilmiştir.

Sonuç olarak, XRD, SEM ve BET cihazları kullanılarak yapısal ve kimyasal özellikleri belirlenen katalizörler teste tabi tutulmuştur. Üretilen katalizörler Egzoz gazı NO_x dönüşüm test sisteminde 170 °C ve 300 °C sıcaklık aralığında ve 1 SV'de (30000 h⁻¹) teste tabi tutulmuştur. Testlerde 2 silindirli V-tipi bir dizel motor kullanılarak sabit motor devirlerinde (3000 d/dk) ve farklı motor yüklerinde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde SCR katalizörünün NO_x dönüşüm oranlarındaki performansı gözlemlenmiştir. Katalizör performansına olumsuz etkisi olması beklenen P elementinin tersine olumlu bir etkide bulunduğu saptanmıştır. Emisyon ölçüm testleri 180 °C ile 270 °C arasında, 30000 h⁻¹ alan hızında ve 1 kW, 3 kW ve 5 kW motor yüklerinde yapılmıştır. Kaydedilen en yüksek NO_x dönüşüm oranı %94,89 ile Cu-P/TiO₂ katalizörünün 30000 h⁻¹ alan hızında, 270 °C sıcaklıkta ve 5 kW yük altındaki test sonucunda elde edilmiştir.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bana yol gösteren ve desteğini esirgemeyen başta tez danışmanım Prof. Dr. Ali KESKİN olmak üzere, Araştırma Asistanı Sn. Hikmet ÖZARSLAN'a ve Sn. Ali Cem YAKARYILMAZ'a, ailem, arkadaşlarım ve bana konumda deneyler yapabilmem için maddi desteğini esirgemeyen Ç.Ü. Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürü bir borç bilirim.



İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖZ	I
ABSTRACT.....	II
GENİŞLETİLMİŞ ÖZET	III
TEŞEKKÜR.....	V
İÇİNDEKİLER	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIV
1. GİRİŞ	1
2. DİZEL MOTORLAR.....	3
2.1. Dizel Motorların Gelişimi.....	3
2.2. Dizel Motorların Çalışma Prensibi	4
2.2.1. Emme Zamanı	4
2.2.2. Sıkıştırma Zamanı	4
2.2.3. Yanma Zamanı	5
2.2.4. Egzoz Zamanı	5
2.3. Dizel Motor Kaynaklı Emisyonlar.....	6
2.3.1. Karbon Monoksit (CO) Oluşumu.....	6
2.3.2. Hidrokarbon Oluşumu.....	7
2.3.3. Partikül Madde Oluşumu	7
2.3.4. Azot Oksit Oluşumu.....	8
3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ.....	11
3.1. Emisyon Düzenlemeleri.....	11
3.2. Emisyon Kontrol Sistemleri	12
3.2.1. EGR (Egzoz Gazı Resirkülasyonu).....	12
3.2.2. DPF (Dizel Partikül Filtresi)	13
3.2.3. DOC (Dizel Oksidasyon Katalizörü)	14

3.2.4. SCR (Seçici Katalitik İndirgeme)	15
3.2.4.1. SCR Sistemi Kullanım Alanları	16
3.2.4.2. SCR Sistemi alıřma Prensibi	17
3.2.4.3. SCR Sistemi Katalizörleri	17
3.2.4.4. SCR Sistemi Kimyasal Reaksiyonları	17
4. ÖNCEKİ ALIřMALAR	19
5. MATERYAL VE METOT	21
5.1. Katalizör Hazırlama	21
5.2. Kardoyerit Özellikleri	23
5.3. Katalizör Hazırlama Cihazları ve Teknik Özellikleri	23
5.3.1. X-Işını Difraktometresi	23
5.3.2. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı)	25
5.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)	25
5.4. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Özellikleri	27
5.4.1. Antimon (SB)	27
5.5. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Cihazların Teknik Özellikleri	28
5.5.1. Hassas Terazı	28
5.5.2. Manyetik Karıştırıcı	29
5.5.3. Kül Fırını	31
5.5.4. Etüv Fırını	32
5.6. NOX Emisyon Ölçüm Sistemleri	33
5.6.1. NO _x Test Sistemi	33
5.6.2. Test Sistemi Parçalarının Teknik Özellikleri	35
5.6.2.1. NO _x Sensörleri	35
5.6.2.2. Arduino Mega 2560	35
5.6.2.3. Pompa	36
5.6.2.4. Test Motoru	37
5.6.2.5. Sıcaklık Sensörü	39

5.6.2.6. Elektrik Yükleme Sistemi.....	40
6. BULGULAR VE TARTIŞMA	41
6.1. Katalist Sonuçları.....	41
6.1.1. BET (Yüzey Alanı Analizi Sonuçları)	41
6.1.2. SEM (Elektron Mikroskobu Analizi).....	42
6.1.3. XRD (X ışını Analizi)	58
6.2. NOX Dönüşüm Oranları	62
6.2.1. Sıcaklık Etkisi	64
6.2.2. Motor Yükleme Etkisi.....	64
6.2.3. Kaydedilmiş Maximum Dönüşüm Oranı	65
6.2.4. Fosfor Etkisi	65
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	67
REFERANSLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	75



ÇİZELGELER DİZİNİ

SAYFA

Tablo 5.1. Radwag As 220 R2 Teknik Özellikleri	28
Tablo 5.2. MTOPS MS300 HS Manyetik Karıştırıcı Teknik Özellikleri	30
Tablo 5.3. Protherm PLF110/6 Kül Fırını Teknik Özellikleri	31
Tablo 5.4. Memmert UNB 500 Etüv Fırını Teknik Özellikleri	32
Tablo 5.5. Test Motoru Teknik Özellikleri.....	38
Tablo 6.1. BET Analiz Sonuçları	41
Tablo 6.2. Kordiyerit Element Dağılımı.....	45
Tablo 6.3. Cu/TiO ₂ katalizörünün element dağılımı.....	48
Tablo 6.4. Cu-P/TiO ₂ katalizörünün element dağılımı	51
Tablo 6.5. Cu-P-Sb/TiO ₂ Katalizörünün element dağılımı.....	54
Tablo 6.6. Cu-P-Sb(%2)/TiO ₂ Katalizörünün element dağılımı.....	58



ŞEKİLLER DİZİNİ

SAYFA

Şekil 2.1.	Rudolf Diesel Çalışan ilk prototip (Dietsche, 2014).....	3
Şekil 2.2.	Dizel Çevirimi P-V ve T-S Diyagramları.	4
Şekil 2.3.	Dizel Motor çalışma prensibi (“Anonymus 6,” n.d.).	5
Şekil 3.1.	EU emisyon standartları (“Anonymus 7,” n.d.).	12
Şekil 3 2.	EGR Sistemi (“Anonymus 2,” n.d.).	13
Şekil 3.3.	DPF Sistemi (“Anonymus 4,” n.d.).	14
Şekil 3.4.	Dizel Oksidasyon Katalizörü (“Anonymus 13,” n.d.).	15
Şekil 3.5.	Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi (“Anonymus 5,” n.d.).	16
Şekil 5.1.	Dört parçaya bölünmüş kordiyerit malzeme.....	22
Şekil 5.2.	Kaplamaya hazır Kordiyerit malzeme	23
Şekil 5.3.	PANalytical Emphyrean XRD.....	24
Şekil 5.4.	Costech Kelvin Sorptometer 1042.....	25
Şekil 5.5.	Quanta FEG 650 SEM Analiz Cihazı.....	27
Şekil 5.6.	Radwag As 220 R2.....	29
Şekil 5.7.	MTOPS MS300 HS Manyetik Karıştırıcı.....	30
Şekil 5.8.	Protherm PLF110/6 Kül Fırını.....	32
Şekil 5.9.	Memmert UNB 500 Etüv Fırını.....	33
Şekil 5.10.	NO _x Test Sistemi şematik görüntü.....	34
Şekil 5.11.	NO _x Sensörü.....	35
Şekil 5.12.	Arduino Mega 2560.....	36
Şekil 5.13.	Pompa	37
Şekil 5.14.	AKSA A2CRX08 Test Motoru	39
Şekil 5.15.	Sıcaklık Sensörü	39
Şekil 5.16.	Güç Yükleme Ünitesi	40
Şekil 6.1.	Kordiyerit Malzeme SEM görüntüsü.....	43
Şekil 6.2.	Kordiyerit Malzeme EDS analizi.....	44
Şekil 6.3.	Cu/TiO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü.....	46

Şekil 6.4.	Cu/TiO ₂ katalizörüne ait EDS görüntüsü.....	47
Şekil 6.5.	Cu-P/TiO ₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü	49
Şekil 6.6.	Cu-P/TiO ₂ katalizörüne ait EDS görüntüsü	51
Şekil 6.7.	Cu-P-Sb/TiO ₂ Katalizörüne ait SEM görüntüsü	52
Şekil 6.8.	Cu-P-Sb/TiO ₂ Katalistine ait EDS görüntüsü	54
Şekil 6.9.	Cu-P-Sb(%2)/TiO ₂ Katalizörünün SEM görüntüsü	55
Şekil 6.10.	Cu-P-Sb/TiO ₂ -2 Katalizörünün EDS görüntüsü	57
Şekil 6.11.	Cu/TiO ₂ XRD görüntüsü	58
Şekil 6.12.	Cu-P/TiO ₂ XRD görüntüsü	59
Şekil 6.13.	Cu-P-Sb(%1)/TiO ₂ XRD Görüntüsü	60
Şekil 6.14.	Cu-P-Sb(%2)/TiO ₂ XRD Görüntüsü	61
Şekil 6.15.	1 kW Motor yüklemesinde NO _x Dönüşüm Oranları	62
Şekil 6.16.	3 kW Motor yüklemesinde NO _x Dönüşüm Oranları	63
Şekil 6.17.	5 kW Motor yüklemesinde NO _x Dönüşüm Oranları	64

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

PM	: Particulate Matter
NO_x	: Nitrogenoxide
HC	: Hydrocarbon
CO	: Carbonmonoxide
EGR	: Exhaust Gas Recirculation
DPF	: Diesel Particulate Filter
DOC	: Diesel Oxidation Catalyst
SCR	: Selective Catalytic Reduction
BM	: Birlesmis Milletler
AB	: Avrupa Birliği
SB	: Antimon
P	: Fosfor
CO₂	: Carbon Dioxide
SEM	: Scanning Electron Microscopy
BET	: Branauer – Emmet – Teller
XRD	: X-Ray Diffraction
NO	: Nitric Oxide
NO₂	: Nitrogen Dioxide
NO₃	: Nitrate
NH₃	: Ammonia
HNCO	: Isocyanic Acid
HC-SCR	: Hidrokarbon SCR
Ti	: Titanium
TiO₂	: Titanium Dioksit
D/DK	: Devir/Dakika
Rev/M	: Revolution/Minute



1. GİRİŞ

Dünyada sanayi devrimi sonrasında ulaştırma ve imalatda enerji ihtiyacı ciddi bir şekilde artış göstermiştir. Bu enerji talebinin büyük bir kısmını fosil yakıtların kullanılması ile karşılanmaktadır. Fakat çok yüksek toksik emisyon salınımına sebep olmaktadır. Son dönemlerde zararlı gazların oluşturduğu hava kirliliğinin etkileri ciddi bir şekilde görülmeye başlanmıştır. Bu sebeple çeşitli tedbirler alınmış ve alınan tedbirler sıkılaştırılmaya devam etmektedir.

Enerji üretimi, endüstri ve hanelerde fosil yakıtların yakılması, endüstriyel uygulamaların yanı sıra içten yanmalı motorlu araç emisyonları hava kirliliğinin temel kaynakları arasında gösterilmektedir. Trafikte kullanılan benzinli, dizel ve elektrikli araçlar emisyon salınımında farklılık göstermektedir. Emisyon salınımının olmadığı değerlendirilen elektrikli araçlar dahi kullandığı enerjinin üretiminde emisyon salınımı olduğu için dolaylı yünden hava kirliliğine sebep olmaktadır. Benzinli araçlara göre verimleri daha yüksek olması sebebi ile tercih edilen dizel araçlar ise ürettikleri toksik emisyon nedeni ile dikkatleri üzerinde toplamış ve olumsuz eleştirilerin hedefi olmuştur. Dizel araçların toplam CO₂ emisyonları daha düşük olmasına rağmen insan sağlığı için zararlı olan NO_x emisyonları, benzinli araçlara göre %30 daha fazla fazladır (Kagawa, 2002).

Dizel motor üreticileri çevre bilinci yüksek otoritelerin ortak olarak oluşturduğu regülasyonlara uymak ve emisyonların azaltılabilmesi için çeşitli teknolojiler geliştirmektedir fakat NO_x emisyonlarının azaltılması konusunda tam verimli bir sistem geliştirilememiştir. Günümüzde kullanılan en verimli ve yaygın sistem SCR sistemidir. Egzoz gazına indirgeyici sıvı püskürterek NO_x emisyonlarını Nitrojen ve Su'ya indirgeme prensibi ile çalışır. Bu sistemde İndirgeyici kaynak genellikle amonyaktır (NH₃) ve oldukça zehirli ayrıca depolanması çok zor olması sebebi ile büyük çaplı endüstriyel SCR operasyonlarında kullanılır. En güvenli indirgeyici madde kokusuz ve zehirsiz olan üredir. Adblue adında amonyakın sulu çözeltisi olarak kullanılır. Verimli bir

indirgeyici olabilmesi için egzoz gazına püskürtüldüğünde çözünerek amonyak oluşumu sağlar ve tepkimeye girer. SCR sisteminin verimli çalışma sıcaklık aralığı 300 °C-400 °C 'dır, sistem bu sıcaklık aralığına gelene kadar NO_x salınımı yüksek olur ve atmosfere istenmeyen amonyak salınımına neden olabilir. Bundan kaynaklanan amonyak emisyonları amonyak kaçağı olarak adlandırılır. Düşük sıcaklıklarda verimli indirgeme yapılabilmesi için Metanol, Etanol ve Propanol gibi Hidrokarbonlar indirgeyici madde olarak araştırılmaktadır.

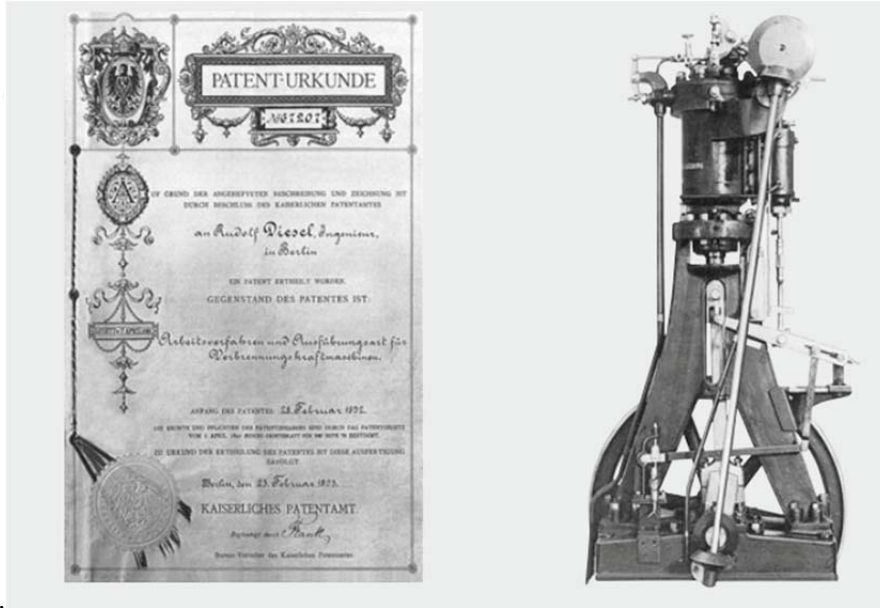
Günümüzde birçok araç üreticisi artan emisyon düzenlemelerinin neden olduğu maliyet sebebi ile dizel otomobil üretimini kısa vadede tamamen bırakmak veya minimize etmek için çalışmalar yapmaktadır.

2. DİZEL MOTORLAR

2.1. Dizel Motorların Gelişimi

1860'lı yılların başında Fransız Mühendis Rudolf Diesel mevcut motorlardan çok daha verimli ve güçlü bir motor üretme düşüncesi ile çalışmalarına başlamıştır. Fransız fizikçi Sadi Carnot'un teorisine göre verimli bir motor izotermik bir çevirime dayalı olmalı idi. Diesel ilk motorunu Carnot modeline dayanarak kâğıt üzerinde tasarladı fakat amacı daha küçük ve verimli bir motor üretmekti ("Anonymus 10," n.d. ; "Anonymus 11," n.d.).

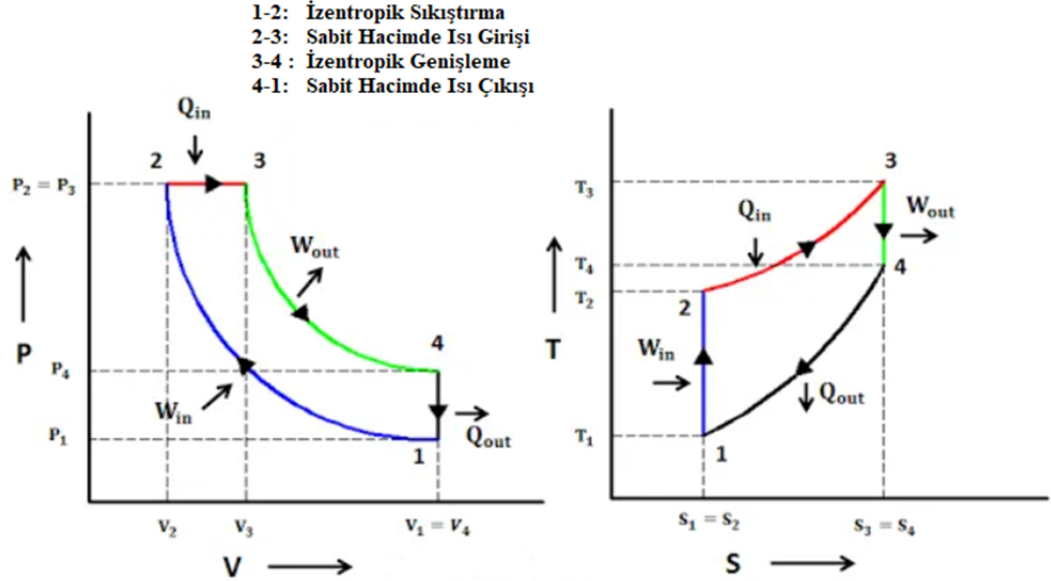
1897'de MAN'ın işbirliği ile Rudolf Diesel çalışan ilk prototipini üretmiştir. İlk motorun 4,5 ton olması nedeniyle kara araçlarında kullanılamamış fakat çeşitli gelişmelerden sonra sabit dizel motorlar ve denizcilik sektöründe kullanılmaya başlanmıştır (Bryant, 1976).



Şekil 2.1. Rudolf Diesel Çalışan ilk prototip (Dietsche, 2014)

2.2. Dizel Motorların Çalışma Prensibi

Dizel motorlar aşağıda P-V ve T-S diyagramlarında gösterildiği şekilde döngüsünü sağlamaktadır. Bu iş çevirimi dört aşamadan oluşmaktadır (Grieshaber ve Raatz, 2014).



Şekil 2.2. Dizel Çevirimi P-V ve T-S Diyagramları.

2.2.1. Emme Zamanı

Egzoz valfi kapanır, emme valfi açılır.

Piston aşağıya doğru hareket eder ve silindir içerisinde alçak basınç oluşturur ve yüksek atmosfer basıncı sayesinde silindir içerisine temiz hava dolar.

2.2.2. Sıkıştırma Zamanı

Emme valfi kapanır.

Piston yukarıya doğru itilirken, içeriye dolan hava sıkışır. Hacim düşerken sıcaklık ve basınç artar. Krank mili belli bir açıya geldiğinde sıkıştırılmış havanın içerine enjektör yardımı ile yakıt püskürtülmeye başlanır.

2.2.3. Yanma Zamanı

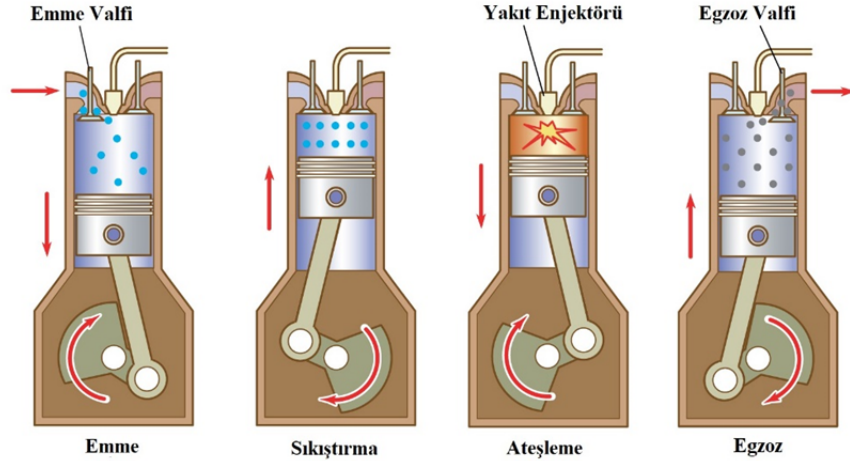
Emme ve Egzoz valfi kapalı konumdadır.

Sıkıştırılmış sıcak havanın içerisine püskürtülen yakıt tutuşur ve silindir içerisinde yanma meydana gelir. Pistonlar yanma sonucu oluşan basınçla aşağı doğru itilir ve krank mili döndürülür.

2.2.4. Egzoz Zamanı

İş yapıldıktan sonra piston alt ölü noktaya gelir ve egzoz valfi açılır ve egzoz gazı pistonun yukarı yönlü hareketi ile dışarı atılır.

Piston üst ölü noktaya ulaştığında iş çevirimi tamamlanmış olur (Heywood, 1988).



Şekil 2.3. Dizel Motor çalışma prensibi (“Anonymus 6,” n.d.).

2.3. Dizel Motor Kaynaklı Emisyonlar

Dizel yakıtlar yüksek oranda karbon ve düşük oranda hidrojen içermektedir. Kimyasal formülü genellikle $C_{12}H_{23}$ olarak bilinmektedir. Teorik olarak yanma ürünleri yalnızca CO_2 ve H_2O 'dır. Fakat tam yanmanın sağlanamaması sonucu karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), partikül madde (PM) ve Hidrokarbonlar (HC) gibi çeşitli zararlı ürünlerde oluşmaktadır. Dizel motorlarda oluşan kirlenici emisyonların yaklaşık %50 sini insan sağlığını doğrudan etkileyen azot oksit emisyonları oluşturmaktadır (Anar ve Bayram, 2018 ; Kelen, 2014).

2.3.1. Karbon Monoksit (CO) Oluşumu

CO sıcaklığın düşük olması, yanma süresinin yeterli olmaması ve yeterli oksijen olamaması gibi nedenlerle yanma işleminin tam gerçekleşmemesi sonucu oluşan üründür. Özellikle zengin karışımın gerekli olduğu kalkış ve ani ivmelenme sırasında CO salınımı yüksektir. Zengin karışıklarda hava oranının düşük olması nedeniyle tüm karbonlar karbondioksit dönüştürülemez ve CO açığa çıkar. Dizel motorlar genellikle fakir karışım olduğundan CO emisyonu benzinli motorlara göre daha düşüktür (Gill, 2012 ; Sawatmongkhon, 2011).

CO oluştuktan sonra, aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşir;



CO emisyonu renksiz ve kokusuz bir gaz olup maruz kalma durumunda refleksleri yavaşlatır, hemoglobine bağlanarak oksijen taşınmasını engeller, bilinç kaybına ve ölüme neden olabilmektedir (Reşitoğlu ve Keskin, 2014).

2.3.2. Hidrokarbon Oluşumu

HC emisyonları genellikle yakıtın tam yanmaması sonucu meydana gelmektedir. Çok fakir karışımlarda hava oranının fazla olması nedeniyle sönmeler, zengin karışımlarda ise oksijen miktarının düşüklüğü sonucu eksik yanmalar meydana gelmektedir. Yanma odasında yaşanan bölgesel veya tam ısı kayıpları sonucu alevin sönmesi, yanma odasında biriken yanmamış yakıtlar, yakıt özellikleri ve motorun çalışma koşullarını etkileyen faktörler HC emisyonlarının oluşumundaki temel etkenlerdir (Dayı ve Çelikten, 2018).

Yanmamış HC emisyonları uygun sıcaklıklarda ve yeterli oksijenin bulunması durumunda reaksiyona devam eder. Bu sebeple, egzoz borusu içindeki hidrokarbonlar çok ciddi oranda düşük olabilir.

HC emisyonlarının insan sağlığı ve çevre üzerinde çok olumsuz etkileri vardır. Solunum yolu hastalıklarına sebep olan ve göz sağlığına olumsuz etkileri olan ozon oluşumunda diğer kirlenici emisyonlarla birlikte önemli bir rol oynar. HC emisyonlarının yaklaşık %50 den fazlası egzoz emisyonları kaynaklıdır (Reşitoğlu ve Keskin, 2014 ; Sitshebo, 2010).

2.3.3. Partikül Madde Oluşumu

PM emisyonları yanma işlemi sonucu ortaya çıkan zararlı ürünlerdir. Kısmen yanmış yakıt ve yağlama sıvısı, küller, su ve sülfatın bir araya gelmesi ile oluşur. PM emisyonları'nın çoğu hidrokarbonların ve yağın tam yanmaması sonucu oluşur. Partiküller genellikle %41 C, %25 yanmamış yağ, %14 sülfat ve su, %13 kül , %7 yanmamış yakıt ve diğer maddelerden oluşmaktadır (Keskin, 2005).

Dizel partikül maddeler yaklaşık olarak 15-40 µm çapında küre yapılarıdır. Emisyon standartları PM emisyonlarının kütlelerine göre belirlenmektedir. PM

emisyonları'nın yaklaşık olarak %90'ından fazlası 1 µm çapından küçüktür. Partikül çapı küçüldükçe sağlık açısından tehlikesi de artar (Burtscher, 2005).

PM emisyonları yakıt kalitesi, yağ kalitesi, yanma sıcaklığı, tüketim ve kullanım verimliliği önemli faktörlerdir. Dizel motorların PM emisyonları benzinli motorlara göre ciddi orandan yüksektir. PM emisyonları kurum, eriyebilen organik ve inorganik olarak üç ana bileşene bölünebilir. PM emisyonlarının %50 den fazlası siyah duman şeklinde görülen kurumdur.

PM emisyonlarının insan sağlığına ve çevreye çok olumsuz etkileri vardır. Özellikle solunum yolu hastalıklarına, astım, akciğer kanseri kalp ve damar hastalıklarına yol açar. Ayrıca hava, su ve toprak kirliliğine sebep olarak küresel iklim değişikliğine sebep olmaktadır (Sitshebo, 2010).

2.3.4. Azot Oksit Oluşumu

Dizel motorların çalışma prensibine bağlı olarak yanma odasındaki yüksek basınç ve sıcaklıklar oluşmaktadır. Yanma sırasında sıcaklık 1600 °C nin üstüne çıkmakta ve bu sıcaklıklar üstünde, oksijen ve azotun tepkimeye girmesi sonucu Azot Oksit emisyonları oluşmaktadır. NO_x emisyonlarının büyük bir kısmı piston üst ölü nokta civarında iken alev sıcaklığının en yüksek olduğu anda açığa çıkar. Her 100 °C artışında oluşan NO_x miktarı üçe katlanır (Lee ve ark. 2005).

Zeldovich mekanizması olarak adlandırılan NO_x oluşum reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Yanma işleminde düşük sıcaklıklarda NO₂ oluşumu aşağıdaki reaksiyonlarla gerçekleşir;



Büyük çoğunluğu içten yanmalı motorlar kaynaklı NO_x emisyonları insan sağlığı ve çevre açısından en zararlı egzoz emisyonlarının başında yer almaktadır. Doğada nitrik asit yağmurlarına, sis oluşumuna, ozon oluşumu ve su kirliliğine neden olarak ekosistemi olumsuz etkilemektedir. Solunum sonucu akciğerlere doğrudan zarar verebilmekte, kandaki hemoglobine bağlanmaktadır. Uzun süre maruz kalınması durumunda ölümle sonuçlanacak kadar ciddi sonuçlar doğurabilmektedir (Sitshebo, 2010).



3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ

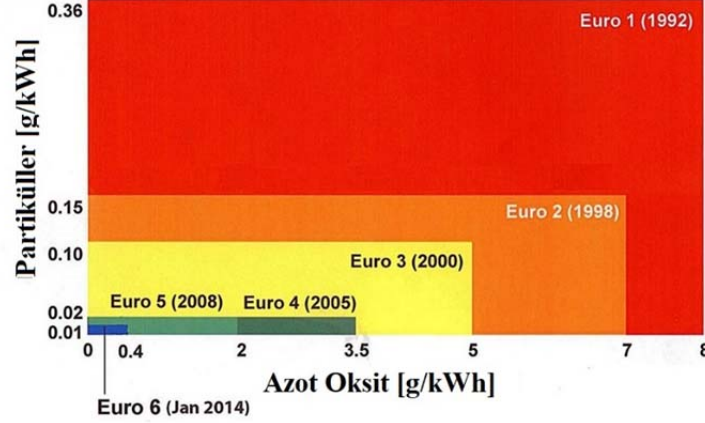
3.1. Emisyon Düzenlemeleri

Geçtiğimiz yüzyılda başlayıp hızlı bir şekilde artan egzoz emisyonu salınımı nedeniyle gelişmiş ülkeler üreticilere ve kullanıcılara belli düzenlemeler getirmeye başlamıştır. Teknolojinin gelişimi ile emisyon salınımını daha da azaltmak için bu düzenlemelerin kapsamı artırılmış ve yeni standartlar getirilmiştir. Günümüzde birçok ülke bu standartları uygulayarak egzoz emisyonlarını en aza indirmeye çalışmaktadır.

Egzoz emisyonlarına yönelik ilk uygulama Amerika Birleşik Devletlerinde HC, CO ve NO_x emisyonlarına belli oranlar belirterek getirilmiştir. İlk düzenlemeler ise ECE 15.00 ve EEC 72/220 ile Avrupa Birliği ülkelerinde hayata geçirilmiştir. Günümüzde tüm gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler çeşitli emisyon regülasyonları uygulamaktadır.

Euro I 'den Euro VI 'ya doğru emisyon dönüşüm oranları ciddi şekilde artmıştır. Son olarak 2025 yılında Euro VII standardı devreye girecektir. İki adet 1.0 litrelik üç yollu katalitik konvertör, Isıtmalı elektronik katalizör, 2.0 litrelik partikül filtre ve amonyak bağlayıcı katalizör ile emisyon salınımının daha da düşürülmesi planlanmaktadır (M.E.B. 2011; “Anonymus 12,” n.d.).

**EU Emisyon Standatları
Egzoz Emisyonları Euro 1-6**



Şekil 3.1. EU emisyon standartları (“Anonymus 7,” n.d.).

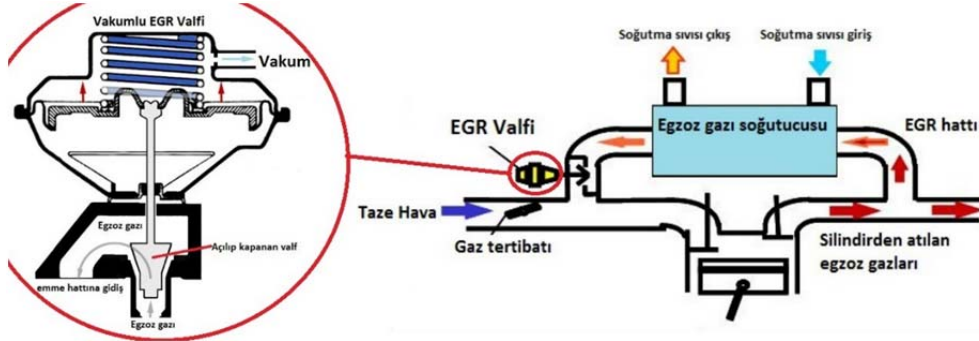
3.2. Emisyon Kontrol Sistemleri

Emisyon regülasyon sınırlamaları her geçen gün daha da artarken, emisyon kontrol sistemleri de aynı oranda gelişmektedir. EGR, DPF, DOC ve SCR en yaygın kullanılan emisyon sistemleridir.

3.2.1. EGR (Egzoz Gazı Resirkülasyonu)

EGR sisteminde, yüksek yanma sıcaklıkları nedeniyle meydana gelen NO_x emisyonlarını azaltmak için belirli miktardaki egzoz gazı taze hava ile karıştırılarak tekrar yanma odasına gönderilir yanma verimliliği azalacağı için yanma sıcaklıkları azalır bunun sonucu olarak NO_x emisyonları düşer (Abd-Alla, 2001 ; Bauner ve ark. 2009).

3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ Ahmet Faruk DAĞ

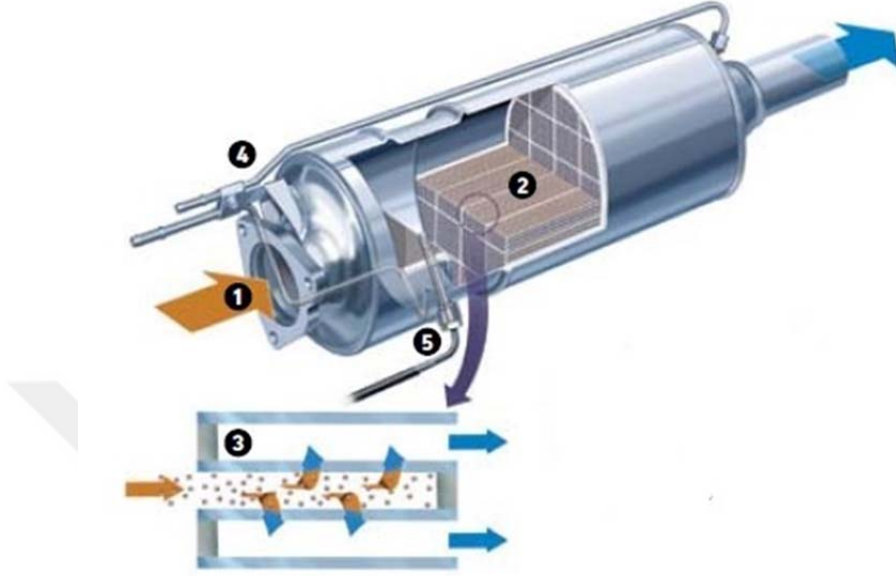


Şekil 3 2. EGR Sistemi (“Anonymus 2,” n.d.).

3.2.2. DPF (Dizel Partikül Filtresi)

Dizel partikül filtrelerinde, egzoz gazı içerisinde parçacık halinde bulunan PM emisyonları gözenekli filtreleme kanalı boyunca geçişi sağlanarak yakalanır. Genellikle kordiyeritten ($2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$) veya bal peteği yapıları Silisyum Karbür’den (SiC) yapılır. PM emisyonlarının kontrolünde %90 a kadar verimlilik sağlar fakat yeterli performans oranını yakalaması için uygun sıcaklıkta çalışmak zorundadır (Reşitoğlu ve Keskin, 2014).

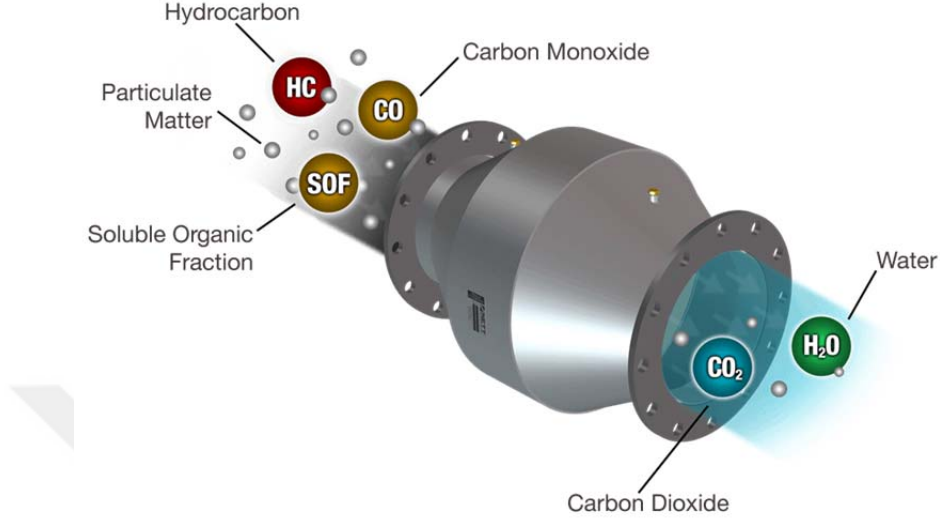
PM emisyonlarının birikmesi egzoz gazı hattında basıncın yükselmesine neden olur buda araçta performans düşmesi, fazla yakıt tüketimi ve motor arızaları ile sonuçlanabilir. Biriken PM emisyonları belirli periyotlarla yakılarak DPF yenilenir (Cho, 1994).



Şekil 3.3. DPF Sistemi (“Anonymus 4,” n.d.).

3.2.3. DOC (Dizel Oksidasyon Katalizörü)

Dizel oksidasyon katalizöründe, CO ve HC emisyonları oksijen ile reaksiyona girerek CO_2 ve su buharı gibi ürünlere dönüştürülür. Aynı zamanda, NO'nun oksijen ile bağlanması sonucu NO_2 ye dönüştürülür böylece $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ oranını artırarak DPF ve SCR verimliliğine katkıda bulunulur (Russel ve Epling, 2011).



Şekil 3.4. Dizel Oksidasyon Katalizörü (“Anonymus 13,” n.d.).

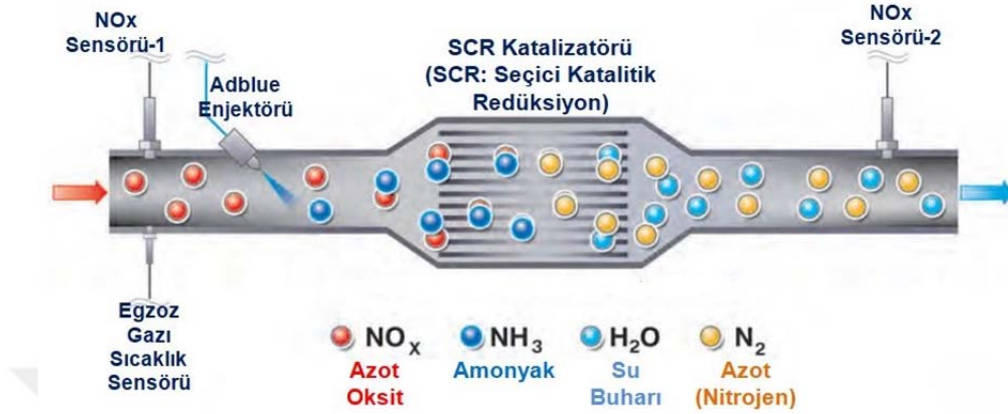
Dizel Oksidasyon Katalizöründe gerçekleşen temel reaksiyonlar aşağıdaki gibidir;



3.2.4. SCR (Seçici Katalitik İndirgeme)

Seçici Katalitik İndirgeme (SCR), azot oksit (NO_x) emisyonlarını azaltmada kullanılan en etkili ve yaygın sistemdir. Egzoz gazına indirgeyici sıvı püskürterek NO_x emisyonlarını Nitrojen, su ve az miktarda karbondioksit dönüştürmektedir. Bu teknoloji ile egzoz gazları içerisinde bulunan NO_x emisyonları çok yüksek oranlarda azaltılabilmektedir (Reşitoğlu ve Keskin, 2014 ; Madia ve ark. 2002).

3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ Ahmet Faruk DAĞ



Şekil 3.5. Seçici Katalitik İndirgeme Sistemi (“Anonymus 5,” n.d.).

İndirgeyici kaynak genellikle amonyaktır (NH₃) fakat oldukça zehirli ve depolanması çok zordur bu nedenle büyük çaplı endüstriyel SCR operasyonlarında kullanılır. En güvenli indirgeyici madde kokusuz ve zehirsiz olan üredir. Adblue adında sulu çözelti olarak kullanılır. Verimli bir indirgeyici olabilmesi için egzoz gazına püskürtüldüğünde çözünerek amonyak oluşumu sağlar ve tepkimeye girer (Anar ve Bayram, 2018).

3.2.4.1. SCR Sistemi Kullanım Alanları

Scr sistemi bilinen en etkili NO_x emisyonu indirgeyici sistemdir. Bu nedenle NO_x emisyonu salınımı yüksek olan dizel motorların kullanıldığı birçok alanda kullanılmaktadır. Örneğin; ticari kamyon ve kamyonette, tarım ve şantiyelerde ulaşım dışı kullanılan sabit dizel motorlarda, deniz taşımacılığı yapan bazı araçlarda, elektrik santrallerinde ve son zamanlarda gerekli emisyon standartlarına ulaşmak için binek araçlarda da kullanılmaktadır (Anar ve Bayram, 2018).

3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ Ahmet Faruk DAĞ

3.2.4.2. SCR Sistemi Çalışma Prensibi

SCR sisteminin çalışma prensibi, indirgeyici solüsyonun egzoz gazına katalizöre doğru akış yönünde püskürtülerek katalizör içerisinde NO_x emisyonlarının su ve nitrojene dönüştürülmesi ile açıklanır.

SCR uygulamalarında indirgeyici madde olarak, susuz amonyak, sulu amonyak veya üre kullanılmaktadır. Üre güvenli bir indirgeyici olması sebebi ile tercih edilmektedir. (“Anonymus 9,” n.d.).

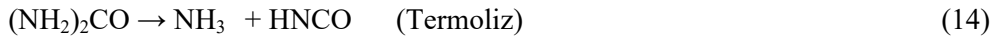
3.2.4.3. SCR Sistemi Katalizörleri

SCR katalizörleri, titanyumdioksit (TiO₂), vanadyumpentaoksit (V₂O₅), tungstentrioksit (WO₃) gibi metaloksitler veya baz metal içeren zeolitler (Cu-Zeolit, Fe-Zeolit) gibi malzemelerden üretilmektedir. En yaygın olarak kullanılan katalizör geometrisi bal peteği şeklindeki tasarımlardır.

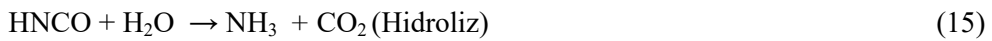
3.2.4.4. SCR Sistemi Kimyasal Reaksiyonları

SCR işlemi sırasında ilk gerçekleşen reaksiyonlar termoliz ve hidroliz’dir. İndirgeme işlemi için gerekli olan amonyağın serbest kalabilmesi için öncelikli gerçekleşmesi gereken reaksiyonlardır (Koebel ve ark. 2002).

Termoliz reaksiyonunda görüldüğü gibi ilk olarak üre izosiyanik asit ve amonyağa ayrışır.



Sonrasında hidroliz reaksiyonunda görüldüğü gibi üretilen izosiyanik asit ve su reaksiyona girerek amonyak ve CO₂ oluşturur.



3. EMİSYON DÜZENLEMELERİ VE KONTROL SİSTEMLERİ Ahmet Faruk DAĞ

Amonyak'ın elde edilmesinin ardından NO_x emisyonlarının, azot (N_2) ve suya (H_2O) indirgenmesi reaksiyonları takip eder (Cho, 1994 ; Willi ve ark. 1996).



SCR sisteminde sistemde bol miktarda bulunan oksijen ile istenmeyen reaksiyonlar meydana gelebilir, bu reaksiyonlar ikincil emisyon üretebilir yada en iyi ihtimal ile verimsiz bir şekilde amonyak tüketir. (21) ve (22) nolu reaksiyonlar amonyak'ın kısmi (23) nolu reaksiyon ise tam oksidasyon reaksiyonudur (Miller ve ark. 1998).



4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Literatürde SCR sistemi ile ilgili daha önce yapılan çalışmalar araştırılmış ve bazılarına aşağıda yer verilmiştir. Tez alışmamızda fosfor elementinin NO_x dönüşüm oranına olumsuz etki göstermesi beklenirken verimliliğe olumlu katkılarda bulunduğu gözlemlenmiştir. Bu konu ilgili çalışmalara da aşağıda yer verilmiştir.

Xie ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Dizel motorlarda egzoz gazında fosfor zehirlenmesi olması durumunda, Cu-SSZ-13'ün deaktivasyon davranışını ortaya çıkarmak için fosforun Cu-SSZ-13 katalizörleri üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Fosfor zehirlenmesi, Cu-SSZ-13 katalizörlerinin $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ sulu solüsyonu ile emdirme yöntemi kullanılarak işlenmesiyle simüle edilmiştir. Fosforun amonyak oksidasyonunu ve NO oksidasyonunu ciddi şekilde bastırdığı, standart SCR reaksiyonu üzerindeki etkisinin ise 300 °C'nin altında neredeyse ihmal edilebilir olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda NO_x dönüşümünün artması ile sonuçlanan amonyak oksidasyon reaksiyonlarının zehirlenmesi çok yüksek olduğu tespit edilmiştir (Xie ve ark. 2017).

Chen ve arkadaşları tarafından yapılan araştırmada düşük bir fosfor emdirme içeriğinden sonra, Cu-SSZ-13 katalizörü üzerinde fizikokimyasal özelliklerde hafif bir değişiklik bulunmuştur. Bununla birlikte, fosfor yüklemesi 0.40 mmol/g'ı aştığında yüksek sıcaklıklarda NO dönüşümünün artmasına yol açan bakır oksitleri azalttığı tesbit edilmiş, asit bölgelerindeki ve izole edilmiş Cu^{+2} iyonlarındaki belirgin bir şekilde azalan tüm sıcaklık aralığındaki Cu-SSZ-13'ün SCR aktivitesini kısıtladığı saptanmıştır (Chen ve ark. 2018).

Zheng ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada da, NH_3 -SCR sisteminde Cu-SSZ-13 katalizörü kullanılarak CO, H_2 ve C_3H_6 'nın etkileri araştırılmıştır. Üç indirgeyicinin standart SCR ($\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{O}_2$), hızlı SCR ($\text{NO} + \text{NH}_3 + \text{NO}_2$) ve yavaş SCR'ye ($\text{NH}_3 + \text{NO}_2$) etkilerinin farklı olduğu belirlenmiştir. H_2 'nin SCR'de, NO_x indirgenmesini katalize ettikten sonra Cu^+ katyonlarının

Cu^0 'a indirgenmesini sağladığı ve bu 2. durumun yüksek sıcaklıklar ve düşük O_2 miktarında meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. NH_3 -SCR reaksiyonlarında propilenin NO_2 'yi NO 'ya dönüştürdüğü ve NO/NO_x oranını arttırdığı belirlenmiştir. CO 'nun sadece yavaş SCR'de arttırıcı etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. C_3H_6 veya $\text{CO}+\text{H}_2$ karışımı eklendiğinde NH_3 -SCR reaksiyonları için NO_x dönüşümünün arttığı tespit edilmiştir (Zheng ve ark. 2016).

Xie ve arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada, Cu -SSZ-13 NH_3 -SCR katalizörlerinin fosforla deaktivasyonunu gözlemlemek için, katalizörler sırasıyla H_3PO_4 buharına maruz bırakılmıştır. Farklı zehirlenme koşullarında fosfor zehirlenmesinden önceki ve sonraki katalitik aktiviteler, fosforun Cu -SSZ-13 üzerindeki etkisini değerlendirmek için karşılaştırılmıştır. NH_3 oksidasyonunun etkisizleştirilmesi ve NO oksidasyonu, P/Cu oranı ve yüksek P/Cu oranlarındaki seviyelerle güçlü bir şekilde artmıştır. Standart SCR reaksiyonunun deaktivasyonu zehirlenmeden sonra daha düşüktü ancak uzun süreli maruz kalma sonrasında SCR fonksiyonlarında önemli ölçüde deaktivasyon görülmüştür (Xie ve ark. 2019).

Zheng ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, CeO_2 yi desteklemek için fosfor katkılı TiO_2 hidroliz yöntemi ile hazırlandı. Yapılan deneylerde TiO_2 ye P katkısı NH_3 -SCR performansı ve $\gamma\text{-CeTi-Px}$ katalisti $\gamma\text{-CeTi}$ katalistinden çok daha yüksek indirgeyici etkide bulunmuştur (Zheng ve ark. 2020).

5. MATERYAL VE METOT

Bu bölümde katalizörlerin üretim aşamaları sırasında kullanılan yöntem ve cihazlar, üretim sonrası katalizörlerin özelliklerinin belirlenmesi için kullanılan test cihazlarının özelliklerine yer verilmiştir. Ayrıca katalizörün verimliliğinin saptanması için özel tasarlanmış olan deney düzeneği ve bu düzende kullanılan cihazların özellikleri hakkında bilgiler verilmiştir.

5.1. Katalizör Hazırlama

Katalizörler Çukurova Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarlarında üretilmiştir. Kimyasal yapısı ($2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2 - 2\text{MgO}$) olan dışardan hazır temin edilen 400 cpsi kare gözeneklere sahip kordiyerit malzeme kullanılmıştır. Daha öncesinde oksalik asitle muamele edilmiş kordiyerit malzemeler test düzeneğine uygun boyutlarda kesilmiş kalan parçalar SEM, XRD ve BET analizlerinde kullanılmak üzere katalist üretimi için gereken tüm işlemlere tabi tutulmuştur.

Çalışmalarımızda 4 çeşit katalizör üretilmiştir. %3 oranında 5,702 gr ağırlığında $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ hassas terazide ile tartılarak beherlere konulmuştur ve ardından sırayla 48,5 gr, 47,75 gr, 47,25 gr ve 46,75 gr TiO_2 eklenmiştir. Her bir behere 200 ml saf su ve tartılan malzemeler eklenerek manyetik karıştırıcıda ısıtılarak su buharlaşana kadar karıştırılmıştır. Suyun buharlaşmasıyla çamur kıvamına getirilen katalistler suyun tamamen buharlaştırılabilmesi için 3 saat boyunca 130 °C de etüv fırınında kurutulmuştur. Kurutulan katalistler (beherden tamamen sıyırılarak) porselen kaba konuldu ve kül fırınında 3 saat boyunca 550 °C de kalsine edilmiştir. Kalsinasyon işlemi sonrası fırından çıkarılan katalist malzeme dövülerek öğütülmüş ve tartılmıştır. Toz halindeki katalistler beherlere konuldu ve katalist malzemenin ağırlığının %1'i kadar SiO_2 (bağlayıcı görevi görmesi için) eklenmiştir. İkinci, üçüncü ve dördüncü katalizör üretimi için beherlere %1,5 oranında, 2,785 gr ağırlığında $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ konulmuştur. üçüncü ve dördüncü beherlere sırasıyla %1 ve %2 oranında 1,197 gr ve 2,394 gr ağırlığında Sb_2O_3

eklenmiştir. Elde edilen karışımlara 400 ml saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda 1 saat boyunca ısıtmadan karıştırılmıştır. Asitle muamele edilmiş kordiyerit malzemelerin ağırlığı tartılmıştır. Kordiyerit malzeme karıştırılan malzemeye daldırılmıştır. Daldırma işlemi sonrasında 130 °C de 1 saat boyunca etüv fırınında kurutulmuştur. Daldırma ve kurutma işlemi birkaç kere tekrarlanmıştır. Son kurutma işleminden sonra kordiyerit malzeme yeniden tartılmış ve 550 °C de 3 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu şekilde değişen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 , Sb_2O_3 , SiO_2 ve $(\text{NH}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ oranlarında Cu/TiO_2 , $\text{Cu-P}/\text{TiO}_2$, $\text{Cu-P-Sb}(\%1)/\text{TiO}_2$ ve $\text{Cu-P-Sb}(\%2)/\text{TiO}_2$ katalizörleri üretilmiştir.



Şekil 5.1. Dört parçaya bölünmüş kordiyerit malzeme

5.2. Kardoyerit Özellikleri

Katalist üretimi için kullanılan kordiyerit malzemeler, bal peteği yapısında, inç karede 400 gözeneğe sahip, $(2\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\text{SiO}_2 - 2\text{MgO})$ kimyasal formüllü ve Ø103x130 mm ölçülerindedir.

Bu malzemeler dayanıklılığı, malzeme mukavemeti, düşük genleşme katsayısı, düşük maliyeti ve yüksek katalitik yükleme kapasite sebebi ile tercih edilmiştir.



Şekil 5.2. Kaplamaya hazır Kordiyerit malzeme

5.3. Katalizör Hazırlama Cihazları ve Teknik Özellikleri

5.3.1. X-Işını Difraktometresi

Analiz edilecek parçanın üzerine gönderilen X ışınlarının kırınımı sonucu numunenin kimyasal bileşimi, kristal yapısı, kristal boyutu gibi yapısal bilgileri analiz edebilen cihazdır. Tahribatsız bir muayene yöntemidir ve çok küçük boyutlardaki parçaları dahi analiz edilebilir. Bu deneyde kullanılan XRD cihazımızın marka ve modeli PANalytical Empyrean XRD 'dir.



Şekil 5.3. PANalytical Empyrean XRD

PANalytical Empyrean XRD teknik özellikleri;

X-Işını Tüpü: Cu-Ka.

Çalışma Voltaj Aralığı: 20-50 kV.

Çalışma Akım Aralığı: 5-60 mA.

Gonyometre çapı 480 mm. Dikey gonyometre, teta-teta ve alfa-1 geometrilerinde.

En küçük adım büyüklüğü 0.00010 ($\theta/2\theta$).

XRD cihazı yüksek çözünürlükte tarama yapabilecek ve gonyometre tarama hızı 0.0001°/dak ve 70°/dak. Bir açıdan diğer açığa geçiş hızı 500°/dak.

Maksimum kullanılabilir ölçüm açıları: $-111 < 2\theta < 168$ derece.

2D haritalama.

Bragg-Brentano optik modülü.

Cross Slit Collimator.

5.3.2. BET (Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı)

BET analiz cihazı, tam gaz-katı adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermini, gözenek boyutunu ve dağılımını tam otomatik olarak algılayabilir ve çeşitli hesaplama yöntemlerini kullanarak özel yüzey alanlarını hesaplayabilir. Bu deneyde kullanılan BET cihazının marka ve modeli Costech Kelvin Sorptometer 1042 'dir. Yüzey alanını belirlemek için nitrojen adsorpsiyon yöntemini temel alır.



Şekil 5.4. Costech Kelvin Sorptometer 1042

5.3.3. SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi, elektron ışınları yardımıyla tarayan ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde eden bir test yöntemidir. Elektronlar numunenin içindeki atomlarla etkileşime girer ve malzemenin kompozisyonu ve tomografisi hakkında bilgi verir.

Çukurova Üniversitesi merkez laboratuvarında Quanta FEG 650 marka SEM cihazı kullanılmaktadır. Bu cihaz ile 6-1.000.000x arası büyütmelerle analizler yapılabilmektedir. Sıvı özellik taşımayan numunelerin analizi

yapılabilmekte, iletken olmayan numuneler ise iletken malzemeyle kaplanarak analiz edilebilir hale getirilebilmektedir.

Quanta FEG 650 SEM Analiz Cihazı teknik özellikleri;

Yüksek Vakumda; 30 kV'da 1.2 nm (SE)

1 kV'da 2.3 nm (SE)

1 kV'da 3.0 nm (Elektron yavaşlatma olmadan) (SE)

Düşük Vakumda; 30kV'da 2.0 nm (SE)

Yüksek vakum SE ve geri çağrılabilir 4 segmentli BSE dedektörü

Yüksek vakum InColumn SE ve BSE dedektörü

Enerji Dağılım X-Işını Spektrometresi (EDXS)

GSED (ESEM modu için) dedektörü

Geri çağrılabilen STEM dedektör

Düşük Vakumda çalışabilen BSE dedektörü

Hızlandırma voltajı ; 100V-30kV

Probe akımı 100nA

Büyütme ; 6-1.000.000 x

Navigasyon Kamerası



Şekil 5.5. Quanta FEG 650 SEM Analiz Cihazı

5.4. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Malzemelerin Kimyasal Özellikleri

Bakır esaslı katalizör üretilmiştir. Kordiyerit malzemeye çeşitli oranlarda Bakır (Cu), Fosfor (P), Titanyum (Ti) ve Antimon (Sb) ilavesi yapılarak 4 farklı kimyasal yapıda katalizör üretilmiştir.

5.4.1. Antimon (SB)

Antimon, periyodik tablonun 5. periyodunun 15. grubunda yer alan metal bir elementtir. Normal şartlarda Doğada serbest şekilde, gümüş ve arsenikle birlikte yer alabilen antimon daha çok stibnit (Sb_2S_3) olarak bulunur. Genellikle kurşun ya da diğer demir alaşımların sertliklerini artırmak için kullanılır (“Anonymus 8,” n.d.).

5.5. Katalizör Hazırlamada Kullanılan Cihazların Teknik Özellikleri

Katalizör üretiminde gerekli hassasiyeti sağlayabilmek için kalibrasyonları tam ve yüksek hassasiyete sahip gelişmiş cihazlar ve sensorlar kullanılmıştır.

5.5.1. Hassas Terazî

Katalist üretimi için gerekli maddelerin hassas bir şekilde tartılması için Radwag As 220. R2 marka hassas terazi kullanılmıştır.

Tablo 5.1. Radwag As 220 R2 Teknik Özellikleri

Kapasite	: 220 gr /10 220mg
Hassasiyet	: 0,1 mg
Dara Alanı	: 220 gr
Tekrarlanabilirlik	: 0,1 mg
Doğrusallık $\pm$	: 0,2 mg
Cevap Süresi	: 3,5 sn
Pan Boyutu	: 85 mm
Çalışma Sıcaklığı	: +10 °C - +40 °C
Güç Kaynağı	: 12 / 16 V DC
Kalibrasyon	: Otomatik
Ekran Tipi	: LCD (aydınlatmalı)
Paket Boyutu	: 490 mm x 400 mm x 505 mm
Arayüzey	: 2 x RS 232, USB-A, USB-B, Kablosuz (isteğe bağlı)
Net Ağırlık	: 5,6 kg
Brüt Ağırlık	: 7,7 kg



Şekil 5.6. Radwag As 220 R2

5.5.2. Manyetik Karıştırıcı

Deney sırasında solüsyon hazırlamak için MTOPS MS300 HS marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

Tablo 5.2. MTOPS MS300 HS Manyetik Karıştırıcı 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 ₂ O)
Hız Kontrolü	: Geri bildirim Kontrolü
Isıtıcı Tabla	: Seramik Kaplı Alüminyum
Tabla Ölçüleri	: 180 x 180 mm
Karıştırıcı Ölçüleri	: 200 x 310 x 107 mm
Güç	: 220 Volt 50/60 Hz
Ağırlık	: 2.9 Kg



Şekil 5.7. MTOPS MS300 HS Manyetik Karıştırıcı

5.5.3. Kül Fırını

Katalizörlerin sinterlenmesi için Protherm PLF110/6 marka ve model kül fırını kullanılmıştır.

Tablo 5.3. Protherm PLF110/6 Kül Fırını Teknik Özellikleri

Kullanılabilir hacim	6,3 l
İç ebad (GxDxY)	210x200x150 mm
Maksimum sıcaklık	1100 °C
Maks.sıcaklığa ulaşma süresi	65 dakika
Maksimum güç	1,5 kW
Kontrol	Honeywell DC 1010 Mikroprosesör kumandalı PID
Besleme	220 VAC 50 Hz şehir şebeke cırcıyanı
Dış Ebadlar (GxDxY)	550x580x650 mm



Şekil 5.8. Protherm PLF110/6 Kül Fırını

5.5.4. Etüv Fırını

Katalizörleri uygulanan işlem sonrası kurutmak için Memmert UNB 500 marka ve model etüv fırını kullanılmıştır.

Tablo 5.4. Memmert UNB 500 Etüv Fırını Teknik Özellikleri

Hacim	108L
İç Ebadlar	560 x 480 x 400
İç Yapı	Paslanmaz çelik
Sıcaklık ayarı	0,5 Co hassasiyet
Sıcaklık dalgalanması	± 1 Co
Kontrol Mikroprosesör	Kumandalı PID
Besleme	220 VAC 50 Hz
Güç tüketimi	2000 W
Dış Ebadlar	710 x 760 x 550 mm
Ağırlık	50 kg

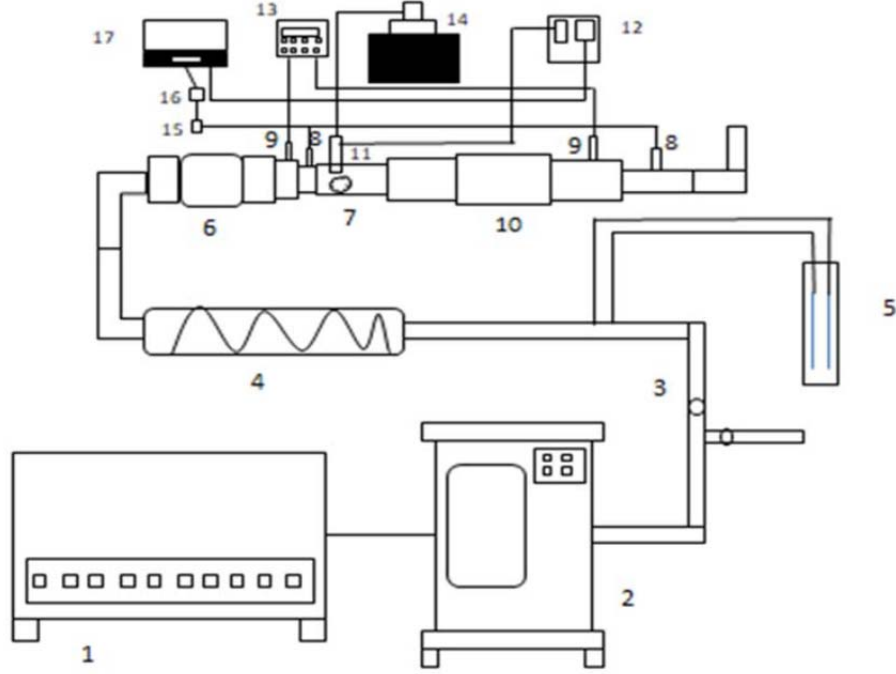


Şekil 5.9. Memmert UNB 500 Etuv Fırını

5.6. NO_x Emisyon Ölçüm Sistemleri

5.6.1. NO_x Test Sistemi

NO_x test düzeneği olarak Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında kurulu sistem kullanılmıştır.

Şekil 5.10. NO_x Test Sistemi şematik görüntü

Yukarıda verilen deney düzeneğinin şematik görünümünde bileşenler aşağıda belirtilmiştir.

- | | |
|------------------------------|--------------------------------------|
| 1- Elektrik Yükleme Ünitesi | 10- SCR |
| 2- Dizel Test Motoru | 11- Enjektör |
| 3- Valfler | 12- Enjeksiyon Kontrol Ünitesi |
| 4- Egzoz Gazı Isıtma Ünitesi | 13- Dijital Sıcaklık Ölçme Cihazı |
| 5- Debimetre | 14- İndirgeme Sıvısı |
| 6- DOC | 15- Güç Kaynağı |
| 7- Enjeksiyon | 16- NO _x Veri Dönüştürücü |
| 8- NO _x Sensörü | 17- SCR Kontrol Ünitesi |
| 9- Sıcaklık Sensörü | |

5.6.2. Test Sistemi Parçalarının Teknik Özellikleri

5.6.2.1. NO_x Sensörleri

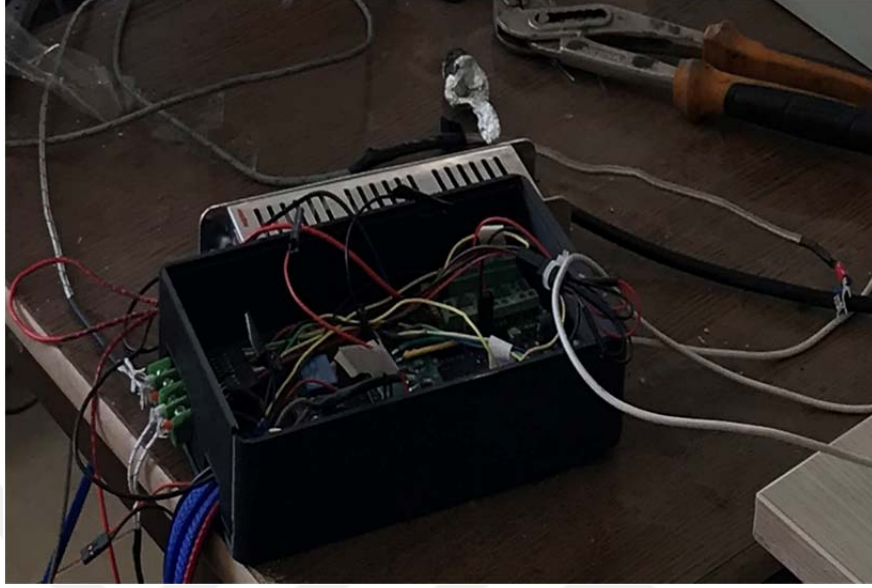
Deney sırasında odaklanması ve kaydedilmesi gereken en önemli parametre NO_x değerleridir. Yükleme koşulları ve sıcaklık değerlerine bağlı olarak NO_x değerleri değişiklik göstermektedir. Bu deney düzeneğinde biri SCR katalizöründen önce diğeri sonra olmak üzere iki adet NO_x sensörü yerleştirilmiştir. İki sensör verilerinin karşılaştırılması ile NO_x katalizörünün verimliliği belirlenmiştir.



Şekil 5.11. NO_x Sensörü

5.6.2.2. Arduino Mega 2560

Ardunio Mega 2560 pompa ve indirgeyici sıvı sprey hızını kontrol etmek için Matlab Simulink programı ile entegre bir şekilde kullanılmıştır.



Şekil 5.12. Arduino Mega 2560

5.6.2.3. Pompa

İndirgeyici sıvı sisteme pompa yardımı ile püskürtülmektedir. Pompa püskürtme miktarı ve hızını kontrol edebilmek için Matlab programına bağlanan Arduino MEGA 2560'ya bağlıdır.



Şekil 5.13. Pompa

5.6.2.4. Test Motoru

Laboratuvar deneylerinde emisyon kaynağı olarak AKSA APD 12 E marka ve model jeneratör kullanılmıştır. Jeneratörde kullanılan dizel motor ise AKSA A2CRX08 marka ve model'dir. Motor özelliği aşağıda tabloda verilmiştir.

Tablo 5.5. Test Motoru Teknik Özellikleri

Motor Model	A2CRX08
Number of Cylinders	2
Motor Type	V-Type
Bore / Stroke	80 mm / 79 mm
Fuel Type	Dizel
Compression Ratio	23:01
Speed (rpm)	3000
Frequency (Hz)	50
Prime Power (kW)	9,6
Standby Power (kW)	8,8
Fuel Consumption (lt/hr)	4 lt/hr
Alternator Brand	Mecc Alte
Alternator Design	Brushed, 2 Poled
Electric System	12 V DC
Cooling Type	Water Cooled
Dimensions	1152 mm / 776 mm / 890 mm
Net Weight	270 kg



Şekil 5.14. AKSA A2CRX08 Test Motoru

5.6.2.5. Sıcaklık Sensörü

-200 °C ile 1370 °C sıcaklık aralığında ölçüm yapabilen sıcaklık sensörleri kullanılmıştır.



Şekil 5.15. Sıcaklık Sensörü

5.6.2.6. Elektrik Yükleme Sistemi

Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği laboratuvarında bulunan 10 kW kapasiteli elektrik yükleme sistemi ile 1 kW, 3 kW ve 5 kW yüklerinde testlerimiz yapılmıştır.



Şekil 5.16. Güç Yükleme Ünitesi

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde üretilen katalizörlerin SEM, BET ve XRD sonuçları ve Test NO_x dönüşüm oranları yer almaktadır. Deney sonucunun mevcut sistemlere etkisi ve ileride yapılacak çalışmalara katkısı olması amacıyla tartışılmıştır.

6.1. Katalist Sonuçları**6.1.1. BET (Yüzey Alanı Analizi Sonuçları)**

Üretilen katalizörlerin yüzey alanları ve gözenek boyutları BET analizi yapılarak tespit edilmiştir. Kordiyerit malzemede BET yüzey alanı yaklaşık olarak $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ civarındadır. Üretilen Katilislerin BET yüzey alanları ve Mikro gözenek hacmi Tablo 6.1’de gösterilmiştir.

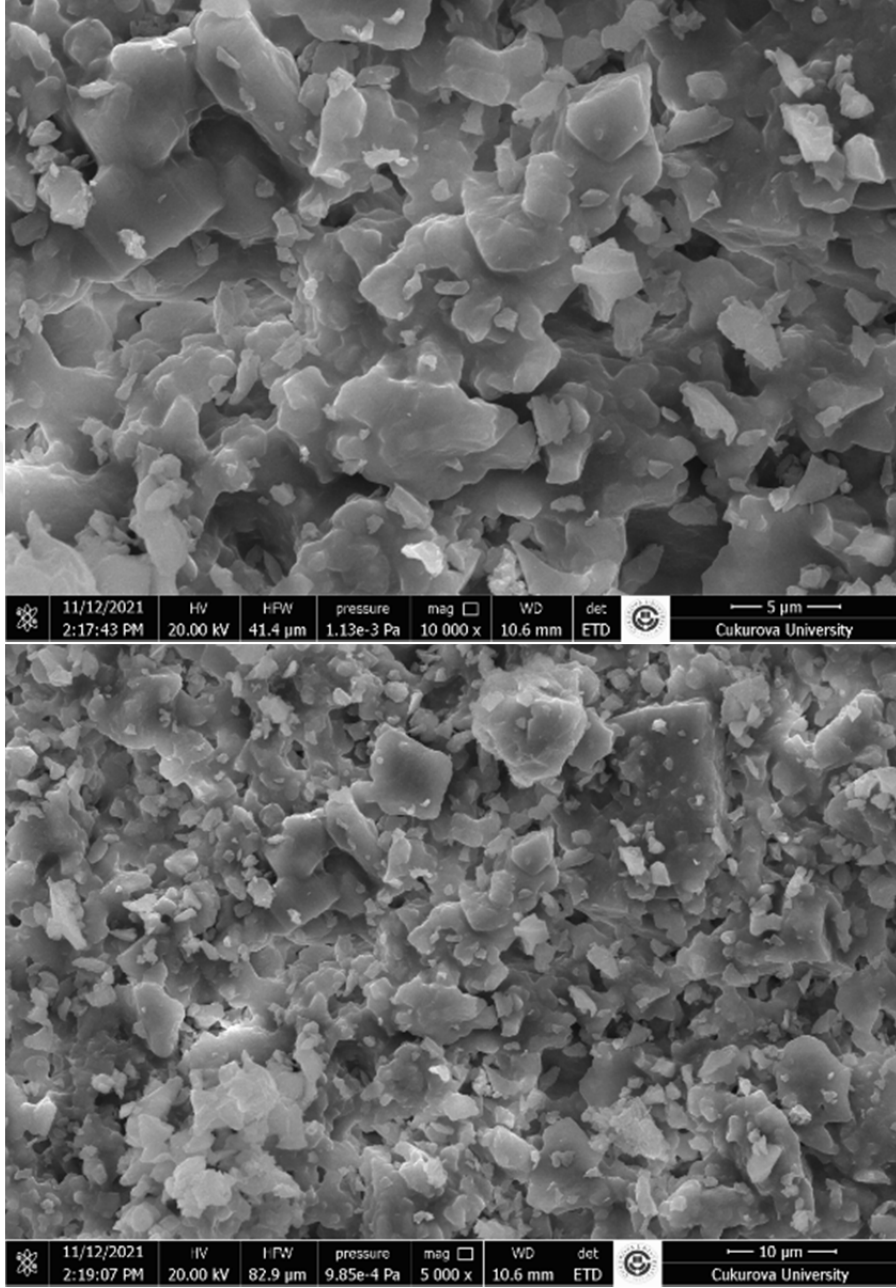
Tablo 6.1. BET Analiz Sonuçları

	Cu/TiO ₂	Cu-P/TiO ₂	Cu-P-Sb(%2) /TiO ₂	Cu-P-Sb(%1) /TiO ₂
BET yüzey alanı (m ² /g)	94,599	128,877	75,368	40,877
Mikro gözenek hacmi (mm ³ /g)	21,549	29,357	17,168	9,311

6.1.2. SEM (Elektron Mikroskobu Analizi)

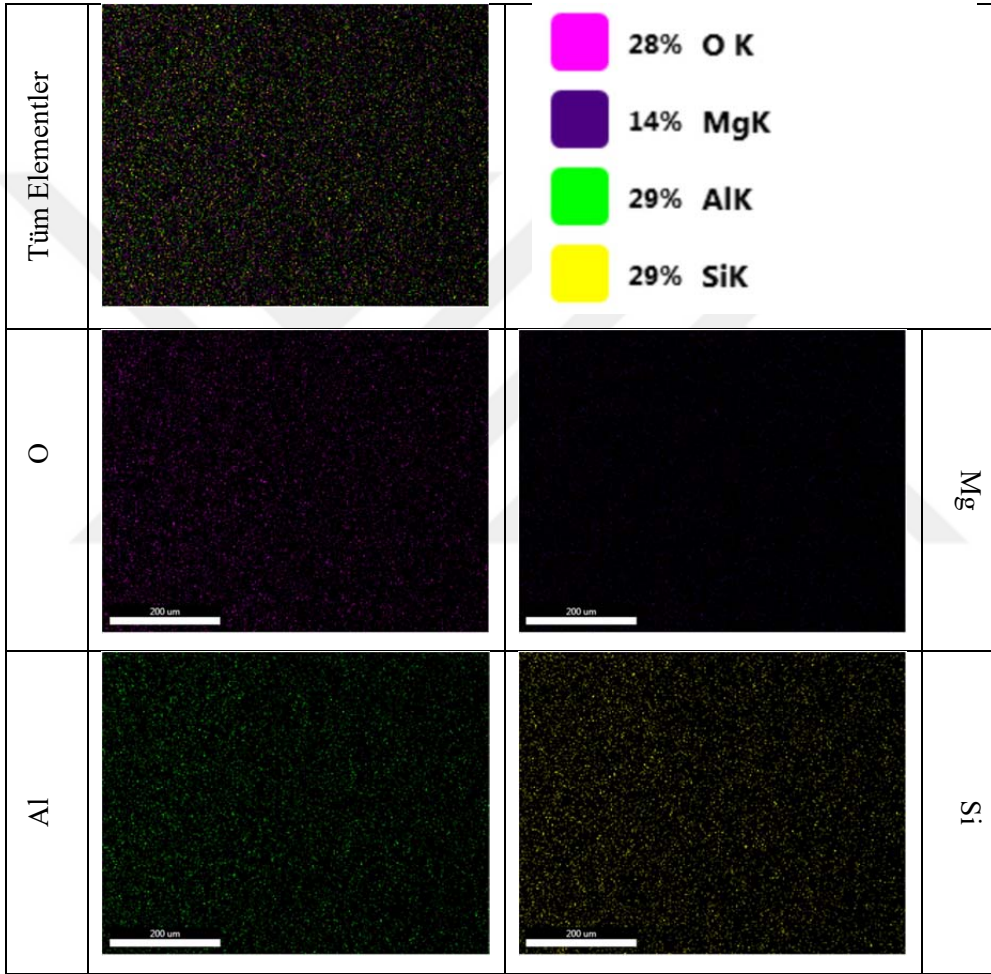
Katalist malzemelerimiz iletken olmadığı için iletken özelliği yüksek olan altın ile 1-1,2 nm kalınlığında kaplanmıştır. SEM görüntüleri 5000x ve 10000x ölçeklerde alınmıştır. Aşağıda kordiyerit malzemenin SEM görüntüleri verilmiştir.





şekil 6.1. Kordierit Malzeme SEM görüntüsü

Şekil 6.1 kordiyerit malzemenin 5000x ve 10000x ölçeklerdeki SEM görüntüleri malzemenin yüzeyi hakkında bilgi vermektedir. Kordiyerit malzemenin kristal yapıda olduğu tanecik boyutlarının yer yer değişiklik göstermekle birlikte benzer boyutlarda olduğu görülmüştür.

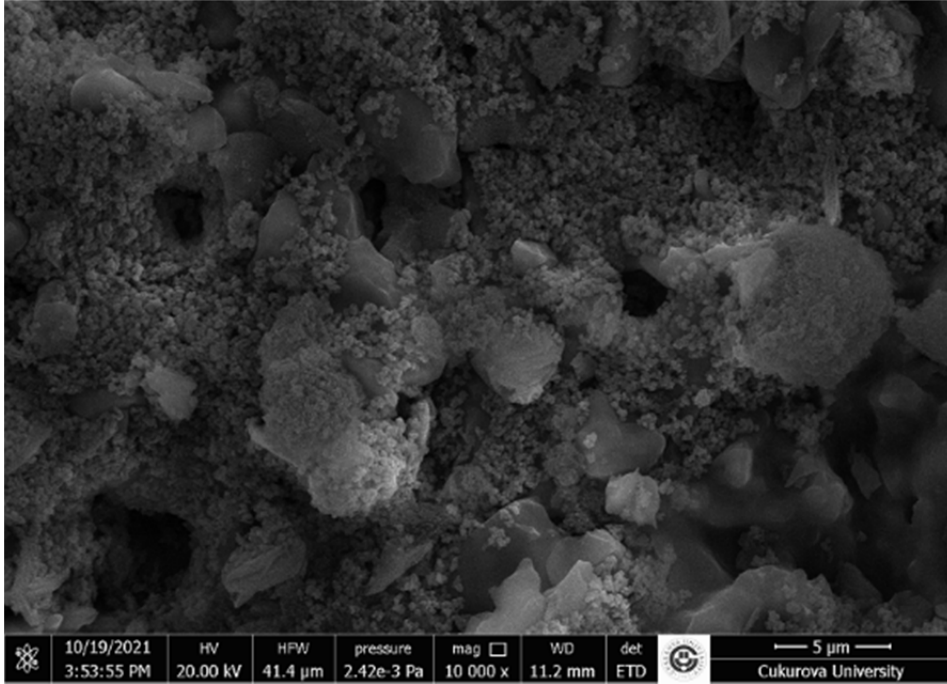


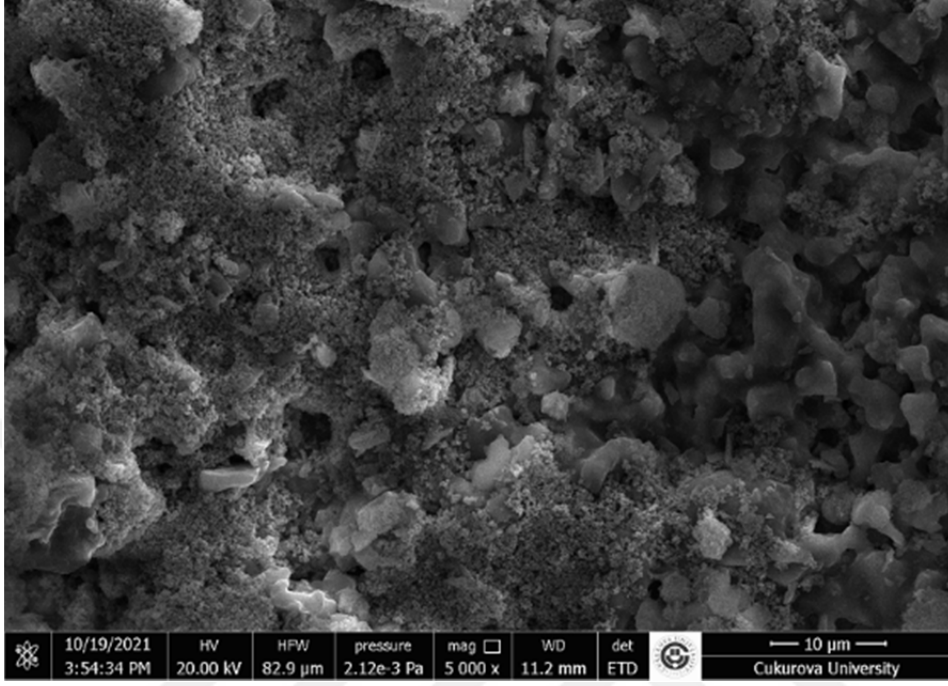
Şekil 6.2. Kordiyerit Malzeme EDS analizi

SEM cihazında EDS analizi yapılmış olup element analizi haritalama yöntemi ile yapılmıştır. Şekil 6.2’de kordiyeritin içeriği ve dağılımı gösterilmiştir. Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) ve silisyum (Si) elementlerinin yüzeye homojen bir şekilde dağıldığı EDS görüntülerinde gözlemlenmiştir. Tablo 6.2’de elementlerin yüzdesel değerleri verilmiştir.

Tablo 6.2. Kordiyerit Element Dağılımı

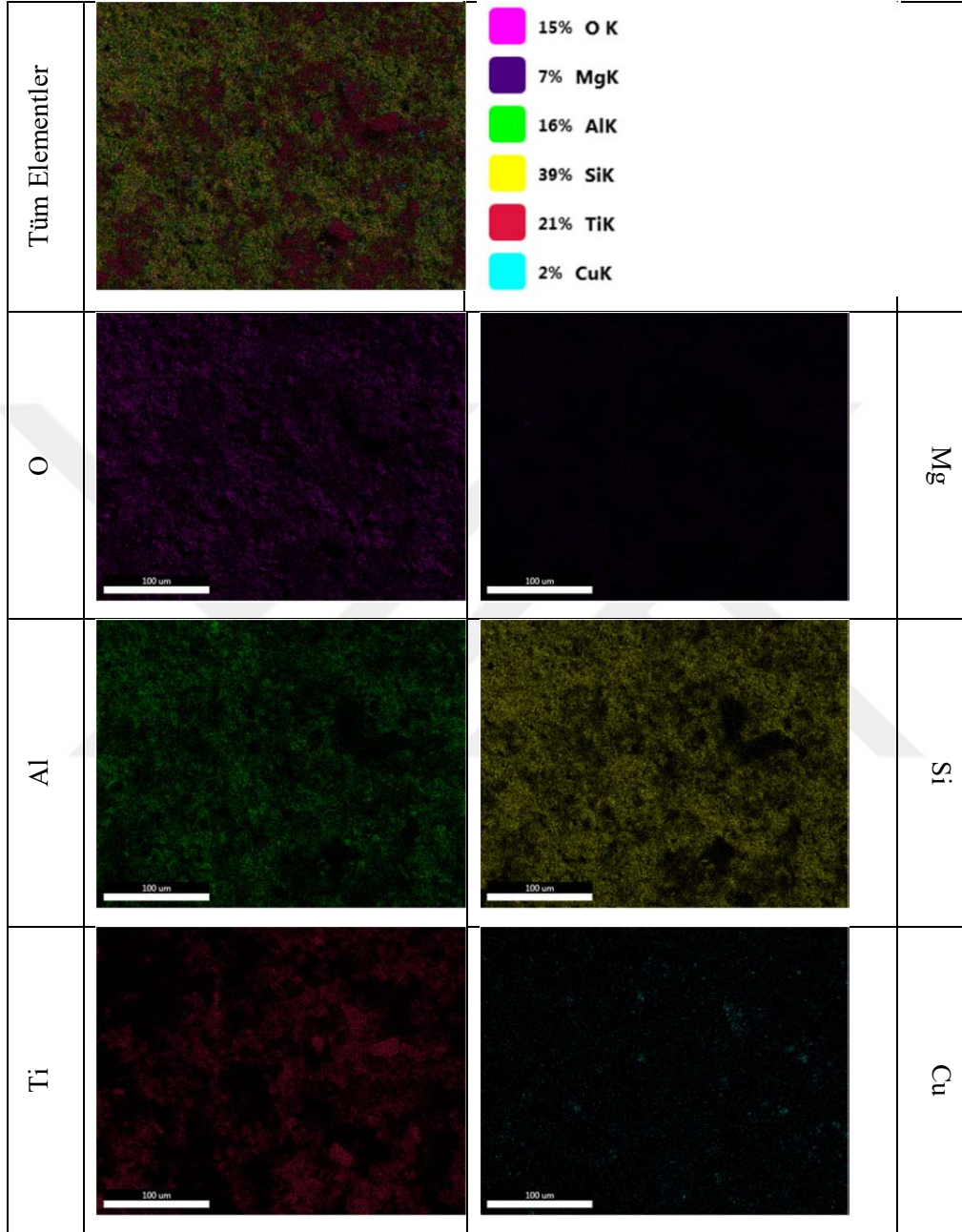
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.
O K	44,23	57,23	71,28
MgK	9,38	7,99	41,19
AlK	20,05	15,38	89,24
SiK	26,33	19,41	104,46





Şekil 6.3. Cu/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

Şekil 6.3'teki SEM görüntüleri Cu/TiO₂ katalizörünün yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler incelendiğinde kaplama sonrası kordiyerit malzemenin kristal yapısının bozulmadığı fakat toz halindeki katalist malzemenin yer yer kümeleşme oluşturduğu görülmüştür. Kaplama sonrası homojen yapının korunduğu gözlemlenmiştir.

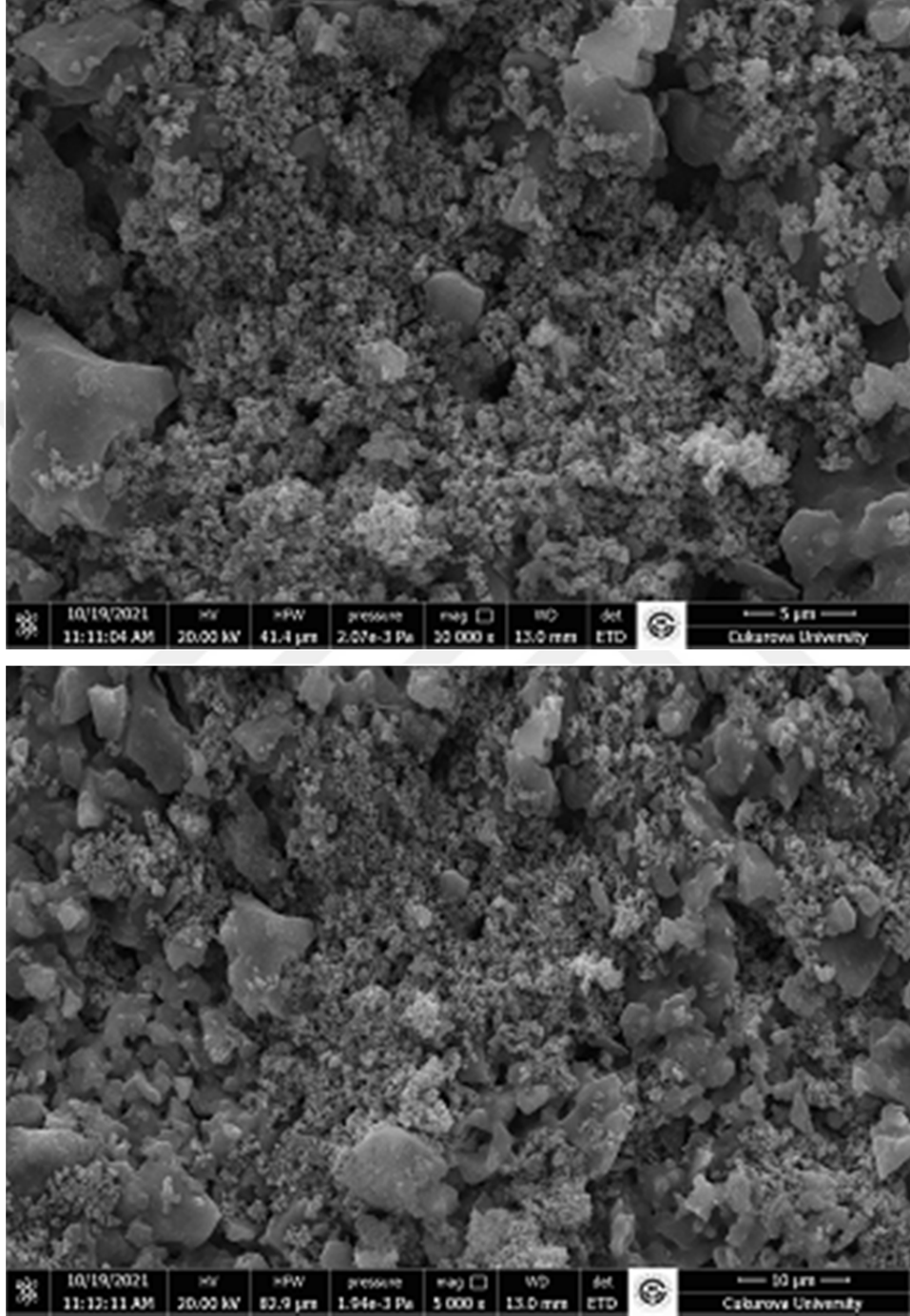
Şekil 6.4. Cu/TiO₂ katalizörüne ait EDS görüntüsü

EDS analizi ile Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzeye homojen bir şekilde yüzeye dağıldı görülmektedir.

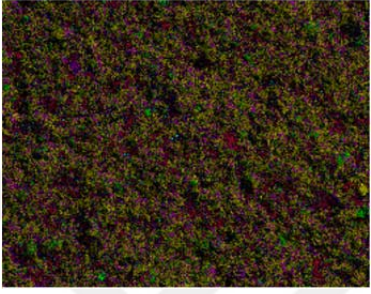
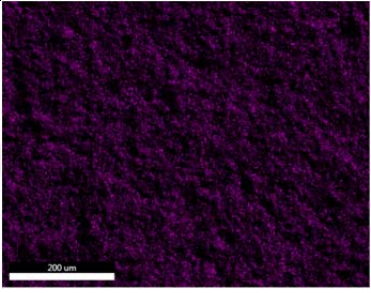
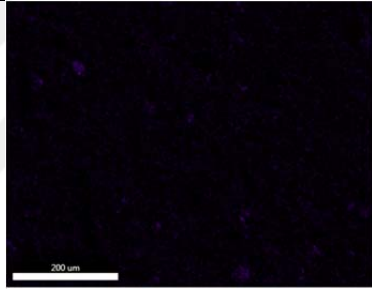
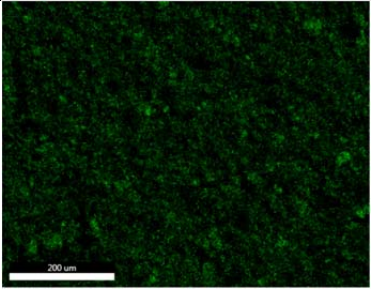
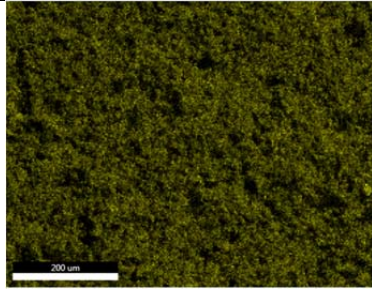
Tablo 6.3'te Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzdesel değerleri gösterilmektedir.

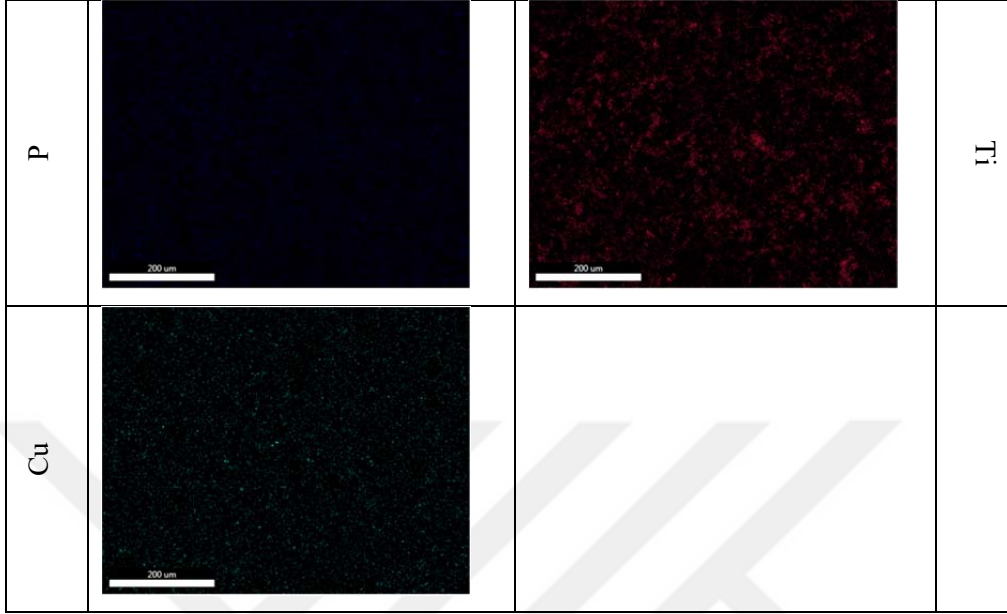
Tablo 6.3. Cu/TiO₂ katalizörünün element dağılımı

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.
O K	55,43	70,69	185,26
MgK	4,01	3,36	38,43
AlK	7,02	5,45	82,17
SiK	21,17	15,38	257,98
TiK	11,56	4,92	85,39
CuK	0,63	0,2	1,77

şekil 6.5. Cu-P/TiO₂ katalizörüne ait SEM görüntüsü

Şekil 6.5'teki SEM görüntüleri Cu-P/TiO₂ katalizörünün yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler incelendiğinde kaplama sonrası kordiyerit malzemenin kristal yapısının bozulmadığı fakat toz halindeki katalist malzemenin yer yer kümeleşme oluşturduğu görülmüştür. Kaplama sonrası homojen yapının korunduğu gözlemlenmiştir.

Tüm Elementler		17% O K 7% MgK 14% AlK 45% SiK 5% P K 11% TiK 2% CuK	
O			Mg
Al			Si

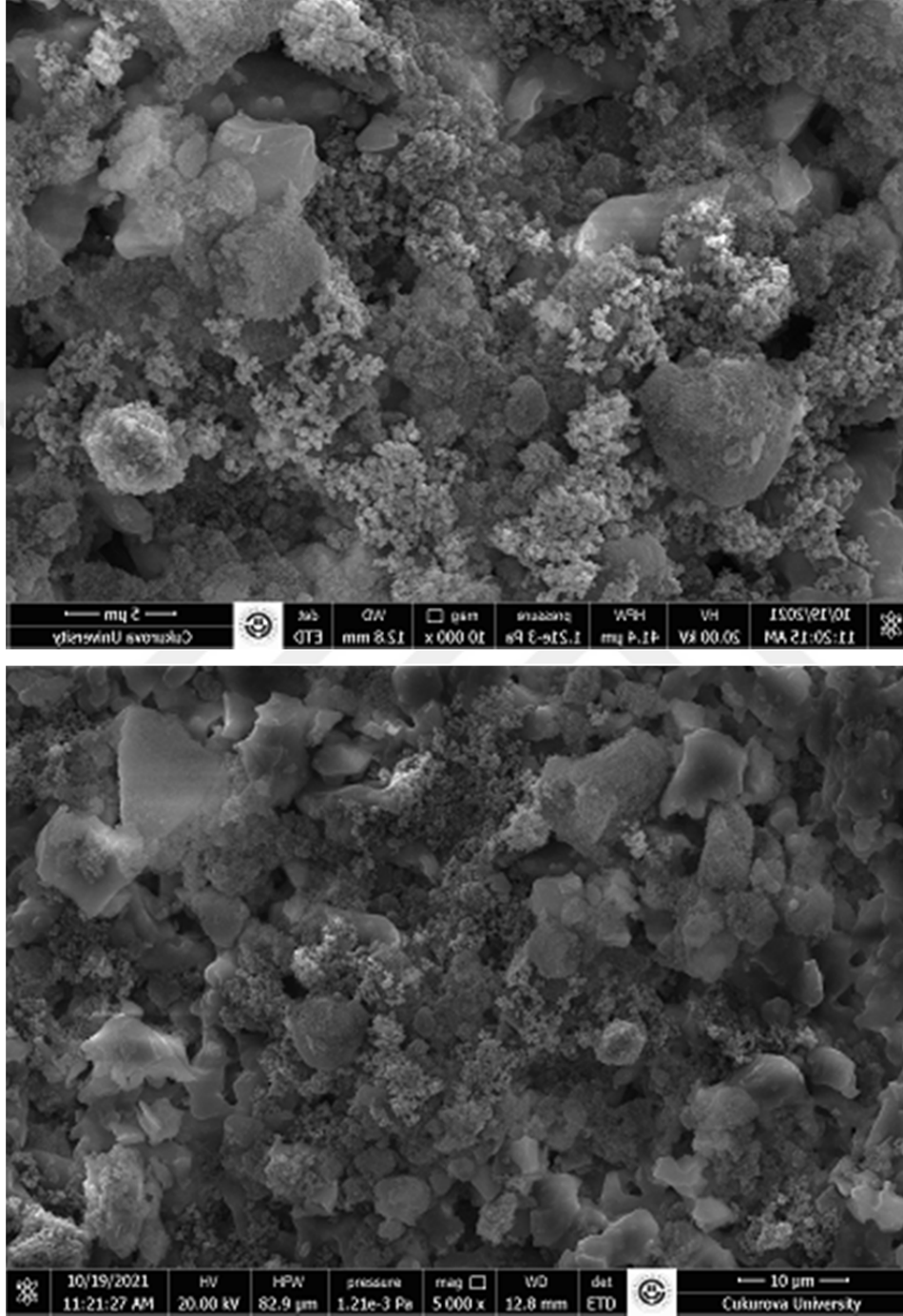
Şekil 6.6. Cu-P/TiO₂ katalizörüne ait EDS görüntüsü

EDS analizinde Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzeye homojen bir şekilde dağıldı görülmektedir.

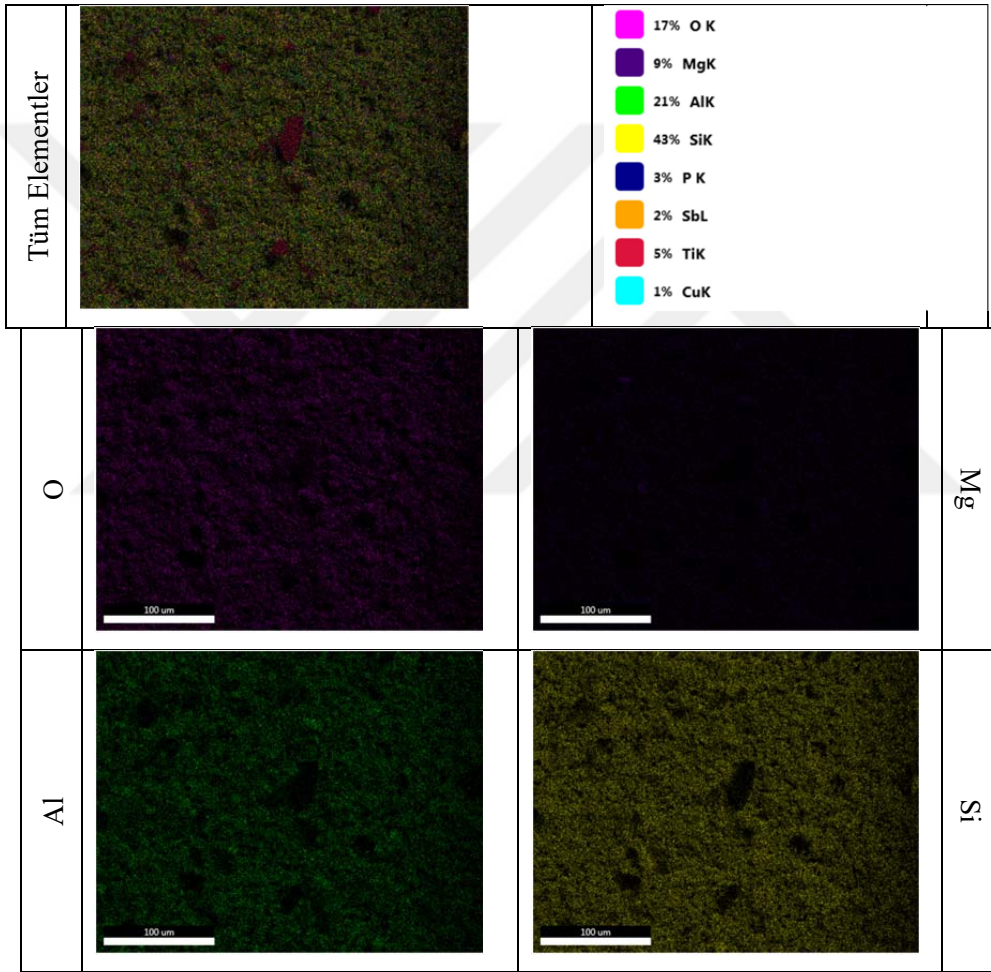
Tablo 6.4 'de Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzdesel değerleri gösterilmektedir.

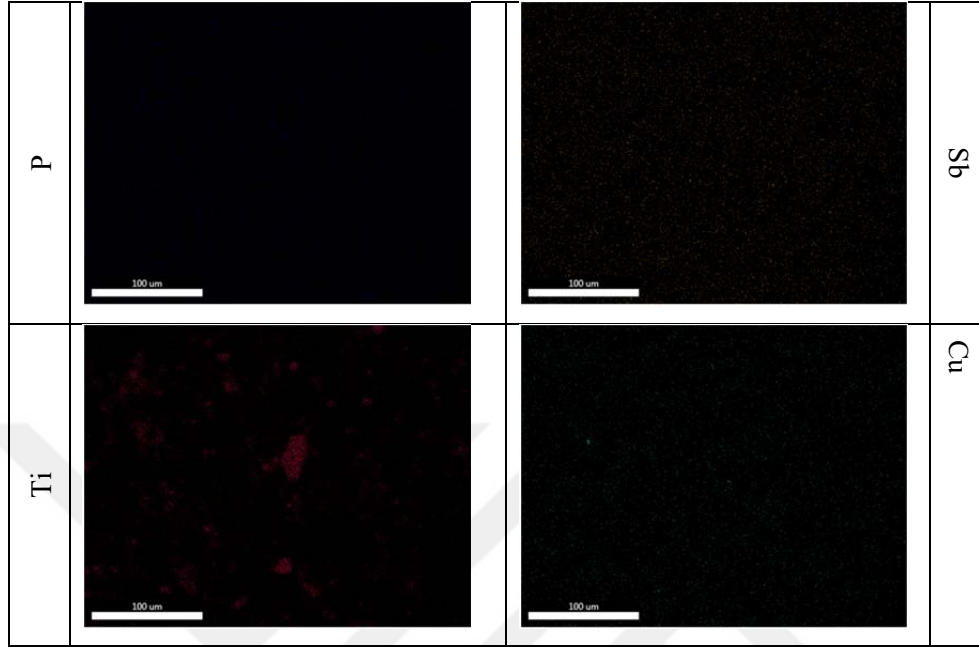
Tablo 6.4. Cu-P/TiO₂ katalizörünün element dağılımı

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.
O	43,9	59,87	201,72
Mg	3,83	3,44	59,44
Al	8,05	6,51	145,65
Si	27,85	21,64	522,65
P	5,17	3,64	68,49
Ti	9,51	4,33	103,93
Cu	1,68	0,58	6,98

Şekil 6.7. Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ Katalizörüne ait SEM görüntüsü

Şekil 6.7'deki SEM görüntüleri Cu-P-Sb(1%)/TiO₂ katalizörünün yüzey görünümünü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler incelendiğinde kaplama sonrası kordiyerit malzemenin kristal yapısının bozulmadığı fakat toz halindeki katalist malzemenin yer yer kümeleşme oluşturduğu görülmüştür. Kaplama sonrası homojen yapının korunduğu gözlemlenmiştir.



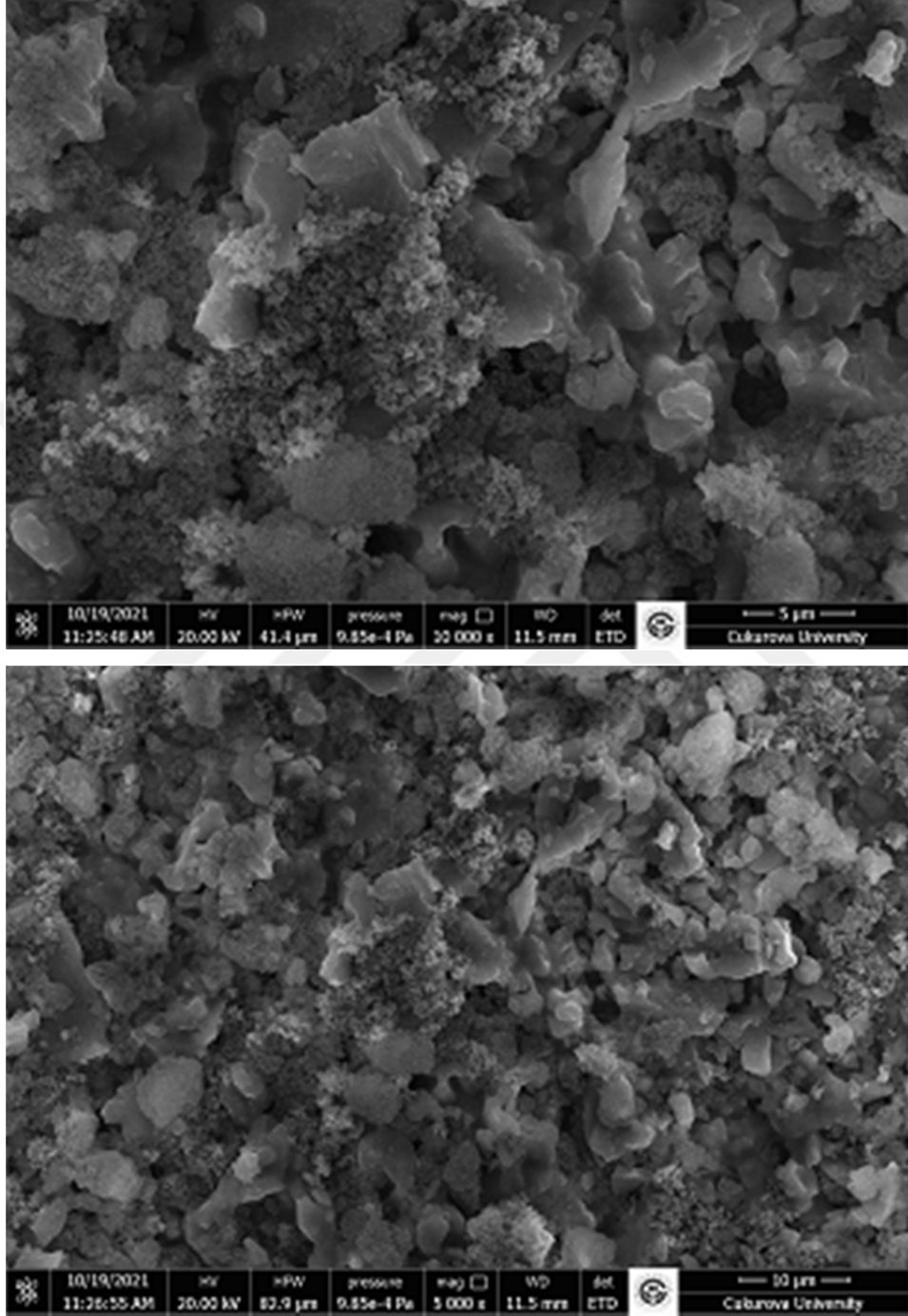
Şekil 6.8. Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ Katalistine ait EDS görüntüsü

EDS analizi ile Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Antimon (Sb), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzeye homojen bir şekilde dağıldı görülmektedir.

Tablo 6.5'te Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Antimon (Sb), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzdesel değerleri gösterilmektedir.

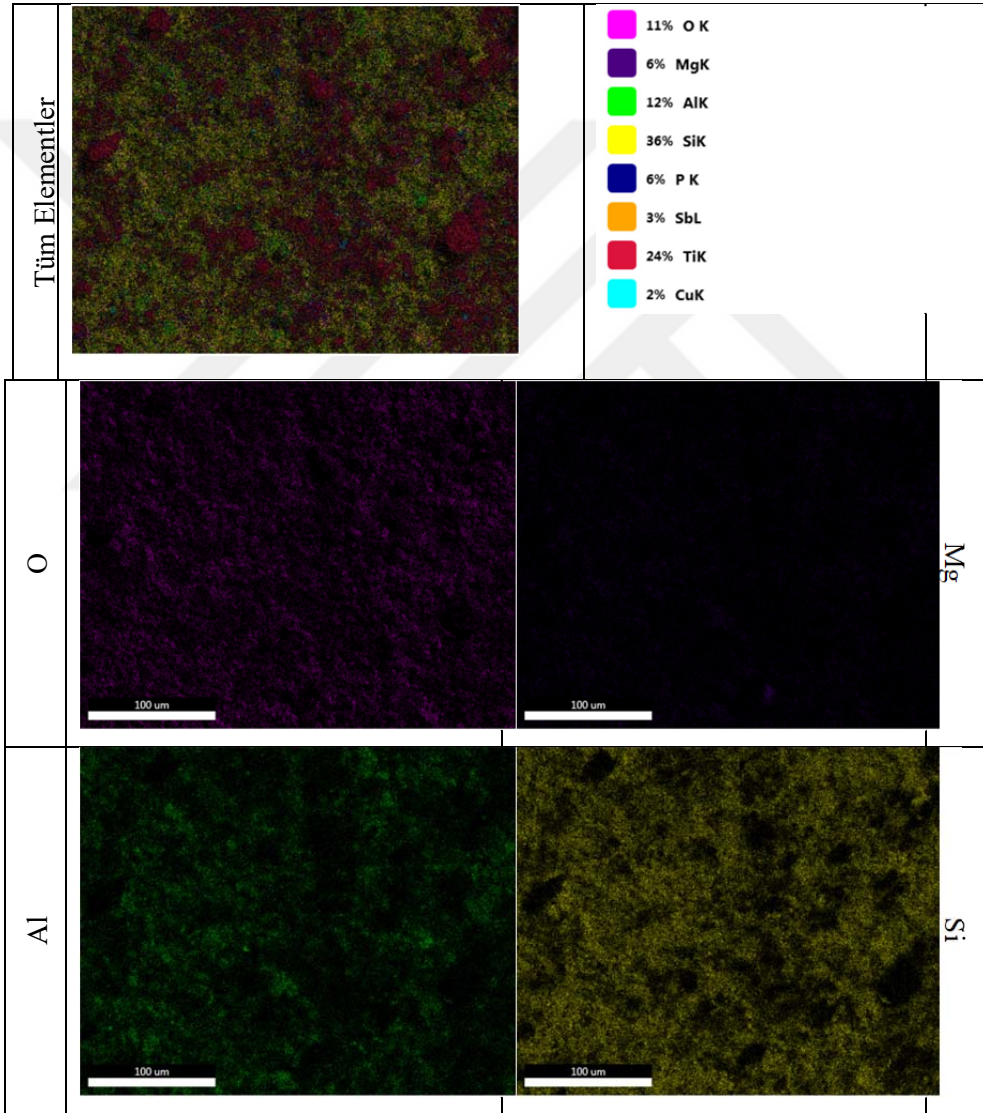
Tablo 6.5. Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ Katalizörünün element dağılımı

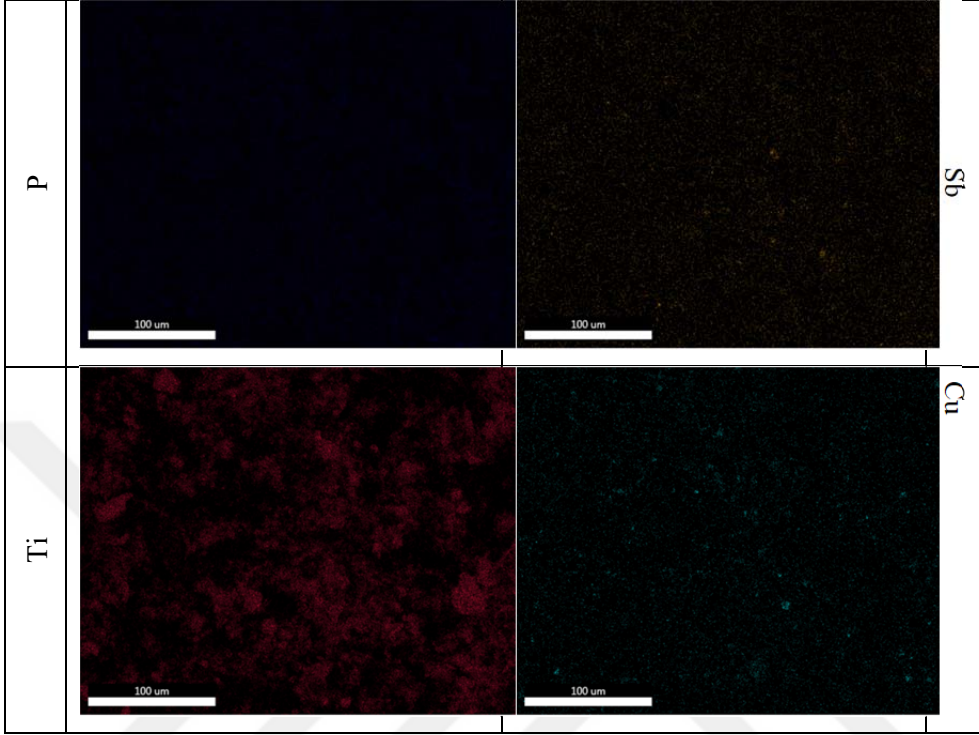
Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.
O	41,31	57,36	33,2
Mg	5,91	5,4	11,24
Al	12,6	10,38	27,34
Si	27,5	21,76	59,94
P	1,66	1,19	2,68
Sb	0,88	0,16	0,67
Ti	1,84	0,85	2,62
Cu	8,3	2,9	4,35



şekil 6.9. Cu-P-Sb(2%)/TiO₂ Katalizörünün SEM görüntüsü

Şekil 6.9 ‘daki SEM görüntüleri Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ katalizörünün yüzey görünümü hakkında bilgi vermektedir. Görüntüler incelendiğinde kaplama sonrası kordiyerit malzemenin kristal yapısının bozulmadığı fakat toz halindeki katalist malzemenin yer yer kümeleşme oluşturduğu görülmüştür. Kaplama sonrası homojen yapının korunduğu gözlemlenmiştir.





Şekil 6.10. Cu-P-Sb(2%)/TiO₂ -2 Katalizörünün EDS görüntüsü

EDS analizi ile Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Antimon (Sb), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzeye homojen bir şekilde dağıldı görülmektedir.

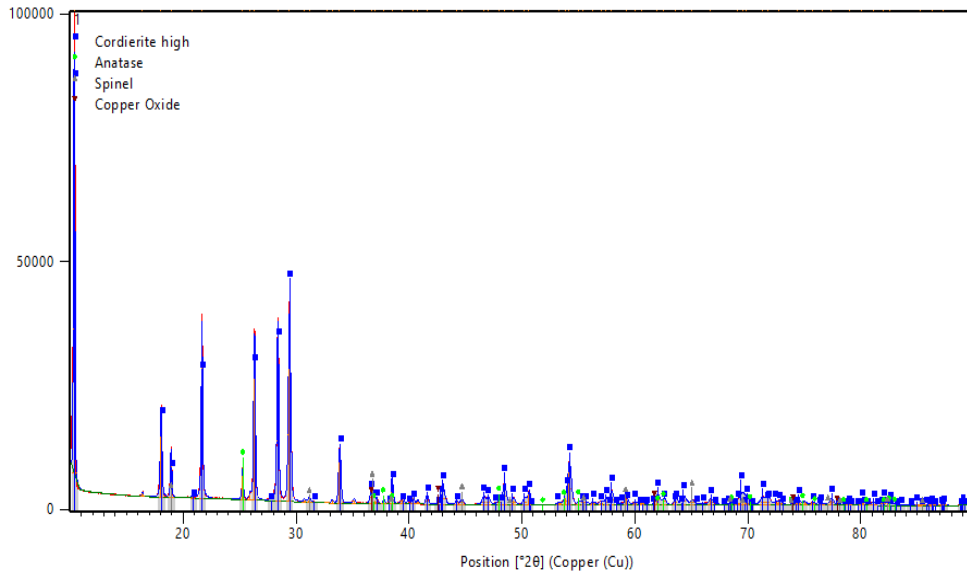
Tablo 6.6'da Oksijen (O), magnezyum (Mg), alüminyum (Al) , silisyum (Si), Fosfor (P), Antimon (Sb), Titanyum (Ti) ve Bakır (Cu) elementlerinin yüzdesel değerleri gösterilmektedir.

Tablo 6.6. Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ Katalizörünün element dağılımı

Element	Ağırlık %	Atomik %	Net Int.
O	47,87	69,53	90,93
Mg	1,63	1,56	12,36
Al	2,45	2,11	23,93
Si	11,14	9,22	127,8
P	1,67	1,25	16,43
Sb	1,62	0,31	6,86
Ti	31,18	15,13	219,8
Cu	2,43	0,89	6,14

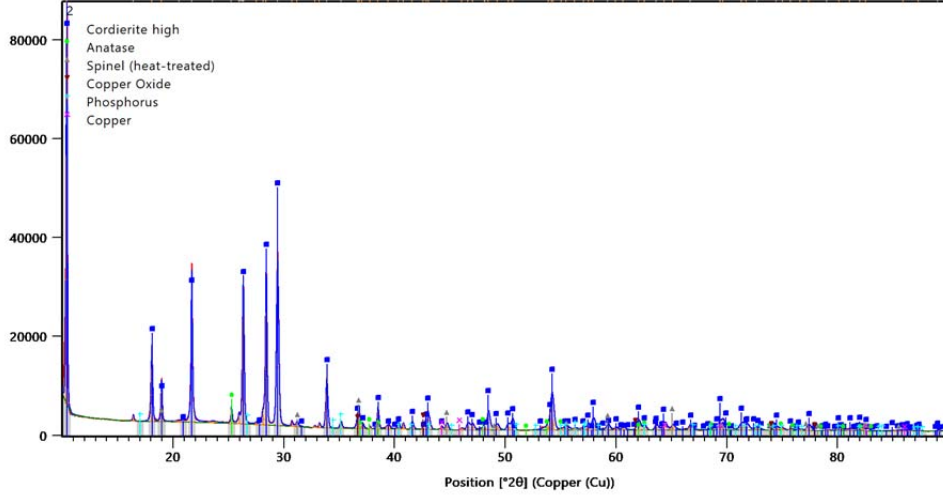
6.1.3. XRD (X ışını Analizi)

Üretilen katalizörlerin kristal yapısını incelemek için XRD analizleri yapılmıştır.

Şekil 6.11. Cu/TiO₂ XRD görüntüsü

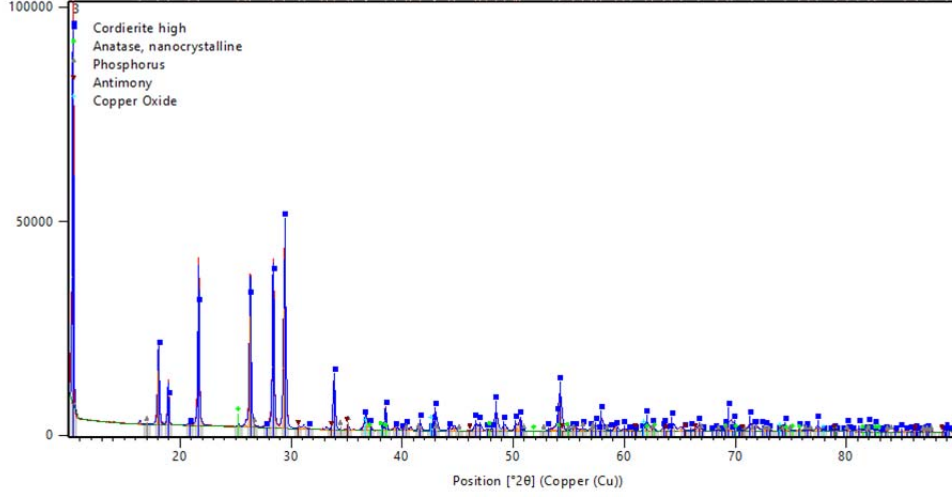
Şekil 6.11’de Cu/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen grafiklerin tepe noktaları $\theta=10,42^\circ$,

18,10°, 21,70°, 26,52°, 28,40°, 33,89° ve 54,24° açılarında görülmüştür. Cu/TiO₂ katalizöründe bulunan CuO₂ kübik kristal yapıya sahiptir.



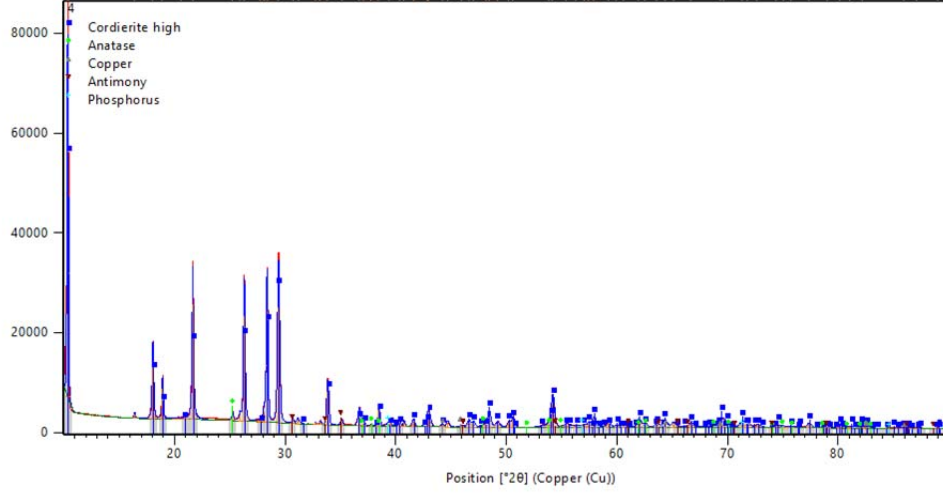
Şekil 6.12. Cu-P/TiO₂ XRD görüntüsü

Şekil 6.12’de Cu/TiO₂ katalizörüne ait XRD grafiği verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası tespit edilen grafiklerin tepe noktaları $\theta=10,42^\circ$, 18,10°, 21,70°, 26,40°, 29,43°, 33,89° ve 54,24° açılarında görülmüştür. Cu/TiO₂ katalizöründe bulunan CuO₂ kübik kristal yapıya sahiptir.



Şekil 6.13. Cu-P-Sb(1%)/TiO₂ XRD Görüntüsü

Şekil 6.13'te Cu-P-Sb(1%)/TiO₂ katalizörüne ait XRD görüntüsü verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası grafiklerin tepe noktaları $\theta=10,36^\circ$, $18,04^\circ$, $21,65^\circ$, $26,30^\circ$, $29,39^\circ$, $33,84^\circ$ ve $54,19^\circ$ açılarında görülmüştür. Katalizör 'de bulunan Fosfor (P) ortorombik, Antimon (Sb) altıgen ve CuO₂ kübik kristal yapıya sahiptir.

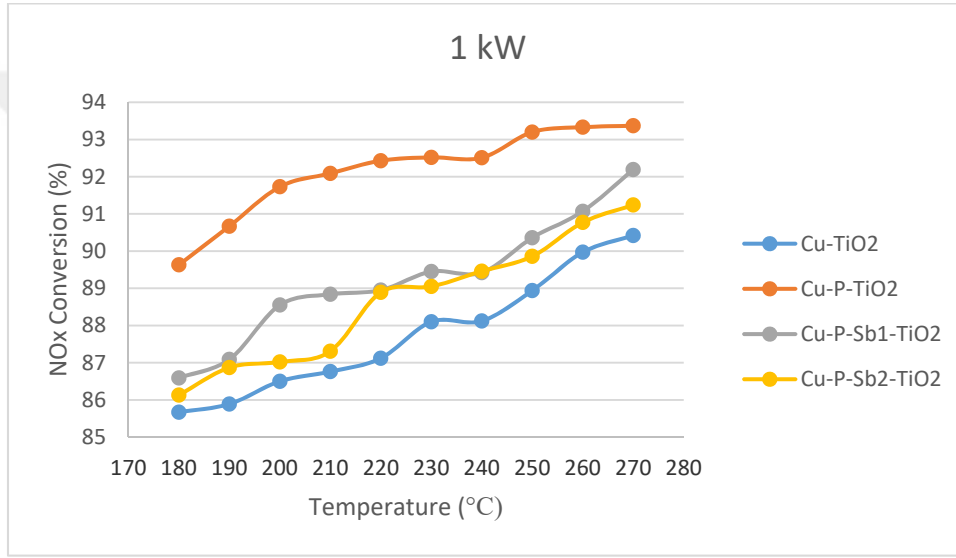


Şekil 6.14. Cu-P-Sb(2)/TiO₂ XRD Görüntüsü

Şekil 6.14'te Cu-P-Sb(2)/TiO₂ katalizörüne ait XRD görüntüsü verilmiştir. XRD grafiğinde kaplama sonrası grafiklerin tepe noktaları $\theta=10,35^\circ$, $18,03^\circ$, $21,64^\circ$, $26,28^\circ$, $28,36^\circ$, $29,38^\circ$ ve $33,83^\circ$ açılarında görülmüştür. Katalizör 'de bulunan Fosfor (P) kübik, Antimon (Sb) altıgen ve Cu dörtgen kristal yapıya sahiptir.

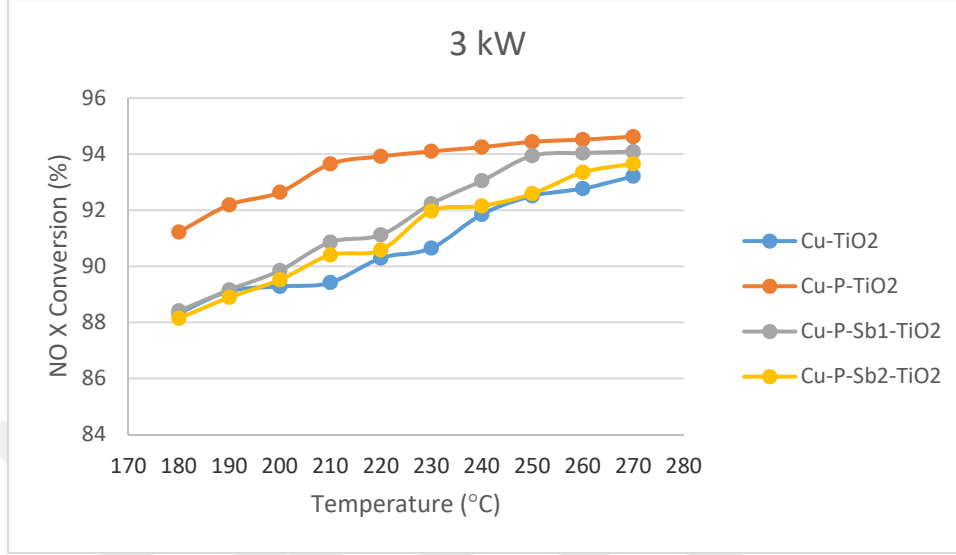
6.2. NO_x Dönüşüm Oranları

Bu bölümde, indirgeyici olarak etanol karışımları ile Cu/TiO₂, Cu-P/TiO₂, Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ ve Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ katalizörleri kullanılarak değişen sıcaklık ve motor yükü değerlerinde yapılan testlerde NO_x dönüşüm oranları değerlendirilmiştir. Emisyon ölçüm testleri 180 °C ile 270 °C arasında, 30000 h⁻¹ alan hızında ve 1 kW- 3 kW- 5 kW motor yüklerinde yapılmıştır.



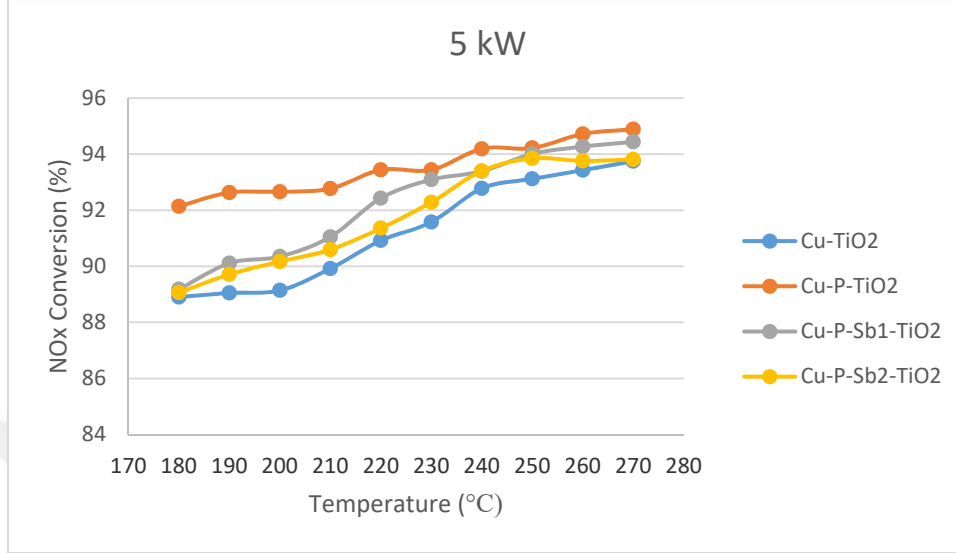
Şekil 6.15. 1 kW Motor yüklemesinde NO_x Dönüşüm Oranları

1 kW motor yüklemesinde 180 °C'den 270 °C'ye kadar 10 °C derecelik artan sıcaklıklardaki NO_x değişim oranı Şekil 6.15'de gösterilmiştir. Cu-P/TiO₂ katalizörünün tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile tüm katalizörlerin dönüşüm oranları artmıştır. Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ ve Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ katalizörleri birbirlerine çok yakın oranlarda dönüş yapmışlardır.



Şekil 6.16. 3 kW Motor yüklemesinde NO_x Dönüşüm Oranları

3 kW motor yüklemesinde 180 °C'den 270 °C'ye kadar 10 °C derecelik artan sıcaklıklardaki NO_x değişim oranı Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Cu-P/TiO₂ katalizörünün tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile tüm katalizörlerin dönüşüm oranları artmıştır. Cu /TiO₂, Cu-P-Sb1/TiO₂, Cu-P-Sb2/TiO₂ katalizörleri birbirlerine çok yakın oranlarda dönüşüm yapmışlardır.



Şekil 6.17. 5 kW Motor yüklemesinde NO_x Dönüşüm Oranları

5 kW motor yüklemesinde 180 °C'den 270 °C'ye kadar 10 °C derecelik artan sıcaklıklardaki NO_x değişim oranı Şekil 6.17'de gösterilmiştir. Cu-P/TiO₂ katalizörünün tüm sıcaklıklarda en yüksek dönüşüm oranına sahip olduğu gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışı ile tüm katalizörlerin dönüşüm oranları artmıştır.

6.2.1. Sıcaklık Etkisi

Test sonuçları incelendiğinde, tüm grafikler NO_x dönüşüm oranlarında sıcaklığın olumlu etkisi olduğunu göstermektedir. Maksimum dönüşüm oranlarının tamamı maksimum sıcaklıkta 270 °C de görülmüştür. Sıcaklık artışının egzoz gazı ve püskürtülen indirgeyici sıvı ile arasındaki katalik aktiviteyi iyileşmesi sonucu NO_x dönüşümüne olumlu katkıda bulunduğu saptanmıştır.

6.2.2. Motor Yükleme Etkisi

Motor yükünün artışının NO_x dönüşüm oranlarına olumlu etkisi olduğu görülmüştür. Tüm katalizörlerde aynı sıcaklık değerlerinde yük arttıkça NO_x dönüşüm oranlarının çoğunlukla arttığı gözlemlenmiştir. 1 kW yük altında

Cu/TiO₂, Cu-P/TiO₂, Cu-P-Sb(%1)/TiO₂ ve Cu-P-Sb(%2)/TiO₂ katalizörlerinin sırayla maksimum dönüşüm oranları %90,42, %93,37, %92,19 ve %91,24, 3 kW yük altındaki dönüşüm oranları %93,21, %94,62, %94,09 ve %93,66 ve 5 kW yük altındaki dönüşüm oranları %93,75, %94,89, %94,44 ve %93,81 olarak gözlemlenmiştir.

6.2.3. Kaydedilmiş Maximum Dönüşüm Oranı

Kaydedilen en yüksek NO_x dönüşüm oranı %94,89 ile Cu-P/TiO₂ katalizörünün 30000 h⁻¹ alan hızında, 270 °C sıcaklıkta ve 5 kW yük altındaki test sonucunda elde edilmiştir.

6.2.4. Fosfor Etkisi

Deney sonucunda NO_x dönüşüm oranına olumsuz katkıda bulunması beklenen P elementinin tersine olumlu katkıda bulunarak en yüksek NO_x dönüşüm oranı elde etmemizi sağlamıştır.



7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Hava kirliliğinin ana kaynaklarından önemli birisi motorlu taşırlardır. Dizel motorlar benzinli motorlara göre çok daha fazla NO_x salınımı yapmaktadır. Emisyon kontrol sistemlerinden NO_x emisyonlarını indirgemedeki en etkili sistem SCR sistemidir.

Bu tez çalışmasında Cu esaslı katalizöre Sb ilavesinin etkilerinin araştırılması üzerine çalışmalar yapılmak üzere 4 çeşit katalizör üretilmiştir. Katalizörlerin SEM, BET ve XRD analizleri Çukurova Üniversitesi merkez laboratuvarında yapılmıştır. SEM analizi sonucu katalizörlerin gözenekli yapısının korunduğu ve elementlerin emdirme işleminin homojen ve başarılı olduğu gözlemlenmiştir. BET analizinde yüzey alanları ölçülmüş ve XRD analizi sonucu kristal yapısı ve pik noktaları incelenmiştir.

Üretilen katalizörler Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği laboratuvarında kurulu gerçek test ortamında 180 °C ile 270 °C sıcaklık ve 1 kW, 3 kW ve 5 kW güç yükleme aralığında test edilmiştir.

Yapılan testler sonucu NO_x dönüşümüne sıcaklık artışının olumlu katkıda bulunduğu ve yüklemenin de aynı şekilde NO_x dönüşümüne katkıda bulunduğu görülmüştür.

Cu esaslı katalizöre %1 ve %2 oranında Sb ilavesinin NO_x dönüşümüne etkileri değerlendirilmiştir. %1 oranında Sb elementi içeren katalizörün tüm yükleme ve sıcaklık değerlerinde %2 Antimony içeren katalizörden daha yüksek NO_x dönüşüm oranına sahip olduğu görülmüştür. Fakat, ilk üretilen Cu/TiO₂ katalizöründen Sb içeren her iki katalizör de daha yüksek NO_x dönüşümüne sahiptir. Dolayısıyla, katalizöre belli bir oranda Antimon (Sb) ilavesinin NO_x dönüşümüne olumlu etkide bulunabileceği söylenebilir.

Ürettiğimiz katalizörlerden en yüksek NO_x dönüşüm oranı %94,89'dur, Cu-P/TiO₂ katalizörü ile bu oran 270 °C sıcaklıkta ve 5 kW yük altındaki test koşullarında elde edilmiştir. Katalizörde fosfor elementinin dönüşümünü olumsuz

etkileyeceği beklenirken tam tersi etki ile olumlu bir katkıda bulunmuş ve en yüksek dönüşüm oranı elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında elde ettiğimiz sonuçlar gelecekteki çalışmalara fikir verebilir, veriler ve yöntemler değiştirilerek daha iyi sonuçlar elde edilebilir. Aynı katalizörler daha yüksek sıcaklıklarda test edilip dönüşüm oranları gözlemlenebilir.



REFERANSLAR

- Abd-Alla, G.H., 2001. Using Exhaust Gas Recirculation in Internal Combustion Engines. A Review, Energy Conversion and Management 43 1027–1042.
- Anar, N. ve Bayram, P., 2018. Seçici Katalitik İndirgeme (SCR) sistemi ve araçlara adaptasyonu. Politeknik Dergisi, 21(4): 941-950.
- Anonymus 1., (n.d.) <https://www.eea.europa.eu/highlights/stronger-measures-needed/eu-urban-population-exposed-to/view>
- Anonymus 2., (n.d.) <https://theconversation.com/fact-check-are-diesel-cars-really-more-polluting-than-petrol-cars-76241>
- Anonymus 3., (n.d.) <https://www.sekizsilindir.com/2017/03/egr-valfi-nedir.html>
- Anonymus 4., (n.d.) https://www.researchgate.net/figure/Diesel-particulate-filter-operation_fig3_315053122
- Anonymus 5., (n.d.) <https://otomobilteknoloji.blogspot.com/2019/05/scr-sistemi-nedir-nasl-calsr-secici.html>
- Anonymus 6., (n.d.) <https://www.britannica.com/technology/diesel-engine>
- Anonymus 7., (n.d.) <https://www.greenoxsolution.co.uk/AdBlue/Legislation>
- Anonymus 8., (n.d.) <https://bilimgenc.tubitak.gov.tr/periodik-tablo/antimon>
- Anonymus 9., (n.d.) <https://www.cumminsfiltration.com/sites/default/files/MB10033.pdf>
- Anonymus 10., (n.d.) <https://www.uti.edu/blog/diesel/diesel-engine-history>
- Anonymus 11., (n.d.) <https://www.britannica.com/technology/diesel-engine/Major-types-of-diesel-engines>
- Anonymus 12., (n.d.) <https://www.carscoops.com/2021/05/euro-7-regulations-may-kill-off-the-internal-combustion-engine-by-2026/>
- Anonymus 13., (n.d.) <https://www.nettinc.com/information/emissions-faq/what-is-a-diesel-oxidation-catalyst>
- Anonymus 14., (n.d.) <https://www.mechanicalbooster.com/2017/10/diesel-cycle.html>

- Balland, J., Parmentier, M., Schmitt, J., 2014. Control of a Combined SCR on Filter and Under-Floor SCR System for Low Emission Passenger Cars. SAE International Journals.
- Bauner, D., Laestadius, S., Iida, N., 2009. Evolving technological systems for diesel engine emission control balancing GHG and local emissions. *Clean Technol Environ Policy* 11:339–365.
- Bayram, H., Dörtbudak, Z., Fişekçi, F.E., Kargın, M., Bülbül, B., 2006. Hava Kirliliğinin İnsan Sağlığına Etkileri, Dünyada, Ülkemizde ve Bölgemizde Hava Kirliliği Sorunu. *Dicle Tıp Dergisi* 33, 105-112.
- Burtscher, H., 2005. Physical characterization of particulate emissions from diesel engines: a review. *Aerosol Sci* 36:896–932.
- Bryant, L., 1976. The Development of the Diesel Engine. *Technology and Culture*, 17(3), 432.
- Chen, Z., Fan, C., Pang, L., Ming, S., Liu, P., Li, T., 2018. The influence of phosphorus on the catalytic properties, durability, sulfur resistance and kinetics of Cu- SSZ-13 for NO_x reduction by NH₃-SCR.
- Cho, S.M., 1994. Properly Apply Selective Catalytic Reduction for NO_x Removal. *Chem. Eng. Prog.*, 1: 39-45.
- Dayı, R., Çelikten, İ., 2018. 2030 Yılına Kadar Türkiye'deki Motorlu Taşıt Sayılarının ve Emisyon Yükünün Tahmini. 14th International Combustion Symposium (INCOS2018).
- Demers, D., Walters, G., 1999. Guide to exhaust emission control options. BAeSAME, Bristol
- Dietsche, K.-H., 2014. History of the diesel engine. *Fundamentals of Automotive and Engine Technology*, 8–17.
- Gill, S.S., 2012. Controlling Diesel NO_x & PM Emissions using fuel Components and enhanced after treatment techniques. Doctor of philosophy, School of Mechanical Engineering, The University of Birmingham.

- Grieshaber, H., Raatz, T., 2014. Basic principles of the diesel engine. *Fundamentals of Automotive and Engine Technology*, 22–39.
- Heck, R.M., R.J. Farrauto, 1995. *Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 544s.
- Heywood, J. B., 1988. *Internal Combustion Engine (ICE) Fundamentals*. McGraw-Hill. Newyork.
- Hirata, K., Masaki, N., Ueno, H., and Akagawa, H., 2005. Development of Urea-SCR System for a Heavy-Duty Commercial Vehicles. *SAE TechnicalPaper*, 2005-01-1860: 678-685.
- Kagawa, J., 2002. Health effects of diesel exhaust emissions—a mixture of air pollutants of worldwide concern. *Toxicology*, 181-182, 349–353. Department of Hygiene and Public Health, Tokyo Women’s Medical University School of Medicine, Tokyo, Japan.
- Kelen, F., 2014. Motorlu Taşıt Emisyonlarının İnsan Sağlığı ve Çevre Üzerine Etkileri. *Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi/ Journal of The Institute of Natural & Applied Sciences* 19 (1-2):80-87.
- Keskin, A., 2005. *Tall Yağı Esaslı Biyodizel ve Yakıt Katkı Maddesi Üretimi ve Bunların Dizel Motor Performansı Üzerindeki Etkileri*. Doctor of Philosophy, Gazi Üniversitesi.
- Koebel, M., Madia, G., Elsener, M., 2002. Selective catalytic reduction of NO and NO₂ at low temperatures. *Catalysis Today*, 73: 239-247.
- Lee, T., Park, J., Kwon, S., Lee, J., Kim, J., 2013. Variability in operation-based NO_x emission factors with different test routes, and its effects on the real-driving emissions of light diesel vehicles. *Sci Total Environ* 461–462:377–385
- Madia, G., M. Koebel, Elsener, M., ve Wokaun, A., 2002. Side Reactions in the Selective Catalytic Reduction of NO_x with Various NO₂ Fractions, *Ind. & Eng. Chem. Res.*, 41(16), 4008-4015.

- Miller, R., Davis, G., Lavoie, G., Newman, G., Gardner, T., 1998. A Super-Extended Zel'dovich Mechanism for NO_x Modeling and Engine Calibration. SAE Technical Paper Series, 980781.
- Milton, B.E., 1998. Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines. Academic Press, Israel, 692s.
- Reşitoğlu, İ. A., Altınışık, K., and Keskin, A., 2015. The pollutant emissions from dieselengine vehicles and exhaust aftertreatment systems. Clean Techn Environ Policy, 17: 15–27.
- Russell, A., Epling, W.S., 2011. Diesel Oxidation Catalysts. Cat. Rev. - Sci. Eng, 53(4): 337-423.
- Sawatmongkhon, B., 2011. Modelling of catalytic aftertreatment of NO_x emissions using hydrocarbon as a reductant,. School of Mechanical Engineering ,The University of Birmingham.
- Sitshebo, S, W.T., 2010. HC-SCR of NO_x emissions over Ag-Al₂O₃ catalysts using diesel fuels as a reductant. Doctor of Philosophy, School of Mechanical Engineering, The University of Birmingham.
- Xie, K., Leistner, K., Wijayanti, K., Kumar, A., Kamasamudram, K., Olsson, L., 2017. Influence of phosphorus on Cu-SSZ-13 for selective catalytic reduction of NO_x by ammonia.
- Xie, K., Wang, A., Woo, J., Kumar, A., Kamasamudram, K., Olsson, L. 2019. Deactivation of Cu-SSZ-13 SCR Catalysts by Vapor-Phase Phosphorus Exposure
- Zheng, Y., Harold, M.P., Luss, D., 2016. Effects of CO, H₂ and C₃H₆ on Cu-SSZ-13 catalyzed NH₃-SCR. Catalysis Today, 264, 44-54.
- Zeng, Y., Wang y., Hongmanorom, P., Wang, Z., Zhang, S., Chen, J., Zhong, Q., Kawi, S. 2020. Active sites adjustable phosphorus promoted CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO_x by NH₃.
- Wade, J., Farrauto, R.J., 2012. Metropolitan Sustainability. Woodhead Publishing, Canada, 776s.

Willi, R., Roduit, B., Koepfel, R. A., Wokaun, A., ve Baiker, A. (1996). Selective Reduction of NO by NH₃ over Vanadia-Based Commercial Catalyst: Parametric Sensitivity and Kinetic Modeling. Chem. Eng. Sci., 51 (11): 2897-2902.

Milli Eğitim Bakanlığı. 2011, Motorlu Araçlar Teknolojisi, 525MT0300, 58 Sayfa, Ankara, Türkiye.





ÖZGEÇMİŞ

Ahmet Faruk Dağ, 1994 yılının Mayıs ayında Adana’da doğmuştur. Lise öğrenimini Adana Erkek Lisesinde tamamlamıştır. 2018 yılında Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Bölümünden mezun olmuştur. 2019 yılında Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliğinde Yüksek Lisans eğitimine başlamıştır. Şuan Ahs Andolu Hidrolik firmasında Kilit Hesaplar Yöneticisi olarak çalışmaktadır.

