T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANİSA-GÖRDES YÖRESİ KLİNOPTİLOLİTİNİN BENZİNLİ MOTORLARDA KULLANIMI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

DOKTORA TEZİ

Ahmet KESKİN

Enstitü Anabilim Dalı	**:**	**MAKİNA EĞİTİMİ**
Tez Danışmanı	**:**	**Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOLİP**

Eylül 2005

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MANİSA-GÖRDES YÖRESİ KLİNOPTİLOLİTİNİN BENZİNLİ MOTORLARDA KATALİZÖR OLARAK KULLANIMI ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

DOKTORA TEZİ

Ahmet KESKİN

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNA EĞİTİMİ

Bu tez 05 / 09 /2005 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet ÇEVİK	**Prof. Dr. Hakan KALELİ**	**Doç. Dr. H. Serdar YÜCESU**
Jüri Başkanı	**Üye**	**Üye**
Doç. Dr. Murat TEKER		**Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOLİP**
Üye		**Üye**

TEŞEKKÜR

Tezin hazırlanması aşamasında bana her türlü desteği veren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Ahmet KOLİP`e ve tezin hazırlanmasındaki her aşamasında görüşlerini benimle paylaşan ikinci danışmanım Sayın Prof. Dr. İsmail EKMEKÇİ ve Sayın Doç. Dr. Murat TEKER`e teşekkür ederim. Laboratuvar çalışmalarımda yardımını esirgemeyen Sayın Yrd. Doç. Dr. Hüseyin KARACA'ya ve motor deneylerinin yapılmasında büyük emeği geçen Sayın Yrd. Doç. Dr. Bahattin ÇELİK ve Öğr.Gör. Selami SAĞIROĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Tezin yazımı aşamasında bana zaman ayıran ve yardımını esirgemeyen Necat GÜNEY'e de teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında devamlı desteğini gördüğüm aileme, arkadaşlarıma ve tezin hazırlanmasında her türlü katkısı bulunan herkese teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR..... ii
İÇİNDEKİLER..... iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... viii
ŞEKİLLER LİSTESİ..... x
TABLOLAR LİSTESİ..... xii
ÖZET..... xiv
SUMMARY..... xv

BÖLÜM 1.
GİRİŞ..... 1

BÖLÜM 2.
LİTERATÜR ARAŞTIRMASI…….. 6
2.1. Literatür Özetleri…… 6

BÖLÜM 3.
BUJİ ATEŞLEMELİ MOTORLARDA EMİSYONLAR VE ETKİLERİ…..... 18
3.1. Buji ile Ateşlemeli Motorlarda Emisyonlar……. 18
3.2. Kirletici Emisyonlar ve Oluşumu..... 19
3.2.1. HC emisyonları..... 19
3.2.2. CO emisyonları..... 20
3.2.3. NO_x emisyonları..... 21
3.2.4. Kurşun ve kurşun bileşiklerinin (Pb) oluşumu..... 23
3.2.5. Karbondioksit emisyonları……..….. 23
3.3. Kirleticiler İçin Ölçü Birimleri..... 25
3.4. Taşıt Kirletici Emisyonlarına Getirilen Sınırlamalar..... 25

3.4.1. Trafikteki taşıtların egzoz emisyonlarının periyodik kontrolü..... 26
3.4.2. Türkiye'de taşıtlardan kaynaklanan kirleticilere getirilen sınırlamalar…..... 26
3.5. Kirletici Emisyonlar İçin Alınan Önlemler..... 28
3.5.1 Yanma öncesi alınan önlemler..... 28
3.5.2 Yanma sırasında alınan önlemler..... 29
3.5.2 Yanma sonrasında alınan önlemler..... 30

BÖLÜM 4.
ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER……..…… 31
4.1. Zeolitlerin Yapısı 31
4.2. Temel Yapı Birimleri..... 32
4.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması..... 33
4.4. Doğal Zeolitlerin Oluşumları..... 34
4. 4.1.Klinoptilolitin yapısı ve özellikleri..... 36
4.5. Sentetik Zeolitler..... 39
4.6. Zeolitlerin Özellikleri..... 41
4.6.1. Moleküler eleme..... 41
4.6.2. Adsorpsiyon 42
4.6.3. İyon değiştirme 42
4.6.4. Katalizör Özelliği..... 43
4.7. Kullanım Alanları..... 43
4.7.1. Kirlilik kontrolü..... 44
4.7.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi..... 44
4.7.1.2. Atık suların temizlenmesi..... 44
4.7.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi..... 45
4.7.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi..... 45
4.7.1.5. Oksijen üretimi 45
4.7.1.6. Çöp depolama alanları..... 45
4.7.2. Enerji..... 46
4.7.2.1. Kömürden enerji eldesi..... 46

4.7.2.2. Doğal gazların saflaştırılması..... 46
4.7.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma..... 47
4.7.2.4. Petrol ürünleri üretimi..... 47
4.7.3. Tarım ve hayvancılık..... 47
4.7.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması..... 47
4.7.3.2. Tarımsal mücadele..... 48
4.7.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü..... 48
4.7.3.4. Besicilik..... 48
4.7.3.5. Organik atıkların muamelesi..... 48
4.7.3.6. Su kültürü..... 48
4.7.4. Madencilik ve metalurji..... 49
4.7.4.1. Maden yataklarının aranması..... 49
4.7.4.2. Metalurji..... 49
4.7.5. Diğer kullanım alanları 49
4.7.5.1. Kağıt endüstrisi..... 49
4.7.5.2. İnşaat sektörü..... 50
4.7.5.3. Sağlık sektörü..... 50
4.7.5.4. Deterjan sektörü..... 51
4.8. Dünyada Rezerv Durumu..... 51
4.9. Türkiye'de Zeolitlerin Durumu ve Rezervler..... 51
4.10. Üretim Yöntemi ve Teknolojisi..... 52

BÖLÜM 5.
KATALİTİK KONVERTÖRLER..... 54
5.1. Tanımı..... 54
5.2. Egzoz Katalitik Sistemleri..... 54
5.2.1. Oksidasyon katalitik konvertörler..... 55
5.2.2. Çift Yataklı katalitik konvertörler..... 55
5.2.3. Üç Yollu katalitik konvertörler..... 56
5.3. Altlık Sistemlerine Göre Katalitik Konvertörler..... 57
5.3.1. Seramik tek parçalı (monolitik) katalitik konvertörler……..... 57
5.3.2. Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörler..... 59
5.3.3. Metal tek parçalı (mini) konvertörler..... 59

5.4. Katalitik Konvertörlerin Çalışması..... 60
5.5. Zeolit Katalizörler ve Katalitik Mekanizmalar……. 62
5.5.1. Seçimsiz katalitik indirgeme…….. 63
5.5.2. Amonyak ve üre seçimli katalitik indirgeme…….. 64
5.5.3. Hidrokarbon seçimli katalitik indirgeme…… 66
5.5.4. Bozunma……. 67

BÖLÜM 6.
ZEOLİT ÜZERİNDE YAPILAN İŞLEMLER…….. 69
6.1. Zeolitin Özellikleri ve Kullanılan Materyalin Hazırlanması…….. 69
6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler…… 72
6.3. İyon Değiştirme İşlemi ……... 72
6.4. Yapılan Analizler…… 72
6.4.1 Kimyasal analiz…….. 73
6.4.2. X-ışını kırınımı…….. 73
6.4.3. BET yüzey alanı…… 75

BÖLÜM 7.
DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... 76
7.1. Deneylere İlişkin Özellikler..... 76
7.1.1 Deney yeri..... 76
7.1.2 Deney motorunun teknik özellikleri..... 77
7.2. Deneylerde Kullanılan Ölçüm Cihazları..... 79
7.2.1. Motor deney seti ve dinamometresi..... 79
7.2.2. Egzoz gaz analizörü..... 79
7.2.3. Yük hücresi (Load-cell)..... 80
7.2.4. Sulu manometre (U manometresi)…… 81
7.2.5. Yüksek sıcaklık termometresi……... 81
7.2.6. Zeolit katalizör…….. 82
7.4. Egzoz Emisyon Deneyleri……..... 83

BÖLÜM 8.
DENEY SONUÇLARI……..... 84
8.1.Egzoz Emisyon Ölçümleri……..... 84
8.1.1. Zeolit katalizörün karbonmonoksit emisyonuna etkisi…… 84
8.1.2. Zeolit katalizörün karbondioksit emisyonuna etkisi..... 86
8.1.3. Zeolit katalizörün hidrokarbon emisyonuna etkisi..... 88
8.1.4. Egzoz gaz sıcaklığı değişimi..... 88
8.2.5. Zeolit katalizör geri basıncı……. 91

BÖLÜM 9.
TARTIŞMA VE ÖNERİLER..... 92

KAYNAKLAR..... 94
EKLER..... 100
ÖZGEÇMİŞ..... 107

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	: Angstrom (10^{-10} m)
AB	: Avrupa Birliği
be(sfc)	: Özgül yakıt tüketimi (g/kWh)
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
^{o}C	: Santigrad derece
CNG	: Sıkıştırılmış doğal gaz
Cu-X	: Bakır iyonu değiştirilmiş X zeolit
Cu-ZSM-5	: Bakır iyonu değiştirilmiş ZSM-5 zeolit
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ECE	: Avrupa şehir içi çevrimi
EDXF	: Enerji ayırıcı x ışını florasanı
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
EUDC	: Avrupa otoyol çevrimi
Fe-X	: Demir iyonu değiştirilmiş X zeolit
FTP	: Federal Test Prosedürü
G.K.A.	: Gaz kelebeği açıklığı
HFK	: Hava fazlalık katsayısı
H/Y	: Hava/yakıt oranı
HC-SCR	: Hidrokarbon seçimli katalitik indirgeme
HP	: Beygir Gücü
I.R.	: İnfrared
LNG	: Sıvılaştırılmış doğal gaz
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
meq/g	: Miliekivalan/gram
M_e	: Motor momenti
MeAPO	: Metal alumino fosfatlar

MeAPSO : Metal alumino fosfo silikatlar

MMT : Metilsiklopendatiyel manganez trikarbonil

MTBE : Metil tersiyer bütil eter

N : Motor devri

NEDC : Avrupa yeni emisyon çevrimi

Ni-X : Nikel iyonu değiştirilmiş X zeolit

$Pb(C_2H_5)_4$: Kurşun tetraetil

P_e : Motor gücü

PM : Partikül madde

ppm : Milyonda

Pt-USY : Platin iyonu değiştirilmiş ultra stabil Y zeolit

Pt-ZSM-5 : Platin iyonu değiştirilmiş ZSM-5 zeolit

ROXN : Aktif karbon

SAPO : Silika-alumino fosfatlar

SCR : Seçimli katalitik indirgeme

SEM : Taramalı elektron mikroskobu

SV : Yüzey hızı (1/h)

TBA : Tersiyer bütil alkol

TEM : Transmisyon elektron mikroskobu

TSE : Türk Standardları Enstitüsü

TWC : Üç yollu katalitik konvertör

V-X : Vanadyum iyonu değiştirilmiş X zeolit

XRD : X ışını kırınımı

XRF : X ışını florasanı

λ : Hava fazlalık katsayısı

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Motorlu taşıttaki kirletici emisyon noktaları..... 18

Şekil 3.2. Benzinli motorda CO oluşumunun H/Y oranına göre değişimi..... 21

Şekil 4.1. SiO_4 ve AlO_4'den oluşan dörtyüzlü iskelet yapısı..... 32

Şekil 4.2. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri..... 33

Şekil 4.3.a) Zeolitlerin (Klinoptilolitin) en küçük yapı birimi olan TO_4 tetrahedrali..…..…… 38

b) Klinoptilolitin ikincil yapı birimi olan kompleks 4-4-1 halkası ve halkaların bağlanışı……..…….. 38

Şekil 4.4. Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görüntüsü 39

Şekil 4.5. a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi..... 42

b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması 42

Şekil 5.1. Egzoz katalitik sistemleri..... 56

Şekil 5.2. Lamda kapalı devre sistemde emisyonlar..... 57

Şekil 5.3. Üç yollu seramik esaslı katalitik konvertör..... 58

Şekil 5.4. Katalitik konvertörde seramik yüzeyin görüntüsü..... 59

Şekil 5.5. Küresel tanecikli katalitik konvertörün yapısı..... 60

Şekil 5.6. Tek parçalı metal bir konvertörün yapısı..... 60

Şekil 5.7. Katalitik konvertörde hava fazlalık katsayısını dönüşüm verimine etkisi……..... 61

Şekil 4.8. Katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi…. 62

Şekil 6.1. Numunenin x-ışını kırınım deseni…….. 71

Şekil 7.1. Deney yeri ve tesisatının genel görünümü..... 76

Şekil 7.2. Deney tesisatının şematik görünümü..... 77

Şekil 7.3. Deney motorunun görünüşü..... 78

Şekil 7.4. Deney motorunun performans eğrileri……... 78

Şekil 7.5. Dinamometre kontrol ünitesi..... 79

Şekil 7.6. Egzoz gaz analiz ölçüm cihazı..... 80
Şekil 7.7. Yük hücresi ve indikatörün görünümü……... 81
Şekil 7.8. Yüksek sıcaklık termometresi…… 82
Şekil 7.9. Zeolitlerin konulduğu kolon ve zeolitler…..……. 83
Şekil 8.1. Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak CO emisyonunun değişimi……..……..……. 86
Şekil 8.2. Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak CO emisyonunun değişimi……..……..……. 87
Şekil 8.3. Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak CO_2 emisyonunun değişimi……. 88
Şekil 8.4. Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak CO_2 emisyonunun değişimi……..……. 88
Şekil 8.5. Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak HC emisyonunun değişimi ……..…… 90
Şekil 8.6. Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak HC emisyonunun değişimi……..……..……. 90
Şekil 8.7. Motor boşta ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak egzoz sıcaklıklarının değişimi…….……. 91
Şekil 8.8. Motor boşta ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak zeolit katalizör geri basıncının değişimi……..…….. 92

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Gerçek motor üzerinde yapılan çalışma sonuçları..... 4

Tablo 1.2. HC-SCR ile yapılmış çalışmalarla ilgili bazı sonuçlar..... 5

Tablo 3.1. Faz 1, Faz 2 ve Faz 3 limit değerleri 28

Tablo 3.2. Faz 4 emisyon limitleri..... 28

Tablo 4.1. Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri ……. 34

Tablo 4.2. Zeolitlerin sınıflandırması..... 35

Tablo 5.1. Amonyak seçimli katalitik indirgemede muhtemel kısmi reaksiyonlar…….…… 65

Tablo 6.1. Numunenin kimyasal analiz sonucu (XRF)……...……. 70

Tablo 6.2. Numunelerin kimyasal analiz sonuçları……..……. 73

Tablo 6.3. Numunelerde Si/Al oranı değişimi…….……. 74

Tablo 6.4. Yüzey alanı ölçüm sonuçları……..…….. 75

Tablo 7.1. Deney motorunun teknik özellikleri..... 77

Tablo 7.2. Egzoz gaz analizörünün ölçüm sınırları ve hassasiyetleri..... 80

Tablo B.1. Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve değişen motor devrine göre motor performans değerleri……...…… 106

Tablo B.2. Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve değişen motor devrine göre zeolit katalizörsüz okunan emisyon değerleri……. 106

Tablo B.3. Deney motorundan motor boşta ve değişen motor devrine göre zeolit katalizörsüz okunan emisyon değerleri…….……. 107

Tablo B.4. Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve değişen motor devrine göre okunan zeolit katalizörlü emisyon değerleri…….. 107

Tablo B.5. Deney motorundan motor boşta ve değişen motor devrine göre okunan zeolit katalizörlü emisyon değerleri……..…….. 108

Tablo B.6. Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve motor boşta iken zeolit katalizör girişindeki egzoz gaz sıcaklıkları…….…….. 108

Tablo B.7. Motor boşta iken ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak katalizör girişi ve çıkışı arasındaki statik basınç farkı değişimi.. 109

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Doğal Zeolit, Klinoptilolit, Benzinli Motor, Katalizör, Egzoz Emisyonları.

Son yıllarda otomobillerde fakir karışımlı benzin motoru uygulamaları giderek artmaktadır. Fakir karışımlı benzin motoru yüksek hava/yakıt oranında yakıt ekonomisini iyileştirmektedir. Ancak fazla oksijenli egzoz gazlarından azotoksitleri indirgemek oldukça güçtür. Bu amaçla zeolit katalizörlerle ilgili çalışmalar artmıştır.

Bu çalışmada Türkiye'de oldukça fazla miktarda rezervi bulunan klinoptilolit türü doğal zeolit, iyon değiştirme özelliğinden faydalanılarak benzinli motorlarda kullanılmak üzere katalizör olarak hazırlanmıştır. Manisa-Gördes yöresinden temin edilen doğal zeolitin XRF cihazında kimyasal analizi yapılarak ve X ışınları difraksiyonu (XRD) çekilerek klinoptilolit türü zeolit olduğu belirlenmiştir.

Katalitik etki yapacak metal olarak bakır (Cu) seçilmiştir. Çeşitli kimyasal işlemler sonucunda 9245 ppm (yaklaşık olarak %0,93) bakır iyon değiştirme işlemi sonucunda zeolit üzerinde bırakılmıştır. Yapılan her kimyasal işlem sonunda zeolitlerin XRF kimyasal analizi yapılmış ve zeolitlerin katalitik etkisi üzerinde etkili olan Si/Al oranları hesaplanmıştır. Ayrıca zeolitin katalizörlerin önemli özelliklerinden olan BET yüzey alanı da ölçülerek benzinli motorlarda kullanım amaçlı ve egzoz emisyonlarında etkili olabilecek iyon değişimi yapılmış klinoptilolit türü zeolit katalizör hazırlanmıştır.

İyon değişimi yapılmış zeolit katalizör 182 cm^3 hacmindeki tek silindirli 4 zamanlı bir benzin motoru egzozunda denenmiştir. Bakır iyonu değişimi yapılmış zeolitler egzoz borusu üzerine konulan bir kolon içerisine yerleştirilmiştir. Karbomonoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve karbondioksit (CO_2) emisyonları zeolit katalizör olmadan ve zeolit katalizörlü olarak motor boşta iken ve motor tam yükte iken değişik devirlerde ölçülmüştür.

Karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonlarında zeolit katalizörlü çalışmada motorun boşta ve tam yükteki çalışmasında katalizörsüz çalışmaya göre düşüş gözlenmiştir. Karbondioksit emisyonlarında ise zeolit katalizörlü çalışmada katalizörsüz çalışmaya göre motorun boşta ve motor tam yükte iken artış olmuştur. Elde edilen deney sonuçlar grafikler ve tablolar şeklinde düzenlenerek verilmiştir.

Maksimum emisyon azalma değerleri motorun boşta çalışmasında elde edilmiştir. Karbonmonoksit emisyonundaki maksimum azalma 2300 d/d'da %39,5 ve hidrokarbon emisyonlarındaki maksimum azalma 1500 d/d'da %31,5 olarak elde edilmiştir.

AN INVESTIGATION ABOUT THE USE OF MANİSA-GÖRDES CLINOPTILOLITE AS A CATALYST IN THE GASOLINE ENGINES

SUMMARY

Key words**:** Natural Zeolite, Clinoptilolite, Gasoline Engine, Catalyst, Exhaust Emissions.

Practical aplication of lean burn gasoline engines for passenger cars has been increasing in recent years. The lean burn gasoline engine is operated under high air/fuel (A/F) ratio to improve fuel economy. However reduction of NO_x from the exhaust under oxygen rich condition is very difficult to achieve. For this purpose, the studies on zeolite catalysts are increasing.

In this study, natural zeolite of clinoptilolite type, which Turkey has considerable reserves, prepared for use as a catalyst in gasoline engines due to its, ion exchangeability. Natural zeolite obtained from Manisa-Gördes area were chemically analysed in XRF (X-Ray Fleuresant) and XRD (X-Ray Difraction) analysis proved that it is of clinoptilolite type.

Copper (Cu) were selected as catalyst metal. As a result of various chemical treatments, 9245 ppm (about 0.93%) copper were deposited on zeolite by ion exchange. After each chemical treatment, zeolites were chemically analysed by XRF and Si/Al rates effective on catalytical effect of zeolites were determined. BET surface area, an important feature of zeolite catalyst, was also measured. As a result, ion exchanged clinoptilolite type zeolite catalyst, which were aimed to be used at gasoline engines and can be effective in exhaust emissions, were prepared.

Ion-exchanged zeolite catalyst was tested at an engine that 4-stroke, one cylinder , air cooled, S.I.engine with displacement volume of 183 cc. Copper ion exchanged zeolites were placed at a cylindirical column that is inserted at exhaust pipe. Carbonmonoxide (CO), hydrocarbon (HC), and carbondioxide (CO_2) emissions were measured with zeolite catalyst and without zeolite catalyst and at unloaded engine and at fully loaded engine at different rpm (revolution per minute).

The emission results show that the presence of the zeolite catalyst shows lower hydrocarbon and carbonmonoxide and higher carbondioxides emissions for both unloaded engine and fully loaded engine. Experiment results have been given in graphics and tables. Maximum exhaust emission efficiencies were achieved at unloaded engine. Maximum carbonmonoxide conversion efficiency achieved was 39,5% at 2300 rpm at unloaded engine. Maximum hydrocarbon conversion efficiency achieved was 31,5% at 1500 rpm at unloaded engine operation.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Hava kirliliği toplumun yaşam seviyesinin yükselmesi sonucunda ortaya çıkan problemlerden birisidir. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak toplumun enerji ihtiyacı artmaktadır. Modern hayatla birlikte ortaya çıkan bu enerji ihtiyacı çevrenin daha çok kirlenmesinin ana kaynağıdır.

Dünyadaki enerji ihtiyacının %30'u hidrolik ve nükleer santrallerden sağlanmaktadır. Geriye kalan %70 enerji fosil yakıt adı verilen kömür, petrol, gaz veya bunların sentetik türevlerinin yakılmasıyla elde edilmektedir.

Hava kirliliği, çeşitli boyutlarda katı tanecik içeren ve istenmeyen kimyasal bileşimdeki gazın atmosfere salınması olarak tanımlanmaktadır [1].

Hava kirlenmesinin kaynakları; motorlu taşıtlar, konut ısıtmaları, termik santraller, çöplerin ve şehir atıklarının yakılması ve endüstriden gelen gazlardır. Bunların kirletme oranları kesin olarak bilinmemekle birlikte kirlenmenin %60-70'i motorlu taşıtlardan, %10-15'i termik santrallerden, %10-12'si konut ısıtmalarından ve %20 kadarı ise endüstriden gelmektedir. Ancak şartlara göre bu oran bir kaynak üzerinde yoğunlaşabilmektedir [2].

Hava kirliliğine neden olan gazlar ayrı ayrı ele alındığı zaman, motorlu taşıtların yeryüzündeki katkı oranları; %53 HC, %74 CO, %50 NO_x, %3,3 SO_x ve %2,3 partikül madde (PM) olarak belirlenmiştir.

Dünyada ve ülkemizde başta büyük kentler olmak üzere her geçen gün artan hava kirliliği sağlığımız ve hayatımız için büyük tehlike oluşturmaktadır [1].

Motorlu taşıtların kent içi yerleşim bölgelerindeki atmosfer kirliliğinde önemli bir payı bulunmaktadır. Bu ise emisyon kontrol teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hale getirmiştir. Motorlu taşıtların egzoz gazları başlıca karbonoksitleri (CO ve CO_2), azotoksitler (NO_x), hidrokarbonlar (HC), kükürtoksitler (SO_x), partiküller ve isten oluşmaktadır. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonlar belirtilen değerlere yeterli ölçüde düşürülemediği için egzoz sonrası emisyon iyileştirme sistemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur.

Benzinli motorlardan kaynaklanan karbonmonoksit, hidrokarbon ve azotoksit gibi kirleticiler için yaygın olarak katalitik konvertörlerden yararlanılmaktadır. Soy metaller başlıca motorlu taşıt kirleticileri olan karbonmonoksit, hidrokarbon ve azotoksitlerin eş zamanlı kontrolunda yaygın olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan katalitik konvertör tipi olan soy metal katalizör içeren üç yollu katalitik konvertörlerin karakteristik özelliği hava fazlalık katsayısı (HFK) 1 iken üç ana kirletici olan azotoksit, karbonmonoksit ve yanmamış hidrokarbonların eş zamanlı olarak yüksek oranda dönüştürülebilmesidir.

Yakıt ekonomisi için Otto çevrimli motorların fakir yanma bölgesinde kullanımı arzu edilir. Günümüzde geliştirilmiş fakir karışımlı benzin motorlarının yakıt ekonomisi üç yollu katalitik konvertörlü benzin motorlarına göre %15'e kadar iyileştirilebilmektedir. Hatta bu oran direkt püskürtmeli benzin motorlarında daha büyüktür. Fakir karışımlarda üç yollu katalitik konvertör kullanımında NO_x dönüşümü önemli ölçüde düşmektedir.

Yüksek ve hızla artan fiyatlarının yanında stokiyometrik hava/yakıt oranına yakın çok dar bir bölgede etkili olmaları, üç yollu katalitik konvertörlerin handikaplarındandır [3]. Üç yollu katalitik konvertörlerin bu olumsuz yönlerini ortadan kaldırabilmek için egzoz emisyonlarının azaltılmasında etkili olabilecek iyon değişimi yapılmış klinoptilolit türü zeolit katalizör olarak hazırlanmıştır.

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementler içeren sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilmektedir. Zeolitler kristal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle

sanayinin önde gelen hammaddeleri arasında yer almaktadır. İyon değişimi yapabilme, adsorpsiyon özelliği ve düzenli kanal yapılarına sahip olmaları nedeniyle moleküler elek olarak kullanılabilirlikleri, silis içerikleri, hafiflikleri ve gözenekli yapısı zeolitlere aranan hammadde özelliğini kazandırmış ve katalitik proseslerde kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmada Türkiye'de oldukça fazla miktarda rezervi bulunan klinoptilolit türü doğal zeolit, iyon değiştirme özelliğinden faydalanılarak benzinli motorlarda kullanılmak üzere katalizör olarak hazırlanmıştır. Manisa-Gördes yöresinden temin edilen doğal zeolitin XRF cihazında kimyasal analizi yapılarak ve X ışınları difraksiyonu (XRD) çekilerek klinoptilolit türü zeolit olduğu belirlenmiştir.

Katalitik etki yapacak metal olarak bakır (Cu) seçilmiştir. Çeşitli kimyasal işlemler sonucunda 9245 ppm (yaklaşık olarak %0,93) bakır iyon değiştirme işlemi sonucunda zeolit üzerinde bırakılmıştır. Yapılan her kimyasal işlem sonunda zeolitlerin XRF kimyasal analizi yapılmış ve zeolitlerin katalitik etkisi üzerinde etkili olan Si/Al oranları hesaplanmıştır. Ayrıca zeolitin katalizörlerin önemli özelliklerinden olan BET yüzey alanı da ölçülmüştür. Sonuç olarak benzinli motorlarda kullanım amaçlı iyon değişimi yapılmış klinoptilolit türü zeolit katalizör hazırlanmıştır.

Motor egzoz gazlarındaki NO_x'in katalitik olarak ayrışması genel olarak; (1) seçici olmayan indirgeme, (2) seçici indirgeme ve (3) bozunma şeklinde sınıflandırılır. Buji ile ateşlemeli motorlardaki emisyonların azaltılmasında kullanılan 3 yollu katalitik konvertörler "seçici olmayan indirgemeye" bir örnektir: Esasen fazla oksijen içermeyen egzoz gazında NO_x'ler seçimsiz olarak HC'lar, CO ve/veya H tarafından indirgenir yani başlıca kirleticilerin eş zamanlı olarak ayrıştırılması başarılır. Fakir kullanımda oluşan NO_x'in indirgenmesi oksijenden ziyade NO_x'lerle tepkimeye girmeyi tercih eden HC'lar seçici indirgeme maddesi olarak kullanılarak başarılabilir. Bu işlem NO_x'lerin "HC seçimli katalitik indirgenmesi"(HC-SCR) olarak adlandırılır. NO_x'lerin oksijen ve azot olarak bozunması 900 ^oC'nin altındaki sıcaklıklarda olmaktadır [4].

Zeolitin fakir karışımlı benzin motorlarında katalizör olarak kullanımıyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda bakır, platin, kobalt, paladyum, demir, gümüş, nikel, rodyum, manganez, vanadyum gibi çeşitli metallerle iyon değişimi yapılmıştır. Bir kısım çalışmalar laboratuvar şartlarında sentetik veya model gaz ile yapılmıştır. Bir kısmı ise gerçek motor üzerinde yapılmış olup bu çalışmalar da sabit motor veya FTP test çevriminde gerçekleştirilmiştir. Gerçek motor üzerinde yapılan çalışmalara ait bazı sonuçlar Tablo 1.1.'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Gerçek motor üzerinde yapılan çalışma sonuçları

Kullanılan zeolit türü	Katalizör tipi	Maksimum NO_x dönüşüm oranı , %	Referans numarası
Cu-X	pelet	H/Y= 14.87 SV=30000 1/h T= 275 °C 60 H/Y= 16.96 SV=45000 1/h T= 300 °C 38	[5]
a)Cu-X b)Üre katılmış c)Amonyum karbonat bırakılmış d)Amonyum sülfat bırakılmış	pelet pelet pelet pelet	a- HFK=1.06 SV=20000 1/h T=325-350 °C 45 b- HFK= 1.06 SV=20000 1/h T=325-350 °C 68 c- HFK= 1.06 SV=20000 1/h T=325-350 °C 60 d- HFK= 1.06 SV=20000 1/h T=350-400 °C 57	[6]
Fe-X	pelet	H/Y =13.47 SV= 22500 1/h 55.8 H/Y =13.47 SV= 22500 1/h 57.4	[7]
Cu-ZSM-5	Monolit Cu-ZSM-5 ile kaplanmış	HFK =1.2 SV= 15000 1/h T= 400 °C iki katalizör paralel düzenlenmiş 45	[8]
Cu-X Ni-X V-X	pelet	62.2 59.7 56.1	[3]
Cu- ZSM-5	Monolit Cu-ZSM-5 ile kaplanmış	Taşıt testi (FTP 18 test çevrimi) Ortalama H/Y =21.1 T=120 °C 30 Ortalama H/Y =21.4 T=250 °C 30	[9]

Bu çalışmalarda çoğunlukla ZSM-5, Mordenit, Y-zeolit ve X-zeolit türleri üzerinde çalışılmıştır. Zeolitler ya altlık üzerine kaplanmış ya da pelet biçiminde kullanılmıştır. Çalışmalarda NO_x ve CO dönüşüm oranları hava/yakıt oranı, egzoz gaz sıcaklığı ve yüzey hızına bağlı olarak incelenmiştir.

Laboratuvar şartlarındaki çalışmalar zeolitin seçimli katalitik redüksiyonda kullanımı üzerine yoğunlaşmış ve seçimli madde olarak genellikle HC ve üre kullanılmıştır.

Ayrıca bozunma ile ilgili çalışmalarda vardır. HC seçimli yapılan çalışmalara ait bazı sonuçlar Tablo 1.2.'de verilmiştir [10-12].

Tablo 1.2 HC-SCR ile yapılmış çalışmalarla ilgili bazı sonuçlar

Kullanılan zeolit türü	Maksimum NO_x dönüşüm oranı , %	Referans numarası
Pt-ZSM-5	C_3H_6= 1500 ppm NO=1000 ppm SV=12000 1/h T=225 ^oC 80	
Pt-USY	C_3H_6= 1500 ppm NO=1000 ppm SV=12000 1/h T=200 ^oC 95	[10]
CeO_2-H-ZSM-5	CH_4=1000 ppm NO=1000 ppm %2 O_2 SV=10000 1/h T=550-600 ^oC 65	[11]
Cu-ZSM-5	C_2H_4=1200 ppm %7O_2 NO=230 ppm SV= 35000 1/h T=425 ^oC 65	
	C_3H_6=800 ppm %7O_2 NO=230 ppm SV= 35000 1/h T=375 ^oC 32	[12]
	C_2H_4=800 ppm+ C_3H_6=267 ppm %7O_2 NO=230 ppm SV= 35000 1/h T=430 ^oC 40	

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1. Literatür Özetleri

Das R.K. ve arkadaşları X zeolit esaslı Na^+ iyonlarını Cu, Fe ve Ni metal iyonlarıyla değiştirerek elde ettikleri üç katalizörü buji ile ateşlemeli bir motor egzozunda geniş egzoz ve kullanım şartlarında test etmişlerdir. Hazırladıkları üç katalizörden Cu-X katalizörün herhangi bir katalizör sıcaklığında Ni-X ve Fe-X katalizörlerine göre biraz daha iyi NO_x ve CO dönüşüm performansı sergilediğini belirtmişlerdir. Ayrıca pelet X zeolitlerin geniş lamda aralığında önemli NO_x dönüşümü sağladığını ve lamdadaki artışla birlikte düşüşte az miktarda azalma olduğunu belirtmişlerdir. Katalizörden kaynaklanan motordaki güç kaybı ise 52500 1/h'lik yüzey hızında sadece %0,216 olarak bulmuşlardır. 30 saatlik çalışma süresi boyunca katalizörlerde önemli herhangi bir bozunmaya rastlanmadığını belirtmişlerdir. Katalizör dönüşüm verimlerinin daha yüksek yüzey hızlarında sıcaklığa daha az bağımlı olduğunu belirtmişlerdir. Katalizörlerde maksimum NO_x dönüşümünün 250-325 ^oC ve maksimum CO dönüşümünün ise 275-350 ^oC sıcaklıkları arasında elde edildiğini belirtmişlerdir [13].

Bhattacharyya S. ve Das R.K. X zeolit esaslı Na^+ iyonlarını Cu, Ni ve Cu-Ni iyonlarıyla değiştirerek geliştirdikleri üç katalizörü sabit bir benzin motoru egzozunda geniş motor ve egzoz şartları altında NO_x'in katalitik olarak azaltılması potansiyelini araştırmışlardır. Katalizörlerin NO_x indirgeme performansları sıralamasını Cu-X katalizör, Cu-Ni katalizör ve Ni katalizör olarak bulmuşlardır. Cu-X katalizörin maksimum dönüşüm verimi 31000 1/h yüzey hızı değerinde %59,2 , Cu-Ni-X ve Ni-X katalizörlerin maksimum dönüşüm verimleri ise 22000 1/h yüzey hızında sırasıyla %60,4 ve %56 olarak belirlemişledir. Soy metallerin aksine X zeolit katalizörlerin NO_x azaltma kabiliyetleri artan H/Y oranına rağmen daha düşük bir oranda düşüş gösterdiğini belirtmişlerdir. Cu-X katalizörde maksimum dönüşüm

verimlerini 250-325 ^{o}C sıcaklıkları arasında elde ederlerken Cu-Ni-X ve Ni-X katalizörlerde biraz daha yüksek sıcaklıklar olan 275-350 ^{o}C sıcaklıkları arasında elde etmişlerdir. 30 saatlik çalışma sonunda katalizör verimlerinde hissedilir bir düşme görmemişlerdir [14].

Bhattacharyya S. ve Das R.K., bir başka çalışmalarında X zeolit esaslı Na^{+} iyonlarıyla Cu iyonlarının değiştirildiği katalizör geliştirmişler ve buji ile ateşlemeli bir motorun egzozunda NO_x dönüşüm verimini geniş H/Y oranı aralıklarında (14,6-16,4) incelemişler ve önemli miktarda verim elde etmişlerdir. Buna ek olarak katalizör performansını belirlemek ve deneysel sonuçları tastik etmek amacıyla bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Matematiksel model ile deney sonuçlarının birbirine uyduğunu belirtmişlerdir. Deney sonuçları ile matematiksel modelle tahmin edilen değerler arasında %5'ten daha az sapma olduğunu gözlemlemişlerdir [5].

Nag P. ve arkadaşları Cu iyonu değiştirilmiş X zeolite üre katılmasının NO_x dönüşüm verimine etkisini incelemişlerdir. Geniş lamda değerlerinde fakir yanma şartlarında maksimum %62 NO_x dönüşüm verimi elde etmişlerdir. Yüzey hızındaki değişiklerin de dönüşüm verimi üzerinde etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Egzozdaki suyun sebep olduğu bozunmayı en aza indirebilmek için Cu iyonu değiştirilmiş X zeolit üzerine amoyum sülfat ve amonyum karbonat kaplamışlar ve NO_x dönüşüm verimine etkisini incelemişlerdir. Amonyum tuzlarının kaplanmasından çok üre katılması durumunda daha yüksek sıcaklıklarda zararlı kirletici olan amonyum kayması gözlemişlerdir.
Ayrıca bu çalışmadan çıkardıkları sonuçlar şu şekildedir:
- Cu-X zeolite amonyum tuzlarının katılması maksimum aktivite sıcaklıkları olan 350-400 ^{o}C sıcaklıkları arasında NO_x dönüşüm veriminde önemli iyileşmeler sağlamıştır.
- Üre katılan katalizör amonyum tuzu yüklenmiş katalizörlere göre daha çok aktivite göstermiştir.
- Üre katılması durumunda soy metal esaslı katalizörlere göre çok geniş lamda aralığında (λ=0,77 den 1,18'e kadar) aktivitesini önemli ölçüde korumuştur.
- Artan yüzey hızlarında katalitik aktivite düşmesine rağmen daha yüksek yüzey hızları olan 25000-35000 1/h yüzey hızları aralığında verim sabit kalmıştır.

- Yüksek sıcaklıklarda amonyak emisyonları üre içeren katalizörlerle karşılaştırıldığında amonyum tuzu katılan katalizörlerde daha düşüktür.
-Amonyum tuzları Cu^{+2}'nin indirgenmesini ve kararlılığını kolaylaştırmıştır [6].

Das R.K. ve arkadaşları Fe iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör geliştirmişler ve buji ile ateşlemeli motor egzozunda geniş H/Y oranı, yüzey hızı ve katalizör sıcaklığı değerlerinde test etmişlerdir. Maksimum NO_x dönüşüm verimini %55,8 ve maksimum CO dönüşüm verimini ise %57,4 olarak bulmuşlar ve katalizörlerin bu yüksek performanslarını geniş sıcaklık aralıklarında koruduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca Fe-X katalizörün performansını tahmin etmek için bir matematiksel model geliştirmişlerdir. Deney sonuçları ile matematiksel modelle tahmin edilen sonuçlar arasında NO_x dönüşüm verimi için %6 ve CO dönüşüm verimi için %5'lik bir sapma olduğunu görmüşlerdir [7].

Das R.K. ve arkadaşları yaptıkları diğer bir çalışmada Na^+ iyonlarıyla değiştirilmiş Cu, Ni ve V metal iyonlarıyla geliştirilmiş X zeolit esaslı üç katalizörü sabit buji ile ateşlemeli bir motor egzozunda NO_x ve CO kontrolunda kullanımını incelemişlerdir. Herhangi bir sıcaklıkta Ni-X ve V-X katalizörlerle karşılaştırıldığında Cu-X katalizörün NO_x ve CO indirgeme performansında daha iyi olduğunu görmüşlerdir. Maksimum NO_x dönüşüm verimleri Cu-X katalizörde %62,2, Ni-X katalizörde %59,7 ve V-X katalizörde %56,1 olarak elde etmişlerdir. Pelet X zeolit katalizörler NO_x dönüşüm verimindeki yüksek performanslarını geniş bir lamda aralığı boyunca sürdürmüşlerdir. 31000 1/h yüzey hızı değerinde CO dönüşüm verimlerini ise; Cu-X katalizörde %63,4, Ni-X katalizörde %58 ve V-X katalizörde ise %55 olarak elde etmişlerdir. Yüzey hızına bağlı olarak en iyi NO_x ve CO dönüşüm verimleri 275-375 ^oC sıcaklıkları arasında elde edilmiş olup bu sıcaklık değerleri Cu-X katalizör için biraz düşük bulmuşlardır. Belli lamda değerine kadar Cu-X katalizör NO_x ve CO dönüşümünde diğer iki katalizörden daha iyidir. Ni-X katalizör $\lambda>1,11$ ve V-X $\lambda>1,14$ değerlerinde Cu-X katalizörden daha iyi NO_x dönüşüm verimi vermiştir. CO dönüşüm veriminde ise $\lambda<1,17$ değerleri için Ni-X katalizörden ve $\lambda<1,22$ değerleri için ise V-X katalizörden daha iyi dönüşüm verimi elde etmişlerdir [3].

Martens J.A. ve arkadaşları moleküler elek sayesinde düşük HC aktivitesi ve küçük gözenekleriyle birlikte ferrierit ve şabazit zeolit gözeneklerinde platin serpiştirerek NO oksidasyon katalizörü hazırlamışlardır. Bu küçük gözenekli platinli zeolit kristallerini geniş gözenekli gümüş mordenit zeolit kristalleriyle fiziksel olarak karıştırmışlar ve yanmamış HC'larla birlikte fakir yanmalı motor egzozuna benzetilen oktan ve izo-oktandan oluşan sentetik gaz karışımında NO'nun seçimli katalitik indirgenmesinde denemişlerdir. Bu fiziksel zeolit karışımlarının HC verimi ve N_2 oluşumunda sinerjik bir etkisini gözlemişlerdir. Küçük kinetik çaplarla birlikte NO, NO_2 ve O_2'nin yayıldığı küçük gözenekli zeolitin gözeneklerinde, küçük pencere aralıkları HC'nun reaksiyonu ve difüzyonunu ortadan kaldırırken, NO'nun platin tarafından etkili bir şekilde NO_2'ye oksidasyonunun hızlı olduğunu belirtmişlerdir. Geniş gözenekli gümüş kaplı zeolit, küçük gözenekli zeolitte şekillenmiş NO_2 ve HC arasındaki reaksiyonu katalize etmiştir. Katalitik fonksiyonlar ve gözenek boyutlarının permütasyonuyla birlikte moleküler eleğin önemini deneylerde göstermişlerdir.

Platin ferrierit ile gümüş mordenit ve platin şabazit ile gümüş mordenitin mekanik karışımları fakir yanmalı egzoz gazının tipik oksijen ve su konsantrasyonlarının varlığında oktan ve izo-oktanla birlikte NO'nun katalitik indirgenmesinde N_2 oluşumunda sinerjik bir etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Sinerjizmden 200-400 ^oC sıcaklıkları arasında söz edilebilir. Sinerjizm küçük gözenekli platinli zeolitte NO_2'nin oksidasyonunda NO'nun seçiciliğiyle ve geniş gözenekli gümüşlü zeolitte N_2'nin indirgenmesinde NO_2'nin seçiciliği ile açıklanabileceğini belirtmişlerdir [15].

König A.ve arkadaşları oksijen içeren egzoz gazında azotoksit dönüşümüyle ilgili bir proje gerçekleştirmişlerdir. Otomobiller için Avrupa test çevriminde maksimum %25 NO_x azalması, kamyon motorları için ise yaklaşık %40'lık bir azalma sağladıklarını belirtmişlerdir. Projede yapılanlar şu şekilde özetlenebilir:

- Laboratuvar şartlarında net oksidasyon şartlarında HC'larla birlikte azotoksitlerin dönüştürülmesiyle ilgili çalışmalar yapılmıştır.
- Deneysel çalışmalar çoğunlukla yeni katalizörler üzerine yoğunlaşmış ve seçilen birkaç örnek de laboratuvarda veya motor test düzeneğinde yaşlandırılmıştır.

- Elde edilen sonuçlar gerekli emisyon değerlerinin sağlanmasında yardımcı olunabileceğini göstermiştir.
- Yüksek aktiviteye sahip soy metal katalizörle düşük egzoz sıcaklıkları için Avrupa test çevriminde maksimum %25 NO_x dönüşümü sağlanmıştır. Ancak N_2O ve NO_2 gibi istenmeyen ürünlerin oluşumunun bu tür katalizörlerin gelişmesi için aşılması gereken ek bir kriter olduğunu belirtmişlerdir.
- Yüksek ve düşük sıcaklık katalizör kombinasyonuyla Avrupa test çevriminde kamyon motorunda yaklaşık %40, fakir yanmalı buji ile ateşlemeli motorlarda %20-25 dönüşüm elde etmişlerdir [16].

Okado O. ve arkadaşları doğal gaz yakıtlı fakir yanmalı motorlarda NO_x katalitik indirgeme işlemi için metal iyonu değiştirilmiş zeolit katalizörlerde propan tarafından azotoksitlerin seçimli katalitik indirgenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Cu-ZSM-5 ve Co-ZSM-5 katalizörlerde karşılaştırmalı çalışma yapılmış ve su buharı varlığında C_3H_8'in seçimli katalitik indirgenmesinde Co esaslı katalizörün üstün olduğu gözlenmiştir. Gaz motoru egzozunu simüle eden gazla katalizörlerin dayanıklılık testleri yapılmış, Co-Mordenit ve Co-ZSM-5'in birkaç yüz saatlik kullanımda aktivitelerini kaybetmelerine rağmen, SO_x varlığında bile Co-Betanın 5000 saatlik kullanım sonunda bile aktivitesini yeterince gösterdiğini belirtmişlerdir [17].

Lütkemeyer G. ve arkadaşları farklı tiplerde NO_x indirgeme katalizörleriyle ilgili çalışma yapmışlardır. Farklı de-NO_x katalizörler için sıcaklık aralıklarını incelemişlerdir. Zeolit katalizörlerin değerli metallerle birlikte katalizör olarak daha iyi bir verime sahip olduklarını belirtmişlerdir. Buna ek olarak zeolit katalizörün maksimum verimi fakir yanmalı motor kullanımına uygun olan 350-450 ^oC sıcaklık aralığında elde etmişlerdir. C_1/NO_x oranının katalizör verimine etkisini incelemişler ve yüksek C_1/NO_x oranlarında daha iyi verim elde edildiğini belirtmişlerdir. C_1/NO_x oranının H/Y oranıyla veya ateşleme gecikmesiyle elde edilmesi arasında fark yoktur. Ek yakıt tüketimine yol açtığı için benzin enjeksiyonu tavsiye edilmemekte ve yüksek seviyede ham emisyon kaldığı için verimin daha kötü olduğu belirtilmektedir. HC türleri ateşleme zamanının değişiminden etkilenmez. Aromatik bileşiklerin iyi bir NO_x indirgeme potansiyeline sahip olduğunu görmüşlerdir. Yük

artışından kaçınmak için rejenerasyon sırasında ateşlemenin rötara alınması gerektiğini, bunun ise ek yakıt tüketimine yol açacağını belirtmişlerdir [18].

Held W. ve arkadaşları fakir yanmalı benzin motoru ve dizel motorlarında NO_x indirgeme potansiyellerini tartışmışlar ve birkaç farklı ihtimal tanımlamışlardır. Zeolit katalizörlerle ilgili çalışmışlarda ve fakir yanmalı buji ile ateşlemeli motorlarda egzoz gazındaki hidrokarbonların indirgeme maddesi olarak kullanıldığını belirtmişlerdir. Sabit motor şartlarında λ=1,2 iken NO_x dönüşüm oranı yaklaşık %45 olarak başarılmıştır. Dizel motorlarında ise umut verici değişiklik, indirgeme maddesi olarak üre kullanılan seçici katalitik indirgeme teknolojisidir. Değişmeyen problem, düşük yüzey hızı ve katalizörün dar sıcaklık penceresidir. Reaksiyon ürünlerinin üretimi ve dizel egzoz gazlarındaki diğer bileşenlerle ürenin ikincil reaksiyonlarının hala açık olmadığını belirtmişlerdir [19].

Yokomichi Y. ve arkadaşları metal yüklü zeolitlerin bir kokatyon, zeolit destek yapısı ve hazırlama şartları gibi bileşen etkilerinin direkt NO_x bozunmasının katalitik aktivitesini deneysel metot kullanarak incelemişlerdir. Kokatyon etkisiyle ilgili olarak teorik hesaplamalar bir yoğunluk fonksiyonel metot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel sonuçlar test edilen ZSM-5, ZSM-11, SAPO-5, Y ve Mordenit tipi zeolitlerin içerisinde en iyi destek olarak ZSM-5 görülmüştür. Reaksiyon gazındaki H_2O veya O_2 sebebiyle bozunmadan katalizörün korunmasında Cu iyon değişimi yapılmış ZSM-5 zeolite Ca veya Ni kokatyon ilavesinin etkili olduğunu deneysel olarak ta bulmuşlardır. Cu/ZSM-5 üzerindeki Ca veya Ni kokatyon ilavesiyle ilgili teorik hesaplamalar H_2O'nun ortamda olmasıyla katalizör üzerinde NO adsorpsiyonunun devam etmesi ve NO'nun bozunmasıyla ortaya çıkan oksijenin desorpsiyonunun kolaylaştırılmasıyla bu kokatyonların eklenmesinin katalitik aktiviteyi artırdığını göstermiştir. Bu hesaplama sonuçları deneysel sonuçlarla desteklenmiştir. Bakırın benzer miktarıyla yüklenmiş katalizörlerde Ca veya Mg gibi kokatyon ilavesi NO_x'in direkt bozunması için katalitik aktiviteyi iyileştirdiği görülmüştür. Pd gibi bazı metallerin ise katalitik aktiviteyi artırmadığı görülmüştür. Cu/ZSM-5'e Ni veya Ca gibi kokatyonların ilavesi reaksiyon gazındaki H_2O veya O_2 tarafından sebep olunan bozunmayı önleyeceğini göstermiştir. Kokatyon yüklü Cu/ZSM-5 modelden oksijen desorpsiyon enerjisinin teorik

hesaplanması NO'nun bozunmasından ortaya çıkan oksijenin desorpsiyonunun kolaylaştırılmasıyla Ca veya Ni gibi kokatyon ilavesinin katalitik aktiviteyi artırdığını belirtmişlerdir [20].

Heimrich J.M. ve arkadaşları oksijence zengin egzozda NO_x indirgenmesi için Bakır iyonu değiştirerek zeolit bazlı bir katalizör hazırlamışlardır. Zeolit altlık üzerinde bakırın varlığını doğrulamak için EDXF (Energy Dispersive X-Ray Fluorescence= Enerji Ayırıcı X-ışını floresanı) ve SEM (Scanning Electron Microscope=Taramalı Elektron Mikroskop) analizleri yapılmıştır. Zeolitler bal peteği ve köpük şeklindeki altlıklara uygulanmış ve motor egzoz gazı kullanılarak katalitik NO_x indirgeme verimi değerlendirilmiştir. Hazırlanan Cu iyonu değiştirilmiş zeolit katalizör egzoz hidrokarbonlarının indirgeme maddesi olarak kullanıldığı 7 dakikalık periyotta %95'lik NO_x azalması gözlenmiştir. Aynı şartlarda %50'lik verim 20 dakika boyunca devam etmiştir. Egzoza etilen ilavesiyle yapılan deneylerde uzun sürede ve devamlı olarak %52'lik NO_x azalması gözlenmiştir. ZSM-5, mordenit ve Y tipi zeolitlerin deneysel olarak karşılaştırması yapılmıştır. Cu-ZSM-5 kullanımı uzun süreli aktivite için önerilirken Cu-Mordenit bazlı katalizör başlangıçta yüksek NO_x düşümü sağlamıştır. Cu-ZSM-5 katalizörlerde sıcaklığa hassasiyetin çok olduğu görülmüştür. Zeolit tarafından adsorplanan egzoz gazındaki HC'ların NO_x'in indirgenmesinde indirgeme maddesi olarak kullanılabileceğini belirtmişlerdir [21].

Monroe R.D. ve arkadaşları hazırladıkları Cu-ZSM-5 katalizörü hem laboratuvarda hem de fakir yanmalı bir benzin motorunda test etmişlerdir. Laboratuvar testleri NO_x indirgenmesinde egzoz bileşenlerindeki HC türlerinin etkisi olduğunu göstermiştir. NO_x dönüşümünün oksijen tarafından engellendiğini belirtmişlerdir. Bu katalizörlerin NO_x dönüşümü SO_2'den HC ve CO dönüşümlerinden daha az etkilenmiştir. Bu katalizörler çok daha düşük termal dayanım ve tipik üç yollu katalizörlerden daha hafif yaşlandırma şartları altında aktivitelerinin çoğunu kaybetmişlerdir. Yeni Cu-ZSM-5 katalizör H/Y oranı 20-22 arasında iken yapılan taşıt testlerinde ortalama %30-40 arasında NOx dönüşümü gerçekleştirmiştir. Fakir NO_x katalizörün dayanımının geliştirilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Laboratuvar şartlarında 800 ^oC'de 4 saat yaşlandırmada ciddi katalizör bozunmaları görülmüştür. Cu-ZSM-5 katalizörün taşıt testlerinde ortalama %50-70 arasında HC dönüşüm verimi elde

edilmiştir. Cu-ZSM-5 katalizörin taşıt testleri sırasında ilave CO oluşumu gözlenmiştir. Taşıt testlerinde NO_x dönüşümü katalizörün ısınmasına bağlı olarak %5-80 arasında değişiklik göstermiştir. Bu değişimin çoğunlukla debiye bağlı olduğu da belirtilmiştir. Debiyle birlikte oksijen konsantrasyonunun da etkisi vardır çünkü her ikisi de birbiriyle ilişkilidir. Laboratuvar şartlarında yeni bir Cu-ZSM-5 katalizörde maksimum NO_x dönüşümü yaklaşık 500 ^oC sıcaklık ve %4'ün üzerindeki oksijen seviyelerinde elde etmişlerdir. Debi arttıkça ve HC konsantrasyonu azaldıkça dönüşüm veriminin düştüğünü belirtmişlerdir [9].

Garcia-Cortes J.M. ve arkadaşları oksijen fazlalığında NO_x'in C_3H_6 ile seçimli katalitik indirgenmesi için farklı yapıda destekler olan γ-Al_2O_3, ZSM-5, USY, ROXN (aktif karbon) kullanarak platin esaslı katalizörler hazırlamışlardır. Farklı destek ve katalizörler karakterizasyonu için 77 K'de azot adsorpsiyonu, pH ölçümleri, propenin sıcaklığa bağlı desorpsiyonu ve H_2 kemisorpsiyonu kullanılmıştır. Bu katalizörlerin performansları deNO_x aktivitesi, HC adsorpsiyonu, düşük sıcaklıklarda yanma ve N_2'nin seçiciliği yönlerinden karşılaştırılmıştır. Bütün katalizörler için maksimum NO_x dönüşümleri 200-250 ^oC sıcaklıkları arasında elde edilmiştir. Aktivite sıralaması ise; Pt-USY> Pt/ROXN ~ Pt-ZSM-5>> Pt/Al_2O_3 şeklindedir. 300 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda diğer katalizörlerde güçlü bir bozunma olurken sadece Pt/ROXN desteğin tüketimi sebebiyle yüksek aktiviteyi korumaktadır. Bütün katalitik sistemlerde aynı sıcaklıklarda (~160 ^oC) propen yanmaya başlar. Tam HC yanması desteğin asitliğiyle doğrudan ilgilidir, böylece maksimum NOx dönüşümünün sıcaklığı belirlenir. Destek HC aktivasyonu boyunca reaksiyon mekanizmasında önemli rol oynamıştır. Bütün katalizörlerde N_2O oluşumu gözlenmiştir. N_2 seçiciliği %15-30 arasında olmak üzere şöyle sıralanmaktadır: Pt/ROXN > Pt-USY ~ Pt/Al_2O_3 > Pt-ZSM-5. Katalitik sistemlerin, zamana bağlı akış deneyleri boyunca izotermal şartlar altında kararlı bir kullanım sergilediğini belirtmişlerdir [10].

Ito E. ve arkadaşları direkt paslanmaz çelik metal destek ve sonrasında cerium iyonlarıyla iyon değişimi yapılmış ZSM-5 ve mordeniti NO indirgeme katalizörü olarak uygulamışlardır. Bu destekli cerium katalizörler, desteksiz cerium iyonu değiştirilmiş mordenitle frekans çevrimleriyle göstermek için karşılaştırılabilir

bulunmuştur. Bu malzemelerin termal kararlılığı bir kalsinasyon aktivite test çevrimiyle denenmiş ve Ce-ZSM-5, Ce-Mordenitten daha kararlı bulunmuştur. Bu bir destek üzerinde direkt zeolitin büyümesi yaklaşımının hareketli kaynakların NO_x emisyonu kontrolu için bir metal monolitin üzerine zeolitin verimli bir şekilde uygulanabilmesinin yeni bir imkan olarak sunulabileceğini belirtmişlerdir [22].

Kim M.H. ve arkadaşları bakır iyonu değiştirilmiş doğal zeolitin NO'nun NH_3 ve C_3H_6 tarafından indirgenmesiyle ilgili katalitik performanslarını incelemişlerdir. Doğal zeolit Youngil-Kore'den temin edilmiştir. Zeolitin türünün belirlenmesi için zeolitin yapısı incelenmiş ve NO'nun ayrışabilmesi için katalitik bir malzeme olarak kullanımı incelenmiştir. Zeolitin element analizi ve elektron prob mikroanalizi tipik bir alüminosilikattan ibaret olduğunu göstermiştir. Temel olarak mordenit tipi zeolit içermesine rağmen zeolit içerisinde safsızlık olarak kuvars ve feldspara ek olarak höylandit te içermektedir. Bu sonuç XRD (X ışını kırınımı) ve DSC (Diferansiyel taramalı kalorimetre) analizleriyle doğrulanmıştır. Seçici katalitik indirgeme teknolojisiyle NO'nun indirgenmesinde yüksek performansı için zeolitin bir katalitik malzeme olarak kullanımında doğal zeolitin asit davranışının esas olduğunu belirtmişlerdir. Bakır iyonu değiştirilmiş doğal zeolit katalizör NO'nun NH_3'le indirgenmesine ek olarak HC'larla indirgenmesi de NO indirgeme aktivitesinde rekabet edebilecek bir durum sergilemektedir. Bu da sabit ve hareketli kaynaklardan kaynaklanan NO_x'in NH_3 ve HC'lar yoluyla ayrıştırılmasının umut verici katalitik bir sistem olduğunu göstermektedir. Doğal zeolitin asit davranışı daha yüksek deNO_x performansı elde etmek için esastır. Bakır iyonu değiştirilmiş doğal zeolitin NO'nun NH_3 ve HC'ların seçimli indirgenmesi için yüksek aktiviteye sahip olduğunu belirtmişlerdir [23].

Srinivasan N. Ve arkadaşları geçiş metali-zeolit egzoz katalizörlerinin yapay sinir ağlarıyla modellenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada yapay sinir ağları tekniğiyle katalizör sentezleme değişkenleri ve egzoz dönüşüm sonuçları arasındaki bağıntıları incelemişlerdir. Optimum katalizör kompozisyonu ve kullanım şartları için egzoz dönüşümü belirlenmiştir. Cu-ZSM-5 katalizörle NO_x dönüşümünde kompozisyon ve kullanım parametrelerinin etkileri bulunmuştur. Optimum dönüşüm oranı Si/Al atom oranı 30-35 aralığında Cu-ZSM-5'de bakır

yükünün zeolit ağırlığının %1,1-1,2'si ve kullanım sıcaklığı 377-402 ^{o}C aralığında iken tahmin edilmiştir. Üç yollu katalizör için teşvik edici olan nadir toprak metallerin (Ce, Cs ve La) egzoz dönüşümünde önemli bir etkiye sahip olmadığını görmüşlerdir. Cu-ZSM-5 katalizörde Co kokatyon olarak kullanıldığında dönüşüm en az %10 arttığını belirtmişlerdir [24].

Perez-Ramirez J. ve arkadaşları oksijen fazlalığında hidrokarbonlarla birlikte NO_x'in seçimli katalitik indirgenmesi için Pt-USY'yi (platin iyonu değiştirilmiş ultra-stabil Y zeolit) katalizör olarak kullanmışlardır. Katalizör iyon değiştirme yoluyla hazırlanmış XRD, TEM, CO kemisorpsiyonu ve 87 K'de Ar adsorpsiyonu ile de karakterize edilmiştir. HC-SCR prosesi boyunca 25 saatlik akış sonunda aktif fazın sinterleşmesi açık olmamakla birlikte, platin tanecik boyut dağılımı 2-20 nm aralığında bulunmuştur. Genel olarak desteğin gözeneklerine daha küçükleri yerleşmişken zeolit yüzeyinin dışında daha geniş metal kümeleri (>15 nm) yerleşmiştir.

Pt-USY 5 kPa O_2'de reduktant olarak propenle deNO_x reaksiyonunda (motor NO_x dönüşümü 202 ^{o}C'de %90) hem de kararlı kullanım akış süresince mükemmel bir aktivite göstermiştir. DeNO_x aktivitesinde yüksek yüzey hızlarında (100.000 1/h'a kadar) önemli düşüş gözlenmemiştir. DeNO_x aktivitesini besleme akışında SO_2 ve H_2O'nun olması önemli derecede etkilememiştir. Pt-USY fakir yanma şartlarında ZSM-5, Al_2O_3 veya SiO_2 destekli diğer Pt katalizörlerden daha iyi performans sergilediğini belirtmişlerdir. Diğer büyük ürün olan N_2O'da N_2'nin seçiciliği diğer platin esaslı katalizörlerle benzer (yaklaşık %30) olduğunu belirtmişlerdir.

Pt-USY (ağırlıkça %1 Pt) karakterize edilmiş ve fakir yanma şartlarında simüle edilmiş fazla oksijen varlığında C_3H_6 (propen) ile NO_x'in seçiçi katalitik indirgenmesi test edilmiştir. Katalizör yüksek yüzey alanı (700 m^2/g) ve geniş gözenek hacmi (0,45 cm^3/g) ve gözenek çapına (0,74 nm) sahiptir. Geniş (bimodal) platin tanecik ölçü dağılımı (2-20 nm) belirlenmiştir. HC-SCR prosesi süresince Pt parçacıklarında sinterleşme gözlememişlerdir. DeNO_x reaksiyonunda desteğin önemli rolü olduğu belirtilmiştir. Maksimum NO_x dönüşümünün olduğu sıcaklıkta propen dönüşümünün %100'e ulaşması her iki prosesin birbiriyle ilişkili olduğunu

göstermiştir. N_2O oluşumu diğer platin esaslı katalizörlerde olduğu gibi Pt-USY katalizörlerinde de sakıncalı bir durum olduğu belirtilmiştir. Yüksek oksijen içeriği fakir yanma şartlarında mükemmel performans gösteren Pt-USY katalizörün NO_x dönüşümünü etkilememektedir. Propen propandan daha iyi bir indirgeyicidir, bunun doymamış HC'ların aktivasyonunun Pt katalizör üzerinde daha elverişli olmasıyla ilgili olabileceğini belirtmişlerdir. Pt-USY'nin deneylerdeki akış süresince H_2O ve SO_2 olması halinde bile kararlı bir performans sergilediğini belirtmişlerdir [25].

Obuchi A. ve arkadaşları NO_x'in HC'larla seçimli indirgenmesi için Pt/SiO_2 ve H-ZSM-5 tabakasıyla birleştirilmiş veya Al_2O_3 altlık (wash-coat) üzerinde Pt/SiO_2 tabakasından oluşan çift katmanlı katalizörlerin performansını incelemişlerdir. Sentetik gaz şartlarında çift katmanlı katalizörler, ikinci tabakası olmayan Pt/SiO_2'den daha iyi aktivite göstermiştir. Üst tabaka olarak H-ZSM-5'in performansı Al_2O_3'den daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. Dizel egzoz gaz şartlarındaki uygulamada Pt/SiO_2'nin H-ZSM-5 ile bileşiminde tek tabakalı Pt-ZSM-5'den üstün olduğu görülmüştür. Ayrıca çift katmanlı katalizörlerin reaksiyon şemaları ve performansı etkileyen faktörleri incelemişlerdir [26].

Cho K.B., tipik fakir yanmalı motor egzozu olan yüksek fakir şartlarda hidrokarbonlar tarafından NO'nun indirgenmesinde bir Cu-ZSM-5 katalizörde sabit-sürekli durum aktivitesini yüzey hızı 12000-35000 1/h aralığında bir sabit yatak laboratuvar reaktörü kullanarak araştırmıştır. NO'nun indirgenmesinde seçici indirgeyici olarak etilen ve propilenin tek tek ve birlikte etkilerini, kinetik davranışlarını karakterize etmek için farklı yüzey hızlarında karşılaştırmıştır. Sonuçların etilenin üstün seçiciliğinden dolayı daha etkili bir indirgeyici olduğunu gösterdiğini belirtmiştir. Her iki hidrokarbon ve NO'nun etkili çalışmaya başlama (light-off) karakteristiklerinin NO'nun seçici indirgenmesinde katalizör performansının belirlenmesinde çok önemli olduğunu göstermiştir. Detaylı veri analizlerinin iki hidrokarbon arasında zıt bir kinetik etkileşim olduğunu gösterdiğini belirtmiştir.

NO dönüşümü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak bir maksimum değere ulaşmaktadır. NO dönüşümünün maksimum değere ulaştığı sıcaklıklar HC dönüşümünün tam

olduğu sıcaklıklara karşılık gelmektedir. HC ve NO dönüşümlerinin etkili çalışmaya başlama (light-off) sıcaklıklarının birbirine yakın olmasının NO'nun seçici indirgenmesi için faydalı olduğunu belirtmiştir [12].

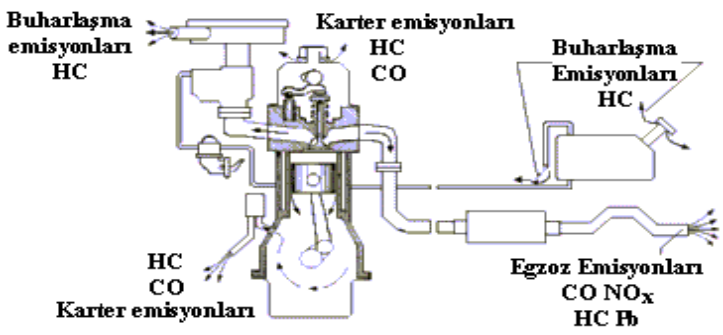
BÖLÜM 3. BUJİ ATEŞLEMELİ MOTORLARDA EMİSYONLAR VE ETKİLERİ

3.1. Buji ile Ateşlemeli Motorlarda Emisyonlar

Hava kirliliğinin önemli nedenlerinden biri olan motorlu taşıtların egzoz emisyonları; ağırlıklı olarak, azotoksitler (NO_x), karbonmonoksit (CO) ve yanmamış hidrokarbonları (HC) içermektedir (Şekil 3.1). Ayrıca sera etkisi yapan CO_2 gazı da motorlu taşıt egzoz emisyonları içerisinde yer almaktadır.

İçten yanmalı motorlar tarafından üretilen hava kirliliği yakıtın yanması ve buharlaşması sonucu ortaya çıkar. Bu kirletici emisyonlar insan sağlığı, hayvanlar ve çevre açısından zararlı ve tehlikeli etkilere sahiptir [27].

Atmosferdeki kirletici emisyonlardan CO'nun %93, HC'nin %57'si, NO_x'in %39'u ve SO_2'(Dizel) nin %1'i motorlu taşıt kaynaklıdır [28]. Taşıtlar yasal olarak tespit edilmiş emisyon seviyeleri içinde çalışmakla zorunlu tutulmuşlardır. Bu zorunluluk, düşük emisyonlar ile yakıt ekonomisi arasında bir uyuşmanın sağlanabilmesi içindir. Farklı motorlar arasında CO, NO_x ve HC emisyonları ateşleme zamanı, yük, hız ve belirli H/Y oranı gibi parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir.



Şekil 3.1. Motorlu taşıttaki kirletici emisyon noktaları [29]

3.2. Kirletici Emisyonlar ve Oluşumu

Bu kısımda benzin motorlu taşıtlardan kaynaklanan başlıca kirletici ve emisyonlardan hidrokarbon, karbonmonoksit, azotoksit, kurşun ve karbondioksitin oluşumu ve etkilerinden kısaca bahsedilecektir.

3.2.1. HC emisyonları

Hidrokarbonlar, yakıtların eksik yanması veya tutuşamaması sonucu meydana gelirler ve yaklaşık olarak motora giren yakıt miktarının %1-1,5'ini oluştururlar. Yanma odasını çevreleyen dar boşlukların sıkıştırma esnasında yakıt-hava karışımı ile dolması, yakıtın yağ tabakaları içinde absorbsiyonu, kalıntıların yağ filmi etkisi göstermesi, silindir içinde sıvı yakıt kalması ve supap yatak boşluklarında karışım sızması şeklindeki nedenler en önemli HC kaynaklarıdır.

Yanma odası içinde bulunan çok küçük hacimli bölgelere, hava ve atık gazlar girebilmekte iken bu küçük hacimler içinde alevin ilerlemesi mümkün olmadığı için, bu boşlukların yanmamış HC oluşumuna önemli katkısı vardır [30].

Değişken çalışma şartlarında H/Y oranı, egzoz gazlarının tekrar çevrime gönderilme miktarı, ateşleme zamanlaması gibi faktörler tam olarak kontrol edilemediklerinden, yanma kalitesi düşer ve yakıtın bir kısmı hiç yanmayabilir veya kısmen yanabilir. Bu gibi durumlarda HC emisyonları otomobilden dışarı atılan yanmamış gazlardır ve;

1. Supap bindirmesi esnasındaki gaz kaçakları,
2. Silindir iç cidarları üzerinde kalan yanmamış gazın egzoz çevrimi esnasında dışarı atılması,
3. Kötü yanma sonrasında yanmamış gazların mevcudiyeti,
4. Tüm alev cephesinin yanma odasının duvarlarına ulaşmasından önce alevin sönmesi,
5. Yetersiz yanma zamanı veya hava-yakıt karışımının çok zengin veya çok fakir olması durumunda tamamlanamayan yanmanın oluşturduğu yanmamış gazlar vb. sebeplerden kaynaklanır.

6. Ayrıca karışım zenginleştikçe tam yanmanın gerçekleşebilmesi için yeterli oksijen bulunamadığından HC emisyonları artacaktır. Karışım fakirleştikçe ise belirli noktadan sonra düşük alev yayılma hızından dolayı yakıtın tamamı yanamadan dışarı atılacak ve böylelikle de yine HC emisyonları artacaktır [30].

3.2.2. CO emisyonları

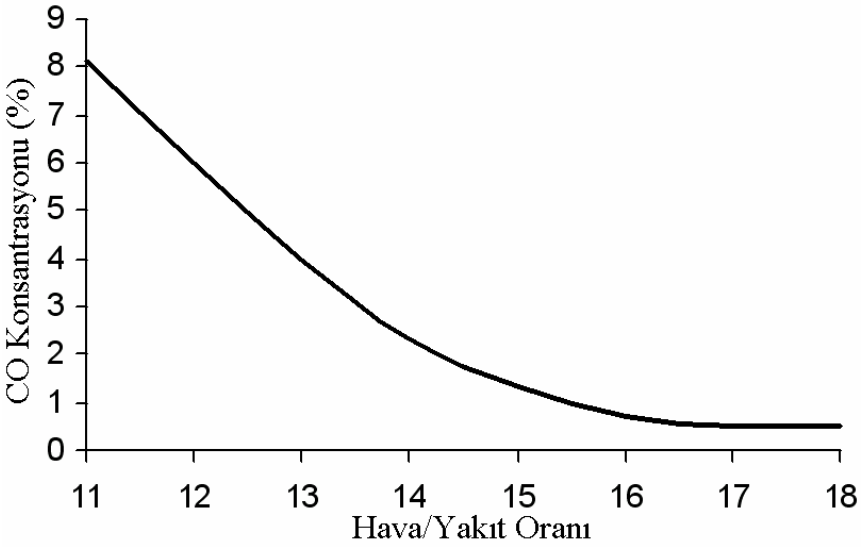
Kokusuz ve renksiz bir gaz olan CO çok zehirlidir. Bu gazın kandaki oksijeni taşıma görevine sahip olan hemoglobine bağlanma yeteneği oksijene oranla yaklaşık 200 kat daha fazladır. Bu nedenle CO ortamında bulunan bir kişinin solunum yoluyla aldığı CO, kandaki normal hemoglobini bozar, vücut hücrelerinin oksijen alma yeteneğini önemli ölçüde azaltarak zehirlenmeye ve boğulmaya neden olur. Yani CO solunması, akciğerlerden vücut dokularına oksijen taşınmasını azaltmaktadır [31].

Yanma odası içinde yeterli oksijen bulunmaması nedeniyle yakıtın tam yanamaması sonucunda CO gazı oluşmaktadır.

Teorik olarak, H/Y oranının ihtiyacı olan miktardan daha fazla oksijen var ise CO üretimi olmamalıdır. Ancak gerçekte, bu durumda bile CO üretimi olmaktadır. Bunun üç nedeni vardır:

1. CO gazı bir sonraki oksidasyon ile CO_2 gazına dönüşür ($2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$) ancak bu reaksiyon diğerleri ile karşılaştırılınca biraz daha yavaş gerçekleşir ve geriye kalan tüm CO gazı CO_2 gazına dönüştürülemez. Bu sebepten dolayı, H/Y karışımı çok fakir olsa bile CO üretimi olur.
2. Yakıtın yanma odası içinde doğal olarak homojen dağılamaması nedeniyle H/Y karışımı da eşit olmayan bir yanmaya maruz kalır.
3. Silindir iç cidarları üzerinde sıcaklığın daha az olması soğutmaya neden olur. Yani bir başka deyişle, yanmanın gerçekleşebilmesi için sıcaklık çok düşüktür, dolayısıyla alev silindirin bu bölgelerine ulaşamaz [32].

Egzoz gazı içindeki CO konsantrasyonu (hacimsel oran) genellikle H/Y oranı tarafından tespit edilir ve prensip olarak H/Y oranındaki değişmelere göre CO'nun hacimsel oranında değişiklik olacaktır. Bir benzinli motorun egzoz gazları içinde bulunan CO konsantrasyonunun H/Y oranının artması karışımın fakirleşmesi ile birlikte CO emisyonunun nasıl düştüğü Şekil 3.2'de görülmektedir. Bu grafikte görüldüğü gibi, egzoz gazları içindeki CO konsantrasyonunun azaltılmasının en iyi yolu, H/Y oranını mümkün olan en uygun değere ayarlamaktır [32].



Şekil 3.2 Benzinli motorda CO oluşumunun H/Y oranına göre değişimi

3.2.3. NO_x emisyonları

NO_x, değişik miktarlarda azot ve oksijen içeren fazlaca reaktif bir gazdır. H/Y karışımı içindeki NO_x, yanma odası sıcaklığı yaklaşık 1800 °C'ye yükseldiğinde azot (N_2) ve oksijen (O_2) nin birleşmesiyle oluşur. Eğer sıcaklık 1800 °C'nin üstüne yükselmez ise, N_2 ve O_2, NO gazını meydana getirmeden egzoz sisteminden dışarı atılır. Azot ve oksijen gazlarının değişik moleküllerinin birleşmesi ile NO, NO_2, N_2O, N_2O_3 vb. gibi çeşitli gazlar ortaya çıkar ki bunların hepsine birden "Azot oksitler" denir ve NO_x olarak ifade edilir [33]. NO_2 renksiz ve kokusuz olmasına

rağmen genel bir kirleticidir ve NO_2 partikülleri havada sık sık kırmızımsı kahverengi bir tabaka olarak kent alanlarının üzerinde görülebilir. Buji ile ateşlemeli motorlarda NO_2/NO oranı ihmal edilebilecek düzeydedir. Benzin göz ardı edilebilecek seviyede azot içerdiğinden, NO oluşumunun asıl kaynağı atmosferik (moleküler) azot (N_2)'dir.

NO'nun atmosferik azotu parçalamasından

$$N_2+O \longrightarrow NO+N \quad (3.a)$$
$$N+O_2 \longrightarrow NO+O \quad (3.b)$$
$$N+OH \longrightarrow NO+H \quad (3.c)$$

şeklinde denge reaksiyonları sonucu meydana geldiği varsayılmaktadır [34]. Egzoz gazları içindeki NO_x gazlarının % 95'i NO (azotoksit)'tir.

$$N_2+O_2 \xrightarrow{(ISI)} 2NO \quad (3.d)$$

NO atmosferdeki oksijen ile birleşerek NO_2 meydana getirir.

$$2NO+O_2 \xrightarrow{(ISI)} 2NO_2 \quad (3.e)$$

NO_x emisyonlarını azaltmak için; hem yanma odası içindeki sıcaklığın 1800 °C'ye ulaşmasını önlemek ve yüksek sıcaklıklara ulaşılan süreleri kısa tutmak, hem de oksijen konsantrasyonunu düşürmek gerekmektedir. H/Y oranının stokiyometrik orandan daha zengin olmasıyla NO_x konsantrasyonunun düşmesinin nedeni oksijen miktarının azalması, oldukça fakir karışımlarda düşmesinin nedeni ise yanmanın yavaş olması ve maksimum sıcaklığın düşük olmasıdır. Ateşleme zamanına avans veya rötar verilmesi, yanma odası içinde oluşan maksimum sıcaklığı değiştirdiğinden NO_x konsantrasyonu da değişir. Teorik H/Y oranı için NO_x konsantrasyonu ateşleme zamanına avans verdikçe yüksek yanma sıcaklığına bağlı olarak önemli derecede artmaya başlar [35].

Yanma esnasında alev cephesi silindir içerisinde ilerlerken NO'nun esas olarak alevin arkasında yüksek sıcaklıklı yanmış gaz bölgesinde meydana geldiği kabul edilmektedir. Yine genişleme kursu süresince yanmış gazlar soğurken, NO'nun ayrışma reaksiyonları sona erdiğinden, egzoz koşullarındaki denge durumunda olması gerekenden daha yüksek konsantrasyonda NO oluşumu söz konusudur.

3.2.4. Kurşun ve kurşun bileşiklerinin (Pb) oluşumu

Kurşun, benzine katılmaya başladığı 1923 yılından 1980'li yıllara kadar en önemli benzin katkısı olmuştur. Kurşun bileşikleri, normal ve süper benzinde vuruntuya karşı direnci sağlamak amacıyla çoğunlukla kurşun tetraetil [$Pb(C_2H_5)_4$] olarak katılırlar. Bu bileşikler doku, kan dolaşımı ve sinir sisteminde tahribat yapmaktadırlar. Kurşun emisyonlarının tehlikesinin farkına varılmasıyla birlikte 1970'ler ve 1980'lerde kademeli olarak kurşun bileşikleri kaldırılmaya başlanmıştır [36,37].

Benzine, yakıtın oktan sayısını artırmak amacıyla eklenen kurşun tetraetil [$Pb(C_2H_5)_4$] gibi katkı maddeleri, yanma ürünleri arasında kurşun bileşenlerinin de bulunmasına neden olmaktadır. Bu bileşikler gerek doğrudan gerekse bitkiler üzerinde birikerek buradan doğrudan (yol kenarlarında yetişen bitkisel besinler) veya dolaylı (yol kenarlarında otlayan hayvanların eti ve sütü) olarak tüketilen besinler yolu ile insan vücuduna geçmektedir. Kurşun, zamanla birikerek vücudu etkileyen çok kuvvetli zehirli bir maddedir. Metabolizma ve beyin üzerinde olumsuz etkileri mevcuttur [31].

3.2.5 Karbondioksit emisyonları

Onyedinci yüzyılın başlarında keşfedilen karbondioksit, renksiz bir gazdır. Atmosferde %0,03 (on binde üç) oranında bulunmaktadır. Temel olarak, karbon içeren maddelerin (kömür, petrol, doğal gaz vb.) yakılmasıyla, fermantasyonla, hayvan ve bitkilerin solumalarıyla üretilmektedir.

Günümüzde bilim adamları, 1860'tan bu yana görülen yaklaşık 0,7 ^{o}C'lik küresel ısınmanın %60'lık bölümünden karbondioksitin sorumlu olduğu kanaatindedirler [38].

Karbondioksit (CO_2), doğrudan insan ve çevre sağlığı üzerinde zararlı etkilere sahip değildir. Ancak yanma sonucu atmosfere en çok salınan ve sera etkisi yapan gazdır. Taşıt motorunun egzozundan çıkan toplam yanma ürünleri içindeki karbondioksitin payı %18,1'dir [37].

Genel olarak karbon gazı adı verilen CO_2, doğada oldukça boldur ve klorofilli özümleme mekanizması aracılığıyla canlılar için önemli bir rol oynar. CO_2 gazı solunumu engeller ve çok kararlı bir gazdır. CO_2'nin sudaki çözeltileri hafifçe asitlidir. İki asitten ileri gelen tuzlar, genel olarak hidrokarbonat ya da asitli karbonatlardır (Örneğin Na_2CO_3). CO_2'ye amonyak etkisi, amonyum karbonatı verir. CO_2 atmosfer içindeki normal bileşiklerden olup planlı ve uygun yaşam için önemlidir. Tüm yaşam süresince organizmaların solunum esnasında ve fotosentez yoluyla yeşil alanlar tarafından üretilir. Normal atmosfer içerisindeki miktarı 300-380 ppm kadardır. CO_2 miktarının aşırı artışı, bitkilerin fotosentez olayını bozacağından yeşil alanların yok olmasına neden olur [39].

CO_2 bir tam yanma ürünüdür. Gerçekte havadaki oksijen ve hidrokarbonlar (yakıt) karışır ve tamamen yanar, böylece CO_2 oluşur. CO_2, CO ve O_2 gibi yüzde hacim olarak ölçülür. Eğer yakıt tamamen yanarsa, egzoz emisyonları HC ve CO gibi yanmamış ve kısmi yanmış yakıt içermez. Ek olarak eğer, havadaki oksijenin tamamı yanarsa o zaman oksijen diğer kimyasallarla birleşip ilave kirletici üretemez. Yanma veriminin artmasıyla daha fazla miktarda CO_2 yanma ürünü olarak elde edilir [40].

CO_2'ye bir kirletici gözüyle bakılmaz fakat motorlu taşıtlar ve fabrikalar gibi diğer kaynaklardan üretimi sera etkisini azaltmak için düşürülmelidir. Bu konuda bir hedef kullanılan toplam yakıt miktarını azaltmak olmalıdır. Motorlar H/Y oranını tam olarak kontrol etmeli hem de genel verimi artırıcı şekilde dizayn edilmelidir. Örneğin aynı motor performansını üretmek için daha az yakıt kullanmaktır. Bunun yanında az bir performans düşüşü kabul edilebilmeli hatta gereklidir. Bu kullanılan yakıt

miktarının azalmasını ve böylece toplam CO_2 emisyonunun azalmasına sebep olacaktır [41].

3.3. Kirleticiler İçin Ölçü Birimleri

Kirleticinin atmosfer, baca veya egzoz gazı içindeki miktarı kirleticinin cinsine göre, yüzde (%), milyonda (ppm) veya birim hacimdeki kütlesel miktar (mg/m^3) şeklinde tanımlanır. Ppm (parts per million) milyondaki kısım anlamına gelmektedir. Hacimsel halde 1 m^3 havadaki cm^3 olarak bileşen miktarını göstermektedir. Bir kirleticinin miktarı % veya ppm ile ifade edilebilir. İki ayrı birim kullanılmasının nedeni, ölçüm yapılan yerlerde kirletici konsantrasyonu arasında büyük farklar olabilir. Her koşul ve bileşen için aynı birim kullanılırsa, konsantrasyonlar kullanışsız olan (çok büyük veya çok küçük) sayılarla belirtilmek zorunda kalınır. Relantide çalışan bir benzin motoru için CO miktarı %2 olsun, bunu ppm olarak ifade edersek 20000 ppm olacaktır. Aynı şekilde atmosfer havasındaki CO'in konsantrasyonu 25 ppm ise ve bunu yüzde olarak ifade etmek istersek ölçümü %0,0025 gibi kullanışsız bir sayı ile belirtmek zorunda kalınacaktır. Bu nedenle konsantrasyon göreceli olarak yüksekse %, düşükse ppm kullanılır. Partiküller (katı ve sıvılar) ise genelde ağırlıksal olarak mg/m^3 olarak ifade edilir [37].

3.4. Taşıt Kirletici Emisyonlarına Getirilen Sınırlamalar

Taşıt egzoz emisyonlarının azaltılmasına yönelik ilk çalışma 1960 senesinde Los Angeles şehrinin de bulunduğu Kaliforniya eyaletinde başlamıştır. 1961 yılında taşıt motorlarında, yağın bulunduğu karter ile silindir altında bulunan içinde biriken yakıt ve yağ buharının atmosfere atılmayıp (karter havalandırması) tekrar emme kanalına gönderilmesiyle ilgili çalışmalar başlamış (pozitif karter havalandırması) ve 1963 yılında Kaliforniya eyaletinde trafiğe yeni çıkacak bütün taşıtlara uygulanması zorunlu hale getirilmiştir. 1966 yılında ikinci basamak önlem olarak motorlu taşıtların egzozlarından çıkan CO ve HC emisyonlarına sınır değerler belirlenmiş ve trafiğe yeni çıkacak taşıtların bu sınır değerlerin altında olmaları zorunlu tutulmuştur. Bu uygulama 1968 yılına kadar sürdürülmüştür. Taşıt üreticileri bu sınır değerleri sağlamak amacıyla hava fazlalık katsayısını HFK=1-1,05 değerleri arasında

ayarlayarak CO ve HC emisyonlarını düşürmüşlerdir. Ancak daha sonraları şehir atmosferinde yapılan ölçümler NO_x ve O_3 (ozon) emisyonlarında anormal artış olduğunu göstermiştir. HFK'nın 1-1,05 arasında olması silindir içi sıcaklıkları yükseltmiş ve NO_x emisyonunu artırmıştır. Ayrıca NO_x ve HC'nun güneş ışığı etkisiyle (fotokimyasal) O_3 oluşturması da artış göstermiştir. Bu nedenle ABD'de 1970 ve 71 senelerinde çıkarılan kanunla taşıt emisyonunda HC, CO ve NO_x üçlüsünün bir arada kontrolü öngörülmüştür [37].

3.4.1. Trafikteki taşıtların egzoz emisyonunun periyodik kontrolü

Trafikte kullanılan taşıtlara, bir yıl süreli geçerli olmak üzere çevre emisyon pulu verilmektedir. Çevre Bakanlığının kontrol ve denetimi altında illerde valiliklerin sorumluluğunda emisyon ölçümünü yapabilecek yetkiye sahip TSE, meslek liseleri, makine mühendisleri odaları il temsilcilikleri, üniversiteler, tam teşekküllü yetkili servisler gibi kuruluşlarca taşıt boşta çalışır durumda emisyon cihaz ile yapılan ölçüm sonuçları önceden belirlenmiş değerler ile karşılaştırılarak bir yıl süreli geçerli olacak emisyon pulu verilmektedir.

Şu an uygulamada baz alınan değerler 01.10.1975 öncesi benzin motorlu taşıtlar için (2.11.1986 tarih ve 19269 sayılı Resmî Gazetede yayımlanan Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği ve TS 11365/Nisan 1994 standardı gereğince) 01.10.1975 öncesi üretilmiş taşıtlar için CO = %6, 01.10.1975 sonrası taşıtlar için CO = %4,5, 01.10.1985 yılı sonrası üretilen taşıtlar için CO = %3,5 ve tüm buji ile ateşlemeli taşıt motorları için HC sınır değerleri 50<HC<400 ppm arasında sınır değerleri belirlenmiştir [42].

3.4.2. Türkiye'de motorlu taşıtlardan kaynaklanan kirleticilere getirilen sınırlamalar

2.11.1986 tarihinde yayımlanan Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği, Türkiye'de her türlü faaliyet sonucu atmosfere yayılan emisyonları kontrol altında tutan, insanı ve çevresini hava alıcı ortamındaki kirlenmelerden doğacak tehlikelerden koruyacak düzenlemelerin tanımlandığı tek yönetmeliktir. Motorlu kara taşıtlarının egzoz gazındaki hava kirleticiler için emisyon sınır değerleri

TSE 4236'ya uygun olmalıdır. TSE standardı olmayan konularda ise standart hazırlanıp yürürlüğe konuluncaya kadar AB sınır değerleri uygulanmaktadır. Türkiye'de 1995 öncesi sadece binek araçlarda sadece TSE 4236 karşılığı olan, ECE R 15.04 regülasyonu uygulanmaktaydı. Bu regülasyon herhangi bir yanma sonrası önlem alınmasını gerektirmemektedir. 1995'ten itibaren motor silindir hacmine bağlı olarak kademeli bir şekilde Faz 1 veya EEC 91/441 direktifine uyulmaya başlanmıştır. Bu direktif üç yollu katalitik konvertör kullanımını ve buharlaşma ile ilgili depo buharı geri kazanım sisteminin kullanılmasını zorunlu kılmaktadır [43].

Motorlu taşıtlardan özellikle, otomobillerden kaynaklanan emisyonların azaltılması için Avrupa Ülkelerinde ciddi anlamda ilk uygulama Faz 1 veya EEC 91/441 direktifinin 1993 yılında uygulamaya konulması ile başlamıştır. Üç yollu katalitik konvertörün kullanımını zorunlu kılan bu uygulama ile egzoz gazlarındaki karbonmonoksit, hidrokarbon ve azotoksitleri %90 oranında azaltılmıştır. Ayrıca aktif karbon filtresi uygulaması başlatılmıştır. Faz 2 veya EEC 94/12 direktifi Avrupa'da 1996 yılında uygulamaya konulmuştur. Faz 1'e aynı çift yönlü katalitik konvertör ve aktif karbon filtresi olmasına rağmen motor kontrol ünitesinde yapılan elektronik değişikliklerde 3 yollu katalitik konvertörün daha kısa sürede devreye girmesi sağlanarak egzoz emisyonunda iyileşmeler sağlanmıştır. Faz 2 ile birlikte yeni bir binek araçtan yayılan kirleticilerin miktarı 1970'li yıllardaki standartlarla karşılaştırıldığında %90 azaldığı görülmüştür. Artan araç sayısı Avrupa'da yeni önlemlerin alınmasını Tablo 3.1'de olduğu gibi gündeme getirmiştir. Bu çerçevede Faz 3 veya AB Komisyonu 98/69/EC direktifi oluşturulmuş ve 2001 yılı itibari ile üretilen tüm araçlar bu norma göre teknolojik gelişmeler çerçevesinde üretilmeye başlanılmıştır.

Türkiye'de 2000 yılının başından itibaren üretilen tüm araçların Faz 1'e uygun olarak üretilmesi zorunlu olmuştur. 2001 yılının başından itibaren ise Faz 3 emisyon seviyesi tüm yeni araçlarda uygulanmaktadır. Böylece Türkiye Avrupa'nın uyduğu emisyon normlarından Faz 2 seviyesini atlayarak geçmiştir.

Tablo 3.1 Faz 1, Faz 2 ve Faz 3 limit değerleri [43]

Standart	**Test Çevrimi**	**CO g/km**	**HC+NO_X g/km**	**HC g/km**	**NO_X g/km**
Faz 1	ECE +EUDC	2.72	0.97	----------	----------
Faz 2	ECE+EUDC	2.20	0.50	----------	----------
Faz 3	NEDC	2.30	----------	0.3	0.15

Faz 3'e göre emisyon limit değerleri %50 azalacak olan Tablo 3.2'de belirlenmiş değerlerin geçerli olduğu Faz 4 emisyon limit değerleri 2005 yılından itibaren tüm binek araçlarda zorunlu hale gelecektir. Türkiye'de üretilen araçlar 2000 yılı itibari ile Faz 1'e göre üretime girilmiş, 2001 yılından itibaren ise gerek üretilen gerekse ithal edilen araçlar Faz 3 normunda trafiğe çıkacak şekilde düzenlenmiştir [21].

Tablo 3.2 Faz 4 emisyon limitleri [43]

Standart	**CO (g/km)**	**HC (g/km)**	**NO_x (g/km)**
Faz 4	1.0	0.1	0.08

3.5. Kirletici Emisyonlar İçin Alınan Önlemler

Hava kirletici emisyonların büyük bir bölümü yanma sonucu oluşmaktadır. Emisyonların kontrolünde çeşitli yöntemler mevcuttur. Bunlar;

3.5.1. Yanma öncesi alınan önlemler

Yakıt kalitesinin iyileştirilmesi, alternatif yakıt kullanımı gibi yöntemlerdir. İçten yanmalı motorlarda, kirletici emisyonları azaltmak amacıyla LPG, alkoller, CNG (sıkıştırılmış doğal gaz), LNG (sıvılaştırılmış doğal gaz), hidrojen gibi yakıtlar kullanılmaktadır [44].

Yakıt kalitesinin artırılması yakıt tüketimini azalttığı gibi egzozdan çıkan zararlı emisyonların miktarlarında da azalmalar meydana getirmektedir. Yakıt bileşiminde yapılacak değişiklikler ile egzoz gazlarındaki CO, NO_x ve HC'ların azaltılması amaçlanmaktadır.

Benzin yakıtında oktan sayısını yükseltmek için kullanılan kurşun bileşikleri katalitik konvertör teknolojisinin yaygınlaşması nedeniyle katkı maddesi olarak kullanılmaktan vazgeçilmeye başlanmıştır. Bu ise dolaylı olarak egzoz gazlarındaki kurşun emisyonunu ortadan kaldırmaktadır.

Kurşun bileşiklerinin benzin içerisinden çıkarılmasıyla oktan sayısını katalizatöre zarar vermeden arttırmak için içerisinde oksijen (O_2) bulunan hidrokarbon bileşiklerine ve diğer bazı katkı maddelerine yönelinmiştir. Bunlardan bazıları Etanol (C_2H_5OH), Metanol (CH_3OH), Tersiyer bütil alkol (TBA), (C_4H_9OH), Metil tersiyer bütil eter (MTBE), Metilsiklopentadiyel manganez trikarbonil (MMT) gibi sıralanabilir [37].

3.5.2. Yanma sırasında alınan önlemler

Çoğunlukla yapısal nitelikteki önlemlerdir. Benzin motorlarında motor tasarımına ilişkin çeşitli parametrelerin değişimi egzoz gazları içerisindeki HC, CO ve NO_x miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu parametreler: Yanma odası şekli, yanma odası yüzey/hacim oranı, sıkıştırma oranı, emme kanalının şekli, supap zamanlaması ve ateşleme sisteminin verimliliğidir .

Benzin motorları normal ayarları ile çalışırken bile yüksek oranlarda CO, HC ve NO_x yaymaktadır. Emisyon miktarını etkileyen en önemli etken hava fazlalık katsayısıdır. HFK ayrıca motorun performansını ve özgül yakıt tüketimini de etkilemektedir. Benzin motorlarında egzoz gazı emisyonları seviyesi büyük ölçüde motor ayarlarına bağlı olduğundan, en ufak bir ayar bozukluğu durumunda zaten zorlukla sağlanabilen emisyon sınırı dışına çıkılmaktadır [37].

H/Y oranı ve ateşleme avansının motorun çalışma şartlarına göre ayarlanmasıyla, güç, yakıt tüketimi ve emisyonlar olumlu yönde etkilenmektedir.

3.5.3. Yanma sonrasında alınan önlemler

Katalitik konvertörler, partikül filtreleri, termik reaktörler gibi art işlem yapan sistemlerdir [44].

BÖLÜM 4. ZEOLİT HAKKINDA GENEL BİLGİLER

4.1. Zeolitlerin Yapısı

Friedrich Cronstedt'ın 1756 yılında yaptığı denemede, kristal örnekleri açık bir test tüpünde ısıtıldığı zaman, yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesi gözlenmiştir. Bu yüzden bu kristal örneklerine Yunanca kaynayan taş anlamına gelen "zeolite" adı verilmiştir [45].

Zeolit, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır. Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorbsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir.

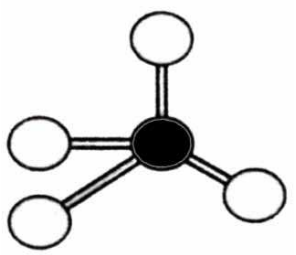
Zeolitler, kristal yapılı doğal alüminosilikat minerallerinin bir sınıfıdır. Genel yapısal formülleri,

$$M_2/n\ O.Al_2O_3.x\ SiO_2.\ y\ H_2O$$

şeklindedir. Burada: M; herhangi bir alkali (genellikle Na^+ veya K^+, nadiren de Li^+ olur) veya toprak alkali katyonu (genellikle Mg^{+2}, Ca^{+2}, Fe^{+2} nadiren de Ba^{+2}, Sr^{+2} olur), n; katyon değerliği, x; 2 ile 10 arasında bir sayı, y; 2 ile 7 arasında bir sayıdır. Zeolit türüne bağlı olarak ise y/x oranı 1 ile 5 arasında değişmektedir [46, 47].

Zeolitler bütün köşelerin birbirine bağlandığı $(SiO_4)^{-4}$ ve $(AlO_4)^{-5}$ ün iskeletinden oluşan üç boyutlu yapılara sahiptirler. Bu iskeletler genellikle çok açık olup, katyonlar ve su moleküllerinin bulunduğu boşluklar ve kanallar içerirler. SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerinin yapısında ortada oksijenden daha küçük olan Si^{+4} veya Al^{+3} iyonu yer alır (Şekil 4.1).

Oksijen, silisyum ve alüminyum iyonları sırasıyla -2, +4 ve +3 değerliklerine sahiptirler. Bu durumda silisyum iyonu etrafında bulunan oksijen iyonlarının sadece -1 değerliğini karşılayacağından her oksijen iyonu için -1 değerliği kalır ve bunlar başka bir silisyum iyonuyla birleşebilir. Böylece zeolit kanallı bir yapıya sahip olur. Bu boşluklar tek boyutta olabileceği gibi iki veya üç boyutta olabilir [46].



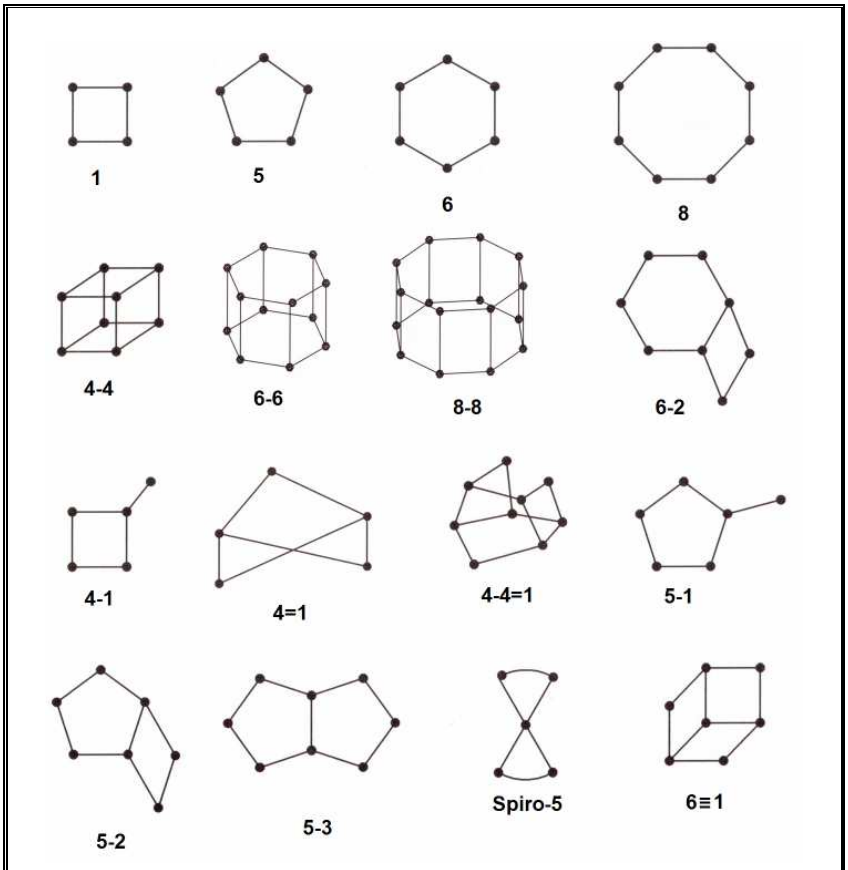
Şekil 4.1 SiO_4 ve AlO_4'den oluşan dörtyüzlü iskelet yapısı [46]

4.2. Temel Yapı Birimleri

Zeolitlerin yapısı ticarette kullanımı ve başarısı için çok önemlidir. $(SiO_4)^{-4}$ ve $(AlO_4)^{-5}$ koordinasyon çok yüzlülerinin birleştirilmesi ile meydana gelen üç boyutlu yapıları, kristal maddelere benzer şekilde sonsuz ağ yada örgü oluşturarak dizilebilirler.

Kristal yapı sınıflamasında kristal simetrilerine göre zeolitleri sınıflandırmak mümkündür. Bu oldukça kapsamlı ve karmaşık bir çalışmadır. Temel alt birim hücrelerin tekrarlanmasından oluşan yapı sınıflandırması daha az karmaşıktır. Bütün zeolit iskeletleri başlıca sekiz birim hücrenin bağlanarak kendini tekrarlamasından oluşur. Bunlar kendini tekrarlamasından dolayı ikincil yapı birimleri adını alırlar.

Şekil 4.2'de verilen ikincil yapı birimleri sadece alüminosilikat iskeletini yani Si, Al ve O'nin birbirlerine göre konumlarını göstermektedir. Kanallardaki su zerrecikleri ve katyonlar ise gösterilmemiştir. Bu katyon ve suyun bulunduğu kısımlar oldukça



Polihedrallerin köşelerinde tetrahedraller bulunmakatadır

Şekil 4.2. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri [48].

karmaşıktır. Bunların yerleri sadece tamamen bilinen zeolitlerde tanımlanır. Bilinen bir zeolit içinde bulunan katyonların sayısı iskeletin içerdiği $(AlO_4)^{-5}$ tetrahedraların sayısıyla hesaplanır.

Bu ikincil yapı birimlerinin birleşmesiyle 8-10 veya 12'li dörtyüzlülerini içeren halkalar oluşur. Bu büyük halkalar ise önemli yapı özelliklerine sahiptirler ve oksijen pencereleri olarak adlandırılırlar [46].

4.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklı olması veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin

ortaya çıkmasına neden olur. Bu şekilde aynı kimyasal bileşime sahip olan zeolit minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir [47]. Bugün 40'tan fazla doğal ve 150'den fazla yapay zeolit türü bilinmektedir [49].

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikirbirliği bulunmamaktadır. Ancak, D.W. Breck (1974) tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarının kombinasyonu temel alınarak yapılan sınıflama Tablo 4.2'de gösterilmiştir. Tablo 4.1'de ise, zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.1 Zeolit Minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri[50]

İsim	Boşluk kısım %	Ana kanal serbest açıklıkları Å	Isıl kararlılık	İyon Değiştirme kapasite meq/g	Özgül ağırlık g/cm^3	Çerçeve yoğunluğu g/cm^3
Analsim	18	2.6	yüksek	4.54	2.24-2.29	1.85
Şabazit	47	3.7x4.2	yüksek	3.84	2.05-2.10	1.45
Klinoptilolit	34	3.9x1.4	yüksek	2.16	2.16	-
Fojasit	47	7.4	yüksek	3.39	-	1.27
Ferrierit	28	4.3x5.5 3.4x4.8	yüksek	2.33	-	-
Hölandit	39	4.0x5.5 4.4x7.2 4.1x4.7	düşük	2.91	2.18x2.20	1.69
Mordenit	28	2.9x5.7 6.7x7.0	yüksek	2.29	2.12-2.15	1.70
Linda A	47	4.2	yüksek	5.48	1.99	1.27

4.4. Doğal Zeolitlerin Oluşumları

Zeolitler doğada volkanik kökenli kayaçların bir dizi başkalaşımından meydana gelmektedirler. Doğada doğal olarak oluşan zeolitler olduğu gibi laboratuvar koşulları altında da sentetik olarak elde edilebilirler.

İlk gözlemler 1938'de R.M. Barrer'in öncü çalışmalarıyla başladı ve fizikokimyasal temellere dayalı olarak zeolit bilimini kurdu. İyon değişiminin nicel ve teorik tanımları, özellikle şabazit türü doğal zeolitlerin su atma ve gaz adsorplama davranışı üzerine çalışmalar yaptı. Barrer bir de bazı zeolitlerin aynı formda sentez yoluyla da meydana geldiğini ispatladı.

Tablo 4.2. Zeolitlerin sınıflandırması [50]

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ
1	Tek 4'lü Halka	Analsim Harmotom Filipsit Gismondin Zeolit-P Paulingit Lömontit Vugawaralit
2	Tek 4'lü Halka	Erionit Offetit Zeolit-T Levynit Omaga Soladil
3	Çift 4'lü Halka	Zeolit-A Zeolit-N-A Zeolit 2K-A
4	Çift 6'lı Halka	Fojasit Zeolit-X Zeolit-Y Şabazit Gmelinit Zeolit-2K-5 Zeolit-LH
5	Kompleks 4-1	Natrolit Skolesit Mezalit Tomsonit Gonnardit Edingtonit
6	Kompleks 5-1	Mordenit Dakhiorit Ferrierit Epistilbit Bikitait
7	Kompleks 4-4-1	Hölandit Klinoptilolit Stilbit Brevserit

İlk gözlemler sırasında bulunan volkanik orijinli zeolitlerin taklitleri otojen basınç, tuz konsantrasyonları ve yüksek sıcaklık koşulları oluşturularak yapılmaya çalışıldı. Fakat bu durum 1949'da Union Carbide'deki R.M.Milton yönetiminde çalışan araştırmacıların düşük sıcaklıkta hidrotermal işlemlerle zeolit sentezlemelerinden sonra değişti.

1960'da katalizin keşfiyle endüstride kullanmak için zeoliti volkanik oyuklardan toplamak yeterli olmadığı gibi olası ekonomik etkiler jeologları daha geniş doğal zeolit yatakları aramaya teşvik etmiştir. 1981'de Murray ve Renard Pasifik okyanusu yataklarındaki kırmızı çamuru yeniden gözden geçirdiklerinde zeolitlerin farkına vardılar ve 1914'de Johansen Colorado'daki volkanik tüflerin yataklarında güzel taneli zeolitlerin olduğunu bulmuştur.

Şimdiye kadar oldukça az yerde bulunan zeolitler, dünyada bol bulunan mineral türleri kadar iyi tanındılar. Doğal zeolitler hala yaygın şekilde kullanılmayı bekliyor ama çoğu ticari kullanıma sahip değildir.

Zeolitlerin doğada oluştukları yerler şu şekilde sıralanabilir:

- Göl diplerinde oluşan tuz alkali bileşimli zeolitler
- Yüzeyler ve topraklardaki zeolitler
- Deniz diplerinde oluşan zeolitler
- Açık akıcı sistemlerdeki zeolitler
- Hidrotermal değişim ile oluşan zeolitler [46].

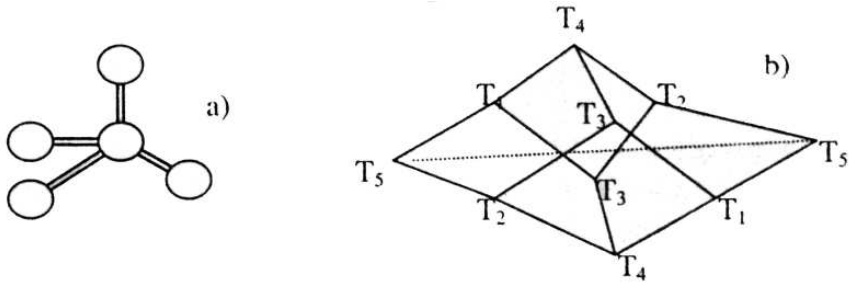
4.4.1.Klinoptilolitin yapısı ve özellikleri

İskelet yapısı açısından hölanditle aynı yapıya sahiptir. Bu nedenle ilk başta hölandit olarak adlandırılmıştır. Her ikisinin de iskeleti 4-4-1 temel yapı biriminin bağlanmasından oluşmaktadır. Tabakalar 8 ve 10 üyeli oksijen pencereleri oluşturmak için bağlanmıştır. Bunlar da iki kanal oluşturur.

Hölandit ve klinoptiloliti birbirinden ayırmak için Si/Al oranlarına bakılmalıdır. Eğer Si/Al<4 ise hölandit, Si/Al>4 ise klinoptilolit olarak adlandırılır. Daha gerçekçi bir ayırım içerdikleri katyonlara göre yapılabilir. Klinoptilolit alkali metal yönünden zengin (Na+K>Ca+Mg) olduğu halde hölandit alkalin (Ca+Sr+Ba>Na+K) yönünden zengindir. Klinoptilolit içinde sulandırılmış minerallerden dört katyon yatağı bulunur. Her zeolitin kendine has bir kimyasal ve kristalik yapısı vardır [46].

Klinoptilolit, büyük ve yüzeye yakın rezervler halinde bulunması, düşük maliyetli madencilik faaliyetleriyle işletilebilen rezervler şeklinde ortaya çıkması ve bir çok faydalı özellikler göstermesi açısından en önemli doğal zeolittir [51]. Ayrıca halen dünyada ve Türkiye'de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir [52].

Klinoptilolit bir tür doğal zeolit minerali olup tipik birim hücre formülü $(Na)_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$'dur. Yapıda sodyumdan başka en çok bulunan diğer katyonlar K, Ca ve Mg'dur. Kristal yapıda temel birim olan SiO_4 ve AlO_4 tetrahedralleri (Şekil 4.3.a) birleşerek ikincil yapı birimi diye ifade edilen kompleks 4-4-1 halkalarını (Şekil 4.3.b) oluşturur. Bu ikincil yapı birimlerinin farklı şekillerde birleşmesiyle sekizli (sekiz adet TO_4 tetrahedral içeren, T:Si veya Al, O:Oksijen) ve onlu (on adet TO_4 tetrahedral içeren) halkalardan oluşan iki boyutlu kanallar (boşluk sistemleri) meydana gelir ve böylece klinoptilolitin kristal yapısı tamamlanmış olur (Şekil 4.4.). Bu kanal ve oyuklara değişebilir katyonlar ve su molekülleri yerleşmiştir [30]. Klinoptilolitteki kanallar yaklaşık 3,9*4,5 Å'dur[51]. Katyonların iyon değiştirme kapasitesi 2,1-5,3 miliekivalan/g olup iyon değiştirme özelliğine sahip diğer kil minerallerine göre 2-10 kat daha fazla iyon değiştirme kapasitesine sahiptir. Klinoptilolit yapısındaki bu kanallar ve değişebilir katyonlar sayesinde iyon değiştirici, adsorban ve daha az oranda katalizör olarak uygulama alanlarına sahiptir [52].



Şekil 4.3 a) Zeolitlerin (Klinoptilolitin) en küçük yapı birimi olan TO_4 tetrahedrali (T:Si veya Al, O:Oksijen; şekil merkezinde Si veya Al atomu, köşelerde ise oksijen atomları yer alır.

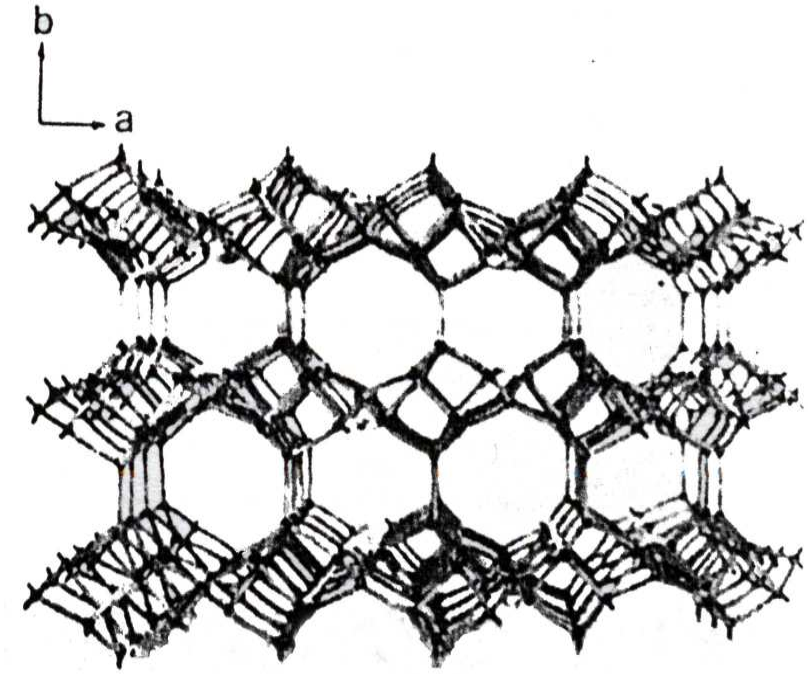
b) Klinoptilolitin ikincil yapı birimi olan kompleks 4-4-1 halkası ve halkaların bağlanışı [53].

Kristal yapıdaki toplam boşluk hacmi yaklaşık %34 olup Si/Al oranı ise 2,7-5,3 arasındadır. Yapıdaki her bir AlO_4 tetrahedrali bünyeye bir negatif yük kazandırmakta olup bu negatiflik kanallara yerleşen değişebilir özellikteki bir veya iki değerlikli katyonlarla dengelenir [52].

Klinoptilolitin birim hücre parametreleri $(Na,K)_6$ $[Al_6Si_{30}O_{72}].20H_2O$ formülü için a:17,62 Å, b:17,91 Å, c:7,39 Å ve β:116,267^o olup monoklinik sistemde kristallenir. 010 düzleminde mükemmel dilimlenme özelliğine sahiptir. Mohs sertliği 3,5 civarında olup renksiz veya briket kırmızısı rengindedir. Bünyesindeki su miktarı %27'ye kadar çıkmakta olup bu su molekülleri 350-400 ^oC civarında yapıyı terk eder[52]. Kristal yapı ise 700-750 ^oC'ye kadar stabilitesini koruyabilmektedir [51-53].

Klinoptilolitler, asitlerle işlem gördüğünde yapılarındaki katyonlar hidrojen iyonları ile değişebilir ve aynı zamanda Al-O-Si bağları hidrolize uğratılarak alüminyum yapıdan çıkarılabilir. Böylece silika bakımından zengin bir zeolit olan klinoptilolitin asitlerle işlem sonucunda kristal yapısının özellikleri, dolayısıyla da molekül eleme ve adsorptif özellikleri değiştirilebilir.

Elektrolitik tuz çözeltileri ile temas ettirilerek klinoptilolitin içindeki katyonlar tuz çözeltisindeki katyonlarla değiştirilebilir. Bu iyon değiştirme olayı, klinoptilolitin seçicilik sıralaması ile sınırlıdır [51].



Şekil 4.4 Klinoptilolitin kristal yapısının modellenmiş görüntüsü [31]

4.5. Sentetik Zeolitler

Doğal zeolitlerden ayrı olarak gruplandırılan, çoğunun doğal benzeri bulunmayan, sentetik olarak üretilen yüzlerce zeolit bulunmaktadır. Kısaca sentetik zeolit olarak adlandırılan bu zeolitler araştırmacıların doğada bulunan mineralleri sentezleme çabaları sonucunda üretilmiştir. İlk sentetik zeolitler 1950'li yıllarda Union Carbide araştırmacıları tarafından geliştirilmiştir. Zeolitlerin büyük bir kısmı sentetik olarak hazırlanmaktadır. Şu ana kadar yaklaşık olarak 200 sentetik zeolit yapılmıştır.

Zeolit sentezi yeni hazırlanmış yüksek reaktiviteye sahip alüminasilikat jelle gerçekleştirilmektedir. Alüminasilikat jel sodyum aluminat, sodyum silikat ve sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit karışımının sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Zeolitler, bu karışımın oda sıcaklığı ile 200 ^{o}C aralığında, atmosferik veya kendi buhar basıncı altında kristallenmesiyle sentezlenmektedir. Jel yapısı aluminat ve silikat anyonlarının polimerleşmesiyle oluşmaktadır. Sulu polimerin bileşimi ve yapısı polimerleşen maddelerin bileşimi ve yapısıyla kontrol

edilmektedir. Silikat çözeltisi başlangıç maddelerinin kimyasal yapılarındaki ve molekül ağırlığındaki farklılıklar ve ortamın alkanitesi, jel yapılarının ve zeolit fazının oluşmasında etkin rol oynamaktadır. Kristalizasyon boyunca, sodyum iyonları, aluminat ve silikat bileşenleri zeolit kristal yapısı düzene girmektedir. Yaygın olarak kabul gören çözeltiden kristalizasyon teorisine göre, jel, genellikle yüksek pH'daki çözelti fazı ile dengede bulunmakta, çözeltiden nükleasyon ve kristal büyümesi yoluyla tüketilen bileşenler sürekli olarak çözünen jel tarafından yenilenmektedir.

Hidrate alkali katyonunun yönlendirici olarak kullanıldığı yöntemle, düşük Si/Al oranına sahip zeolitler sentezlenebilmekteydi. 1960'lı yıllarda kuaterner amonyum tuzlarının kullanılması ile Si/Al oranı 2-5 arasında değişen zeolitler sentezlenebilmiştir. Bu sentezler daha sonra yüksek Si/Al (5-9) oranına sahip zeolitlerin ve silika moleküler eleklerin sentezi düşük Si/Al oranlı zeolitlerin sentezine benziyorsa da kuaterner amonyum katyonunun ya da diğer organik yönlendiricilerin sentez çözeltilerine eklenmesi ve kristalizasyon sıcaklığının 125-200 ^{o}C arasında tutulmasıyla farklılık göstermektedir. İki sentez yönteminde de pH 10-14 arasında değişmektedir. F^- iyonu varlığında, daha düşük pH'larda da zeolit sentezi gerçekleştirilmiştir.

Gelişen sentez yöntemleriyle alumina, fosforik asit, amin veya kuaterner amonyum iyonlarıyla isteğe bağlı olarak silika veya metal tuzları da eklenerek, oluşturulan jelin 100-200 ^{o}C sıcaklıkta değişen sürelerde ısıtılması ile AlPO4- (aluminofosfatla), SAPO (silika-alumino-fosfatlar), MeAPO (metal aluminofosfatlar, Me=Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ve MeAPSO (metal aluminofosfo silikatlar) moleküler elekleri de üretilebilmektedir. Yapıda Si yerine Ge ve Ti, Al yerine B, Ga, Fe ve Cr gibi elementler sokulabilmektedir. Sentetik zeolitler uniform karakterde olmalarından dolayı doğal zeolitlerden daha fazla avantaja sahiptirler. Fakat oldukça pahalıdırlar.

İleri teknoloji sentetik zeolitlerin katalizör olarak kullanılmaları her geçen gün daha büyük önem kazanmaktadır. Metanolün benzine dönüştürülerek kükürt ve azottan arındırılmış, kurşun kullanılmadan oktanı yükseltilmiş ürünlerin üretimi çevre ve gelecek açısından gereklilik arz etmektedir.

İlk olarak Mobil firması 1982'de zeolit bazlı katalizör kullanılarak ham petrolden daha fazla miktarda benzin üretimi gerçekleştirilmiştir. Kimya endüstrisinde de sentetik katalizörler polyester ve plastiklerin üretiminde kullanılmaktadırlar.

Üretilen sentetik zeolitlerin büyük bir kısmı da sert suları yumuşatmak maksadıyla deterjan katkısı olarak kullanılmaktadır. ABD'de EPA'nın su kirliliği ile ilgili yaptırımlarından biri de deterjanlarda fosfat kullanımı yerine Zeolit A'nın kullanılmasını sağlamak olmuştur. Bu gün bütün dünyada fosfat içermeyen deterjanların Pazar payı artmakta ve fosfat yerine zeolitleri de kapsayan alternatif katkıların araştırılması sürmektedir [51].

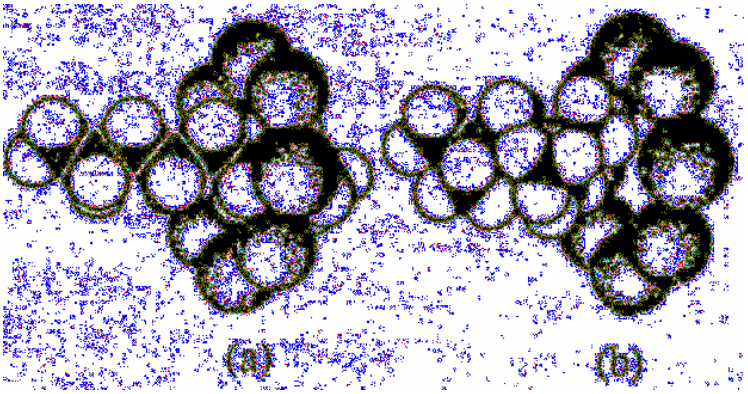
4.6. Zeolitlerin Özellikleri

Burada zeolitlerin önemli özelliklerinden moleküler eleme, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve katalizör özelliklerinden kısaca bahsedilecektir.

4.6.1. Moleküler elek

Zeolitlerin ilk ticari başarısı moleküler eleme özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Tetrahedraların birleşmesinden oluşan pencerelerin bazı molekülleri seçerek alma, büyük etkin moleküler boyutlardakileri ise kabul etmeme özellikleri vardır [46].

Zeolit 350-400 ^{o}C'da birkaç saat ısıtılırsa, su, gözenekleri terk ettiğinde, kanallardan geçebilecek çaptaki moleküller, susuzlaşmış kanal ve gözenek yüzeylerinde tutunur. Kanalları geçemeyecek büyüklükte çapa sahip moleküller ise zeolite giremezler. Bu olaya zeolitlerin moleküler eleme özelliği denir. Şekil 4.5'de gösterilen CaA tipi zeolitin kanal çapı 4.5 Å dur. Bu gözeneklerden çapı bundan daha küçük olan, pentan gibi 4.3 Å olan hidrokarbon girebilmektedir. Buna karşılık çapı büyük izopentanın 5 Å olduğu için girememektedir [54].



Şekil 4.5 (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi
(b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması [54]

4.6.2. Adsorpsiyon

Zeolitlerin molekülleri yüzeyde tutma yani adsorplama özellikleri vardır. Bu adsorplama özelliği sadece zeolitin dış yüzeyinde kısıtlı kalmayıp yapısında var olan kanalların yüzeyinde de oluşmaktadır. Kanallarda moleküllerin adsorplanmasından dolayı çok büyük miktarlarda madde adsorplayabilirler.

Zeolitlerin toplam hacimlerinin %50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının %90'ını geniş iç yüzey alanları kapsadığı için düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler.

4.6.3. İyon değiştirme

Zeolitlerin gözeneklerinde değişebilir konumlarda bulunan iyonlar, zeolit bir elektrolit çözeltisinin içine atıldığında çözeltideki iyonlarla yük dengesini bozmaksızın yer değiştirebilirler. Bu yer değişiminin sonunda küçük iyonların yerine zeolite büyük iyonlar alınırsa kanal çapının küçülmesi, bunun tersi durumda ise kanal çapının büyümesi gerçekleştirilebilir. Bu da moleküler eleme özelliğinin istenilen şekilde kontrolünü sağlamaktadır. İyon değişim olayında gözenek boyutları değiştirilmekle birlikte buradaki katyonların türü, sayısı ve yerleri de gözenek

içindeki yük dağılımını etkiler. Bu durum zeolitlerin adsorplama özelliklerini de değiştirerek endüstride daha geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır [46].

4.6.4. Katalizör özelliği

Zeolitler diğer katalizörlere göre değişik özellikler gösterirler. Zeolitlerin kristal yapılarından gelen özelliği SiO_4 ve AlO_4 dörtyüzlülerin belirli ve tekrarlanabilir bir dizilişleri olmasıdır. Asit yerlerin kuvveti ve yoğunluğu zeolitin yapısına, bileşimine ve katyon türüne bağlıdır. Çoğu durumlarda katalitik etkinlik gösteren merkezler yapıdaki katyonların bulunduğu yerlerdir [55]. Zeolitlerin moleküler eleme özelliklerinden dolayı; bir çok tepkimede ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller, katalitik aktivite gösterebilen yerlere ulaşır ve tepkimeye girerler. Böylece zeolitler molekül boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler [48].

4.7. Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanlarda kullanılabilirliği 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen tali mineral olarak volkanik kayaçların boşluk ve çatlaklarında bulunduğunun bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizsel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasıyla, doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir [47].

Zeolitlerin başlıca fiziksel ve kimyasal özellikleri olan; iyon değişikliği yapabilme adsorbsiyon ve buna bağlı moleküler elek yapısı, silis içeriği, ayrıca tortul zeolitlerde açık renkli olma, hafiflik, küçük kristallerin gözenek yapısı zeolitlerin çok çeşitli endüstriyel alanlarda kullanılmalarına neden olmaktadır.

Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin kullanım alanları: kirlilik kontrolü, enerji, tarım-hayvancılık, maden-metalurji ve diğer alanlar olmak üzere 5 ana bölümde toplanabilir [49,56].

4.7.1. Kirlilik kontrolü

Zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorbsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır.

4.7.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi

Nükleer santral atıklarında bulunan ve çevre sağlığı açısından tehlikeli olan Sr^{90}, Cs^{137}, Co^{60}, Ca^{45} gibi izotoplar, zeolitlerle tutulabilmektedirler. Böylece atık sudan alınan radyoaktif atıklar, zeolitle birlikte gömülerek zararsız hale getirilmektedir. Bu alanda asitlere dayanıklılıkları nedeniyle klinoptilolit ve mordenit kullanılmaktadır.

4.7.1.2. Atık suların temizlenmesi

Şehirlerin ve endüstri tesislerinin atık sularında bulunan azot bileşkleri (özellikle amonyum), metal iyonları (Pb, Cd, Fe, Cu, vb.) atıldıkları ortamlarda yeraltı ve yerüstü sularını kirletmekte ve bu ortamların gerek temiz su gerekse kullanma suyu olma özelliklerini yok etmektedir. Ayrıca bu sularda yaşayan balık ve diğer su faunasına toksik etki yapmakta ve bu faunanın beslenmesi için gerekli alglerin üremesini de engellemektedir. Atık sularda bulunan azot ve istenmeyen bazı ağır metal katyonları (örn. Pb^{++}), zeolitler tarafından kolaylıkla tutulmaktadır. ABD ve Japonya'da çoğu şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir.

4.7.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi

Petrol ve kömür kullanan tesislerin bacalarından çıkan CO_2, SO_2 ve diğer kirletici gazlar zeolitlerin adsorblayıcı özelliği ile ayrılabilmektedir. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

4.7.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, genleştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve %20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 g/cm^3 ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 g olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır.

4.7.1.5. Oksijen üretimi

Yaşam için gerekli olan oksijenin azalmasına yüzyılımızın sorunlarından olan su ve hava kirliliği neden olmaktadır. Akarsu ve göllerdeki oksijen eksikliği, bu ortamlarda yaşayan balık ve bitkilerin yok olmasına neden olurken kapalı bir mekandaki oksijen azlığı insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu durumlarda zeolitlerin azotu seçimli adsorblama özelliklerinden yararlanarak bu ortamlara oksijence zenginleştirilmiş hava sağlanabilmektedir. Oksijen üretiminde, daha çok sentetik zeolitlerden yararlanılmakla birlikte, doğal zeolitlerden özellikle mordenit ve bazı klinoptilolitlerle şabazit de kullanılabilir görülmektedir.

4.7.1.6. Çöp depolama alanları

Düzenli çöp depolama alanlarının en önemli kesimleri zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killer kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killerle klinoptilolit türü zeolitlerin birlikte kullanılmalarının hem zemin kararlılığına olumlu etki yaptığını hem de daha ince astar malzemesi ile zemin oluşturulabileceğini göstermiştir. Aynı zamanda zeolit, sızabilecek sulardaki zararlı iyonları tutarak filtre görevi görmektedir.

4.7.2. Enerji

Dünyanın gittikçe büyüyen enerji ihtiyacı; kömür ve petrol yanında nükleer ve güneş enerjisi gibi kullanılan ve aynı zamanda da geliştirilmekte olan değişik kaynaklardan karşılanmaya çalışılmaktadır. Bu kaynakların enerjiye dönüştürülmesi esnasında sentetik ve doğal zeolitlerden faydalanılmaktadır.

4.7.2.1. Kömürden enerji eldesi

Kömür ihtiyacının gün geçtikçe artması kaliteli ve kolay işletilebilir rezervlerin azalması, çok derinde bulunan veya kükürtçe zengin kömür yataklarının işletilmesini zorunlu kılmaktadır. Bu tür yataklarda, kömür yer altında yakılarak gazlaştırılır ve elektrik enerjisine çevrilir. Bu alanda zeolitler kömürün yer altında yakılabilmesi için gerekli oksijenin üretilmesinde ve yanma sırasında oluşan SO_2'nin yanında patlayıcı özellikteki azotoksit ve hidrokarbonların temizlenmesinde kullanılabilmektedir. Ancak yaygın değildir.

4.7.2.2. Doğal gazların saflaştırılması

Zeolitler, 1969 yılından beri kirli veya saf olmayan doğal gazlardan CO_2'in uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır.

4.7.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma

Zeolitlerin sıcaklığa bağlı olarak su verip alma özelliklerinden yararlanarak, klinoptilolit ve şabazit üzerinde yapılan uygulamalarda, küçük yapıların ısıtılması ve klimatize edilmesi, diğer bir deyişle, zeolitlerin güneş enerjisinin transferinde ısı değiştirici olarak kullanılması mümkün görülmektedir.

4.7.2.4. Petrol ürünleri üretimi

Burada genellikle, adsorbsiyon kapasiteleri ve etkin gözenek çapları doğal zeolitlere göre daha yüksek olan sentetik zeolitler kullanılmakla birlikte petrol ve gaz içeren

alanların aranması ve paleoortam koşullarının belirlenmesinde önemli bilgiler veren doğal zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilmektedir. Tabii gazlardan su ve CO_2 mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmektedir.

4.7.3.Tarım ve hayvancılık

Zeolitli tüfler, gübrelerin kötü kokusunu gidermek, içeriğini kontrol etmek ve asit volkanik toprakların pH'nın yükseltilmesi amacıyla uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

4.7.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması

Doğal zeolitler, yüksek iyon değiştirme ve su tutma özellikleri nedeniyle toprağın tarım için hazırlanmasında, çoğunlukla kil bakımından fakir topraklarda yaygın biçimde kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek amonyum seçiciliği nedeniyle gübre hazırlanmasında taşıyıcı olarak klinoptilolit kullanılmasıyla amonyumun bitkiler tarafından daha etkin biçimde kullanılması ve gübre tasarrufu sağlanmaktadır. Klinoptilolit nem fazlasını adsorpladığı için gübrelerde depolama sırasında oluşan pişme ve sertleşmeyi de önlemektedir. Ayrıca fazla sulama nedeniyle oluşan mantari hastalıkların da önüne geçtiği belirlenmiştir.

4.7.3.2. Tarımsal mücadele

Doğal zeolitlerden iyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak yararlanılmaktadır.

4.7.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü

Doğal zeolitlerin katyon seçme ve değiştirme özelliklerinden sadece besleyici iyonların bitkiye aktarılmasında faydalanılmayıp aynı zamanda beslenme zincirlerinde Pb-Cd-Zn-Cu gibi istenmeyen bazı ağır metal katyonlarının

tutulmasında da yararlanılabilir. Bu alanda kullanılan klinoptilolitin radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan S^{90} miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da belirlenmiştir.

4.7.3.4. Besicilik

Yemlerine zeolit ilave edilen tavuk, domuz ve geviş getiren hayvanların normal yemlerle beslenenlere oranla sağlıkları bozulmaksızın ağırlıklarının artığı belirlenmiştir. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klnoptilolit ve modernittir.

4.7.3.5. Organik atıklarla kullanılması

Bu alanda kullanılan doğal zeolitler dışkıların kötü kokusunun giderilmesini, nem içeriklerinin kontrolünü ve dışkıların oksijensiz ortamda çürümesiyle oluşan metan gazının diğer gazlardan ayrılmasını sağlamaktadır. Koku giderimi ve nem içeriğinin kontrolü ile hayvan barınaklarında daha sağlıklı koşul sağlanmaktadır. Özellikle klinoptilolit ile işleme tabi tutulan gübreler (özellikle tavuk gübresi) çok kısa zamanda kullanılabilmekte ve daha zengin içerikli olmaktadır.

4.7.3.6. Su kültürü

Göl ve göletlerde biyolojik artıkların neden olduğu kirliliğin temizlenmesinde doğal zeolitler özellikle klinoptilolit etkin olarak kullanılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden, canlı balık taşımacılığı ve su kültür ortamlarında ihtiyaç duyulan oksijence zengin hava akımının temininde de yararlanılmaktadır.

4.7.4. Madencilik ve metalurji

Zeolit maden yataklarının aranması ve metalurji alanlarında da kullanım alanına sahiptir.

4.7.4.1. Maden yataklarının aranması

Volkanik malzemenin hidrolizi sonucu oluşan zeolitler cevher yataklarının oluşumlarının açıklanması yanında, aramalarında da kullanılabilir. Japonya'da tüflü kumtaşlarındaki uranyum cevherleşmesinin klinoptilolit-hölanditli seviyelere bağımlı olduğu belirlenmiştir. Ülkemizde ise zeolitli tüflerin borat oluşumları ile ilişkileri dikkat çekmektedir.

4.7.4.2. Metalurji

Çevre sağlığı açısından tehlike oluşturan bazı ağır metal katyonları içeren madencilik ve metalurjik faaliyetlerinden ortaya çıkan atık sular, doğal zeolitlerin katyon değiştirme özelliklerinden faydalanılarak arıtılabilmektedir. Ayrıca pirometalurji sanayinde $CaCO_3$ ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları %90 oranında yok edebilmektedir.

4.7.5. Diğer kullanım alanları

Bütün bu kullanım alanlarının yanında zeolitler, kağıt endüstrisi, inşaat sektörü, sağlık sektörü ve deterjan sektöründe de kullanım alanına sahiptir.

4.7.5.1. Kağıt endüstrisi

Yüksek parlaklığı olan zeolit cevherleri, kağıt endüstrisinde dolgu maddesi olarak gittikçe daha fazla kullanılmaktadır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit -10 mikrona kadar öğütüldüğünde aşındırma endeksi %3'den az, parlaklığ

yerine kullanılmaktadır. Son yıllarda doğal zeolitlerin de bu alanda kullanılmasına yönelik bazı çalışmalar devam etmektedir [56].

4.8. Dünyada Rezerv Durumu

Dünya zeolit rezervi tam olarak bilinmemektedir. Ancak pek çok ülkede ve yeterince mevcuttur. Klinoptilolit en yaygın olanıdır; onun kadar değerli mordenit, şabazit, filipsit, erionit ve analsim türlerine de sıkça rastlanır [57].

Dünyadaki zeolit rezervleri konusunda kesin bir bilgi olmamakla beraber başlıca Küba, Çin, eski SSCB, Kanada, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Slovakya, Macaristan, Bulgaristan ve Türkiye'nin önemli rezervlere sahip olduğu söylenebilir [53].

4.9. Türkiye'de Zeolitlerin Durumu ve Rezervler

Ülkemizde ilk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkano tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır.

Türkiye'de detaylı etüdü yapılmış tek zeolit sahası Manisa-Gördes civarındaki M.T.A. ruhsatlı sahadır. Sahada 18 milyon ton görünür zeolit rezervi ve 20 milyon ton zeolitik tüf rezervi tespit edilmiştir.

Balıkesir-Bigadiç bölgesinde ise, Türkiye'nin en önemli zeolit yataklanmaları tespit edilmiş olup kolaylıkla işletilebilir nitelikte yaklaşık 500 milyon ton rezerv tahmin edilmektedir. Diğer bölgelerde detaylı bir çalışma yapılmamış olup ülkemiz genelinde toplam rezervin de 50 milyar ton civarında bulunduğu tahmin edilmektedir.

Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri aşağıda verilmiştir.

- Bahçelik, Gölpazarı, Göynük	Analsim
- Polatlı, Mülk, Oğlakçı, Ayaş	Analsim
- Nallıhan, Çayırhan, Beypazarı, Mihalıççık	Analsim
- Kalecik, Çandır, Şabanözü, Hasayaz	Analsim
- Balıkesir, Bigadiç	Klinoptilolit
- Emet- Yukarı Yoncaağaç	Klinoptilolit
- Kütahya- Şaphane	Klinoptilolit
- Gediz-Hisarcık	Klinoptilolit
- Manisa-Gördes	Klinoptilolit
- İzmir-Urla	Klinoptilolit
- Kapadokya Bölgesi (Tuzköy-Kayseri)	Klinoptilolit, şabazit ve erionit

[47].

Türkiye’de çeşitli bölgelerde zeolit adına alınmış ruhsat alanları bulunmaktadır. Ancak halihazırda zeolit madenciliği yapılan belirgin bölgeler Gördes (Manisa), ve Bigadiç (Balıkesir)’dir. Son aylarda Sivas-Yıldızeli arasındaki bölgede de zeolit madencilik faaliyetine başlanmıştır [58].

4.10. Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Bilinen yataklarda işletme yöntemi açık ocak işletmeciliğidir. Diğer minerallerle karşılaştırıldığında zeolit madenciliği oldukça basittir. Zeolit ihtiva eden formasyonlar yüzeye yakın olmaları nedeniyle toprak örtüsü fazla olmadığından dekapaj nadiren yapılmaktadır. Cevher genellikle yumuşak olduğundan, patlatmaya gerek duyulmadan çıkartılan cevher, maden sahasında kırılıp elendikten sonra, çuval veya yığın halinde tüketim yerine sevk edilir. Zeolit cevherleri özellikle bir zenginleştirme işlemine tabi tutulmamaktadır. Ancak; kuvars, feldspat, kil mineralleri, mika ve kalsit içerebilen düşük kaliteli zeolit mineralleri, kırma ve eleme işlemleri sırasında zenginleştirilir.

Zeolitlerin kullanım alanlarına göre ufalanabilmeleri ve belirli boyutlarda gruplanabilmeleri büyük önem taşımaktadır. Zeolitler iyon değiştirici olarak kullanılacakları zaman, 20-50 mesh (0.84-0.50 mm), 30-40 mesh (0.60-0.40 mm), 30-80 mesh (0.60-0.17 mm) gibi yakın boyut gruplarına sınıflandırılmaları gerekmektedir. Adsorpsiyon amacı ile kullanılacakları zaman, 35 mesh (0.50 mm), 50 mesh (0.30 mm), 80 mesh (0.17 mm) ve 100 mesh (0.14 mm) lik eleklerle sınıflandırılarak kullanılırlar. Dolgu malzemesi olarak kullanılacakları zaman ise boyutlar daha da küçülerek mikronize boyutlara inilmektedir.

Zeolitlerin kullanım alanları çok çeşitli olduğu gibi, zeolit üreticileri tarafından piyasaya sunulan ürünler de çok çeşitlidir. Örnek olarak; Amerika'nın önemli zeolit üreticilerinden olan Double Eagle Petroleum and Mining isimli firmanın piyasaya sunduğu ürünleri -50 mesh (-0.30 mm), 50-20 mesh (0.30-0.84 mm) ve 20-2 mesh (0.84-13 mm) boyutlarında gruplandırılırken, Australian East-West Minerals NL firması zeolitlerini -3/8 inç (-9 mm), -3/8 inç +4 mesh (-9 mm +4.76 mm), -4+8 mesh (-4.76 +2.38 mm), -4+35 mesh (-4.76 +0.50 mm), -4 mesh (-4.76 mm), -8+20 mesh (-2.38 +0.84 mm), -20 +35 mesh (-0.84 +0.50 mm), -35 mesh (-0.50 mm) lik boyut grupları halinde pazara sunmaktadır.

Ülkemizde ise İncal şirketi tarafından üretimi yapılan ürünler 0-1 mm, 1-1.25 mm, 2.5-4 mm, 4.6-8 mm ve +8 mm olarak sınıflandırılmakta ve daha sonra 25’er kg’lık torbalarla paketlenerek satışa sunulmaktadır [53].

BÖLÜM 5. KATALİTİK KONVERTÖRLER

5.1. Tanımı

Genel anlamda katalizör kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca aktif olarak reaksiyona girmeyen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan kimyasal bir maddedir. Egzoz gazı katalizörlerinde olduğu gibi reaksiyona giren maddelerle katalizörün farklı fazlarda bulunduğu katalizörler heterojen katalizördür. Burada katalizör katı, reaktant ve ürünler gaz formundadır [59].

Katalitik konvertörler egzoz manifoldu ile egzoz susturucusu arasına yerleştirilen bir cihazdır. Egzoz manifoldundan geçen kirleticileri ve zehirli maddeleri daha az kirletici haline dönüştürür [60]. Katalitik konvertörler karbonmonoksiti karbondioksite, yanmamış hidrokarbonları su buharına ve azotoksitleri azot haline dönüştürür.

5.2. Egzoz Katalitik Sistemleri

Farklı egzoz tasarımları ve uygulamaları için üç çeşit katalitik konvertör sistemi vardır. Bunlar;

a) Oksidasyon katalitik konvertörler,
b) Çift yataklı katalitik konvertörler,
c) Üç yollu katalitik konvertörlerdir [61].

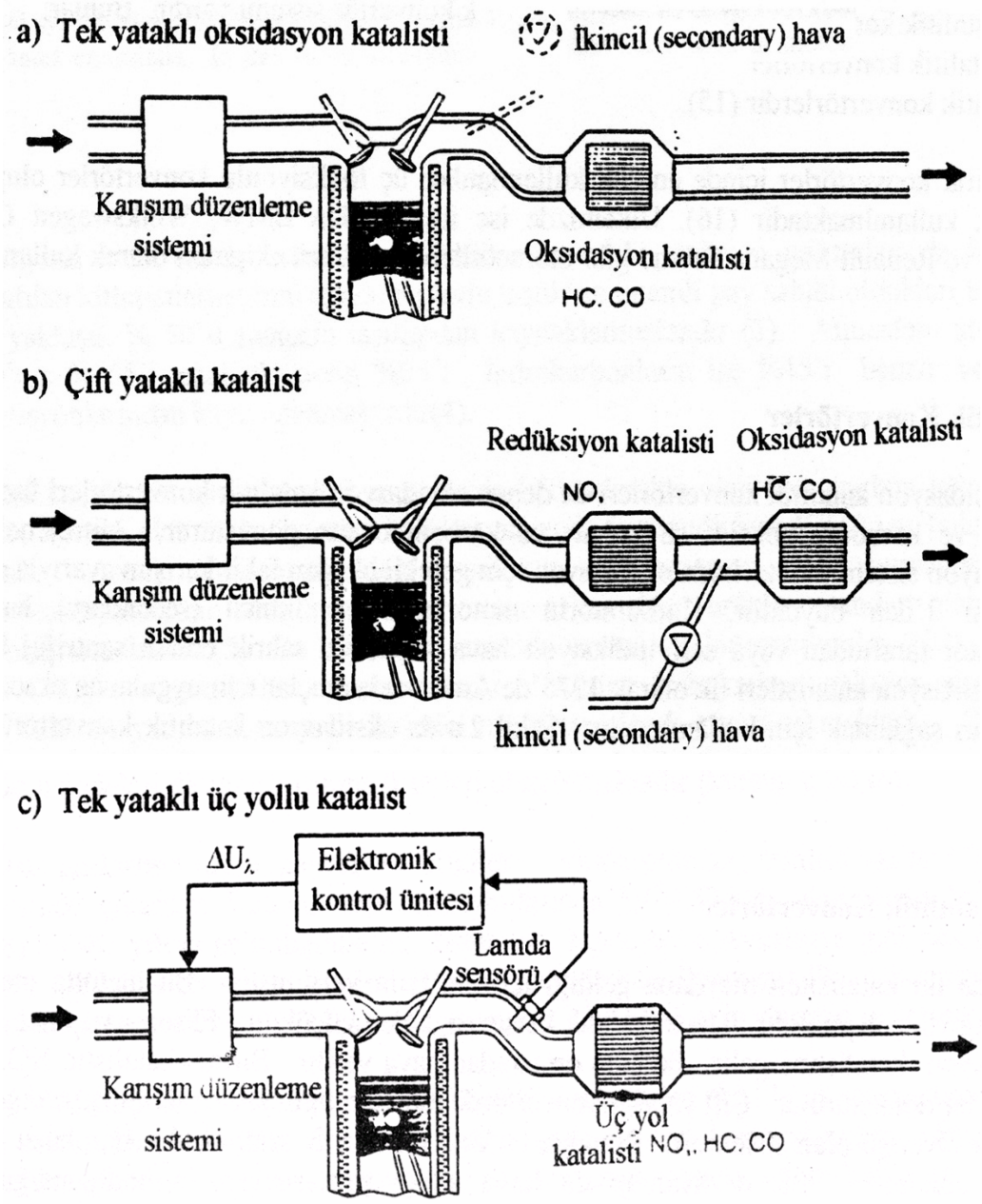
Belirtilen bu katalitik konvertörler içinde en çok kullanılanları üç fonksiyonlu konvertörler olup gelişmiş ülkelerde yoğun olarak kullanılmaktadır [62]. Ülkemizde ise ithal edilen ve yeni üretimi yapılan otomobillerde standart ekipman olarak kullanılmaktadır [63].

5.2.1.Oksidasyon katalitik konvertörler

Tek yataklı oksidasyon katalitik konvertörleri de denen oksidasyon katalitik konvertörleri fazla havayla çalışır ve hidrokarbon ve karbonmonoksidi su buharı ve karbondioksite dönüştürür. Nitrojen oksitlerinde etkisizdir. Yakıt enjeksiyon sistemli motorlarda oksidasyon için gerekli oksijen fakir karışım ayarıyla elde edilir. Hava fazlalık katsayısı l'den büyüktür. Karbüratörlü motorlarda ise ikincil (secondary) hava olarak isimlendirilen hava motor tarafından veya self indiksiyon hava supabıyla tahrik edilen santrifüj bir pompa tarafından sağlanır. Oksidasyon katalizörleri ilk olarak 1975'de Amerika'da araçlar için uygulanan egzoz gazlarına getirilen sınırlandırmaları sağlamak için kullanılmıştır. Şekil 5.1.a'da oksidasyon katalitik konvertörün şematik resmi verilmiştir.

5.2.2. Çift yataklı katalitik konvertörler

Ard arda iki katalizörten meydana geldiği için bu isim verilmiştir. Bu metotta motor zengin karışımda yani hava azlığıyla çalışmalıdır. Hava fazlalık katsayısı l 'den küçüktür. Egzoz gazı önce redüksiyon katalizörine sonra oksidasyon katalizörine gelir. İkisinin ortasından hava verilir. Birinci katalizörte NO_x'ler, ikinci katalizörte ise CO ve HC'lar dönüştürülür. Çift yataklı konvertörde motor zengin karışımla çalıştırıldığından yakıt tüketimi açısından en az elverişli olan sistemdir. Bununla birlikte elektronik kontrol olmadan basit bir karışım düzenleme sistemi kullanılabilir. Bir dezavantajı da hava azlığı şartlarında NO_x indirgendiğinden hava ilavesinden sonra NO_x 'in kısmi olarak yeniden oksidasyonuyla amonyak (NH_3) üretilir. Tek yataklı üç yollu lamda kontrollü kapalı devre katalitik konvertöre göre NO_x dönüşümünde daha kötüdür. Amerikan otomobil üreticileri tarafından lamda kapalı devre kontrollü olarak dizayn edilerek sıkça kullanılmaktadır. Bu araçlarda katalitik konvertör stokiyometrik karışımda kullanılarak oluşan yakıt tüketimi artışı önlenmektedir. Bununla birlikte bu tasarım çok pahalıdır ve NO_x emisyonlarında daha önce belirtilen problemleri beraberinde getirmektedir. Şekil 5.1.b'de çift yataklı katalitik konvertörün şematik resmi verilmiştir.

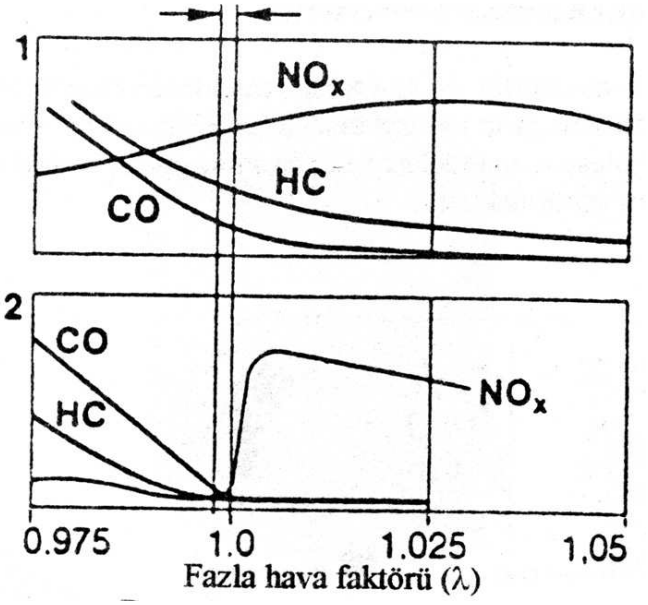


Şekil 5.1 Egzoz katalitik sistemleri [61]

5.2.3.Üç yollu katalitik konvertörler

Üç yollu veya tek yataklı üç yollu katalitik konvertörler aynı anda üç kirletici olan HC, CO ve NO_x bileşenleri yüksek oranlarda dönüştürebilir. Stokiyometrik karışımla çalışır. Üç yollu katalitik konvertörler lamda kapalı devre kontrol sistemiyle birleştirilmiş şekliyle karşılanmak zorunda olunan en katı şartları yerine getirmekte

en geçerli sistemdir. Avrupa, ABD ve Japonya'da yakıt enjeksiyon sistemiyle birlikte kullanılmaktadır. Şekil 5.1.c'de üç yollu katalitik konvertörün şematik resmi verilmiştir [61]. Şekil 5.2'de ise lamda kapalı devre kontrollü sistemde katalitik konvertör kullanımından önce ve sonra emisyonların lamda (λ)'ya göre durumu gösterilmiştir. Lamda kapalı devre sistemiyle kullanılmadığı zaman ise yaklaşık % 50 oranında kirleticilerde düşüş sağlanmaktadır.



Şekil 5.2 Lamda kapalı devre kontrollü sistemde emisyonlar [64]

5.3. Altlık Sistemlerine Göre Katalitik Konvertörler

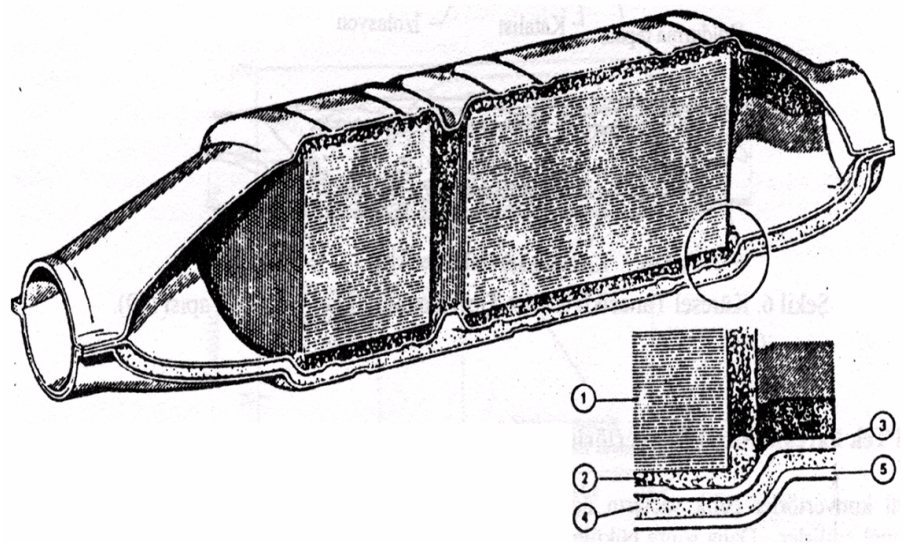
Altlık sistemlerine göre üç çeşit katalitik konvertör vardır.

a) Seramik tek parçalı (monolitik) katalitik konvertörler
b) Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörler
c) Metal tek parçalı (mini) konvertörler

5.3.1. Seramik tek parçalı (monolitik) katalitik konvertörler

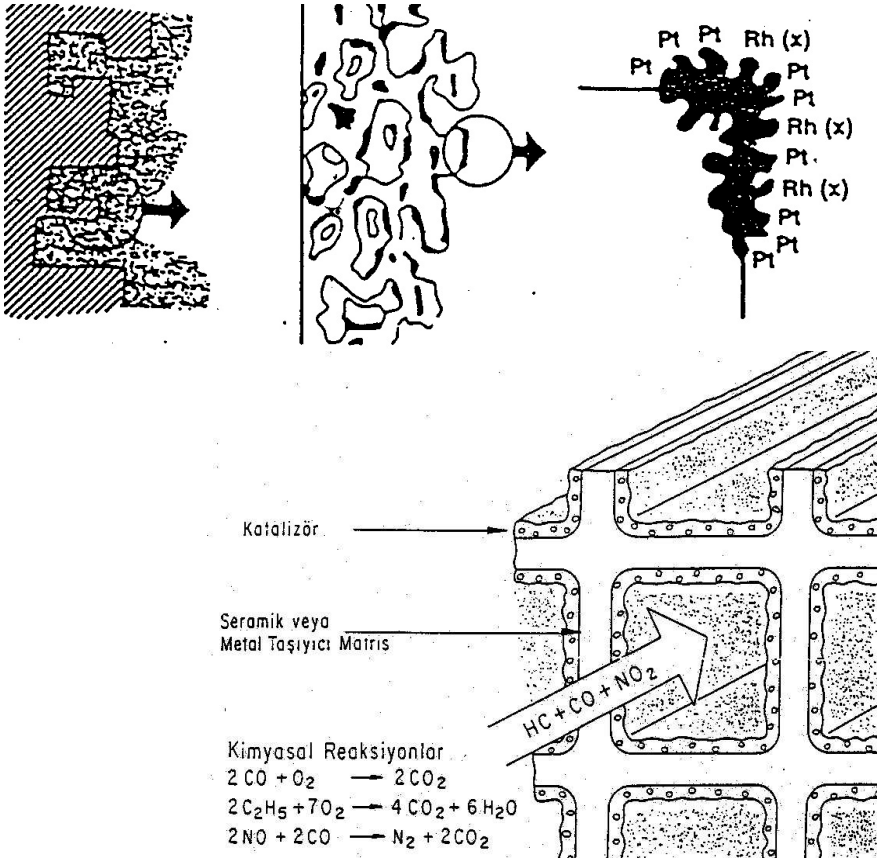
Tek parçalı üç fonksiyonlu katalitik konvertörlerde seramik gövde silindirik veya elips olarak yapılır Cordiorit denen ($2MgCH\text{-}2Al_2O_3+3SiO_2$)'den oluşan seramik malzemelerden yapılır. Blok içerisindeki kanallar genelde bal peteği veya kare şeklinde olup emişinde 60 civarında kanal bulunur. Seramik blok $\delta\text{-}Al_2O_3$'den oluşan bir ara tabakası sayesinde aktivitesi yükseltilerek etkili dış yüzey alanı artırılır. Seramik blok üzerindeki aktivitesi yükseltilmiş yüzeyler daha sonra Pt(Platinyum), Pd(Paladyum) ve Rh(Rodyum) gibi soy metallerle kaplanır.

Seramik bloğun dış kısmı ya örme tel veya yüksek sıcaklığa dayanıklı elyaflarla sarılarak iç muhafaza içinde yataklandırılır. Daha sonra dış muhafazaya çelik bir sacla birleştirilir. Şekil 5.3'de üç yollu seramik esaslı katalitik konvertör, Şekil 5.4'de ise katalitik konvertör kontak yüzeyinin (seramik peteğin) mikroskop altındaki görünümü verilmiştir.



1. Değerli metalle kaplı seramik gövde
2. Titreşim sönümü için değerli metalden tel örgü
3. Değerli metalden katalizör kabı
4. Alüminyum-silikattan ısı izolasyonu
5. Isıya dayanıklı aluminyumlanmış izolasyon sacı

Şekil 5.3 Üç yollu seramik esaslı katalitik konvertör [65]



Şekil 5.4 Katalitik konvertörde kontakt yüzeyinin (seramik peteğin) mikroskop altındaki görünümü [39,43]

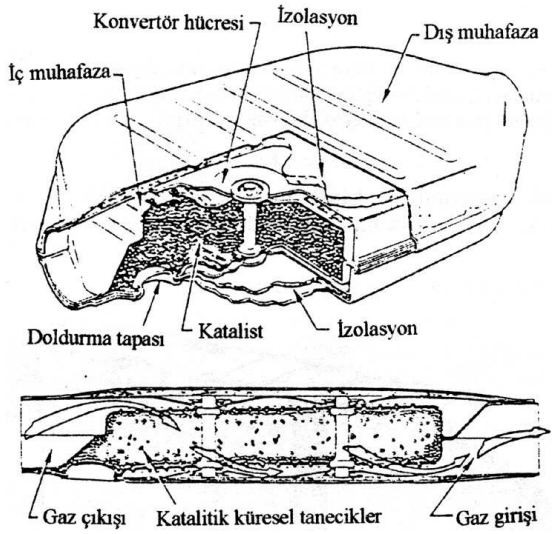
Üç fonksiyonlu katalitik konvertörlerde kanal duvar kalınlıkları çok incedir. 300-900°C gibi geniş sıcaklık aralığında çalışırlar. Hava fazlalık katsayısının l olması durumunda dönüşüm verimi çok yüksek olmaktadır [62].

5.3.2. Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörler

Küresel tanecikli katalitik konvertörler γ- Al_2O_3 olan maddeden olup ayrıca soy metaller bulundururlar. Egzoz gazı, konvertörün sol üst tarafından girip küresel taneciklerden geçtikten sonra sağ alt taraftan dışarı çıkar. Ayrıca muhafazanın üst kısmında izolasyon maddeleri ve daha sonra da dış muhafaza yer almaktadır. Şekil 5.5'de böyle bir katalitik konvertörün yapısı görülmektedir.

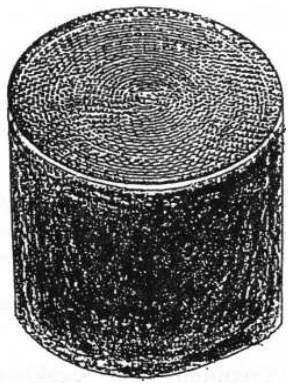
5.3.3. Metal Tek Parçalı (Mini) Konvertörler

Mini konvertörler çelik saçların üçgen, trapez, balıksırtı gibi belirli şekiller verilerek bükülmeleri sonucunda imal edilirler. Daha sonra bükülen bu çelik saçlar salyangoz eğrisi şekline getirilerek lehimlenirler. Mini katalitik konvertörler daima birinci



Şekil 5.5 Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörün yapısı [66]

kademe olarak egzoz manifoldundan sonra ana katalitik konvertörden önceki kısımda bulunurlar. Egzoz manifoldundan çıkan egzoz gazlarının sıcaklıklarını düşürerek NO_x oluşumunu kısmen engellerler. Şekil 5.6'da tek parçalı metal bir konvertörün yapısı gösterilmiştir.

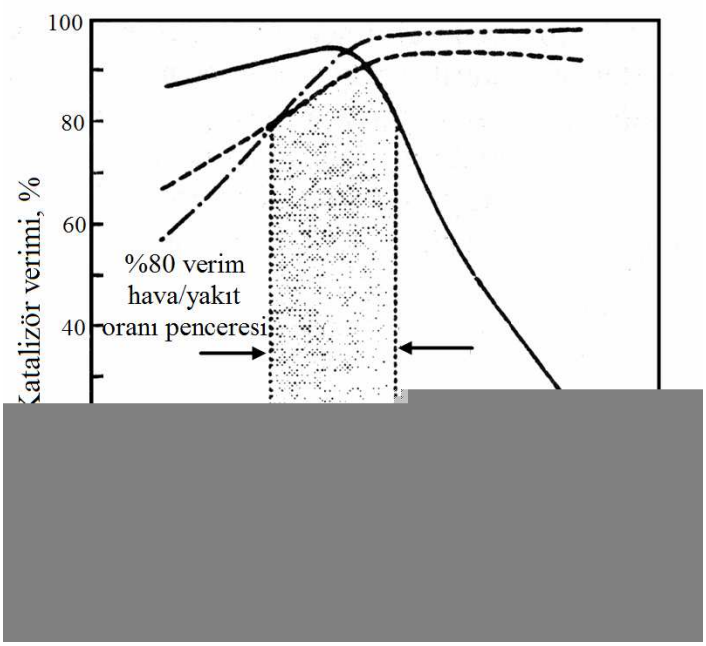


Şekil 5.6 Tek parçalı metal bir konvertörün yapısı (Boyutları 70*75 mm ve cm^2'de 760 kanal) [62]

5.4. Katalitik Konvertörün Çalışması

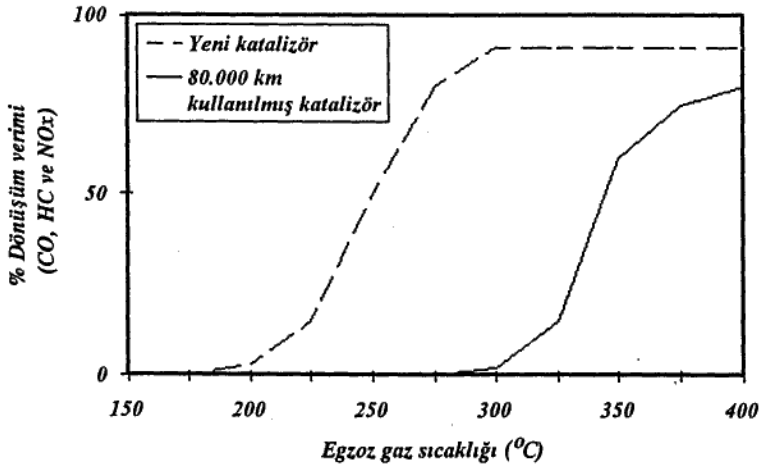
Katalitik konvertörlerde egzoz gazı ile hava konvertör içerisindeki soy metallerden platinyum (Pt) ve paladyum (Pd) kaplanmış petek şeklindeki kanalların veya küçük bilya şeklindeki küresel (pelet) parçacıkların içerisinden geçerken karbonmonoksit (CO) ve hidrokarbon (HC)'ların hava içerisinde oksijenle (O_2) reaksiyonları sonucunda karbondioksit (CO_2) ve su (H_2O) şekline dönüşmesini sağlarlar. NO_x (NO, NO_2 ve NO_3) N_2'ye indirgenir.

Katalitik konvertörlerin çalışması oldukça karmaşık bir yapıya sahiptir. Katalitik konvertörlü taşıtlarda kullanılan benzin kurşunsuz ve temiz olmalı, tüm çalışma süresince HFK=1 civarında (±0,1) yanma sağlanmalıdır. Aksi taktirde katalitik konvertörün verimin düşük ve ömrünün de kısa olmasına neden olmaktadır. HFK=1 civarında olması için motorlarda yakıtın enjeksiyon pompası ile püskürtülmesi ve elektronik ateşlemenin kullanılması gerekmektedir. Şekil 5.7'de katalitik konvertörde HFK'nın dönüşüm verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 5.7 Katalitik konvertörde hava fazlalık katsayısının dönüşüm verimine etkisi [66]

Katalitik konvertörler 300-900 °C sıcaklıkları arasında çalışırlar. Belirli süre çalışma sonucunda kanalların kısmen tıkanmalarından dolayı dönüşüm için daha yüksek sıcaklık gerekmektedir. Yeni katalitik konvertörler ile belirli süre kullanılmış olan katalitik konvertörlerde dönüşüm verimleri konvertörün sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir [62]. Şekil 5.8'de katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi görülmektedir.



Şekil 5.8 Katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi [39]

5.5. Zeolit Katalizörler ve Katalitik Mekanizmalar

Benzinli motorlu taşıtlardan kaynaklanan başlıca üç kirletici olan CO, HC ve NO_x emisyonlarını eş zamanlı olarak yüksek oranda azaltan katalizörler üç yollu katalizör (TWC) olarak tanımlanırlar. Üç yollu katalizörlerde genellikle platin (Pt), rodyum (Rh), iridyum (Ir) gibi soy metaller ve bu metallerin çoğu kombinasyonları kullanılmaktadır.

Metal iyonu değiştirilmiş zeolitler de otomotiv kaynaklı kirleticilerin azaltılması için iyi bir potansiyel oluşturmaktadır. Bu amaçla en yaygın şekilde çalışılan zeolit, iyon değişimi yapılmış ZSM-5 zeolit olmakla birlikte X zeolit, Y zeolit, mordenit ve diğer zeolit türleri de otomotiv kaynaklı kirleticilerin katalitik olarak azaltılmasında yaygın olarak çalışılmaktadır.

Bazen NO_x'in katalitik indirgenmesi için gerçekleştirilen katalitik işlem genellikle CO, H_2, NH_3 ve üre ve farklı hidrokarbonlar gibi bazı indirgeme maddelerinin varlığında meydana gelmektedir. Bu işlem NOx'in şeçimli katalitik indirgenmesi olarak bilinmektedir. CO ve H_2'nin varlığında soy metallerin bazı kombinasyonları, vanadyum pentoksit, titanyumoksit, amonyak varlığında molibdenoksit, hidrokarbonlar, amonyak ve üre varlığında zeolitler gibi farklı katalizör sistemleri NO_x'in seçimli indirgenmesinde kullanılmaktadır.

Üç yollu katalizörler benzinli motorlardan kaynaklanan üç kirleticiyi de stokiyometrik karışım olması halinde yüksek oranlarda azaltabilmektedir. Günümüzde yakıt ekonomisinin iyileştirilmesi ve bununla birlikte (aynı zamanda) CO_2 emisyonunun azaltılması amacıyla benzinli motorların fakir karışımda çalışması istenilir [67].

Bununla birlikte katalizör besleme gazı veya dışarıya atılan egzoz gazında gereğinden fazla oksijenin varlığı (HFK>1) NO_x'in adsorpsiyon bölgeleri ile NO_x bileşiklerinin bozunmasını ve NO_x dönüşüm aktivitesini düşürür. H/Y oranının fakir olarak kullanımı günümüzdeki üç yollu katalizörlerin NO_x indirgeme bölgesi dışında olduğundan üç yollu katalizör çıkışı sonrasındaki NO_x seviyesi motor egzoz çıkışıyla aşağı yukarı eşit olacaktır [5]. Bunun için burada bahsedilen mekanizmalar ağırlıklı olarak NO_x'in azaltılmasıyla ilgili olacaktır. Motor egzozundaki NO_x'in katalitik ayrışması seçici olmayan indirgeme, seçici indirgeme ve bozunma şeklinde olmaktadır. Burada bahsedilecek katalitik mekanizmalar seçici olmayan indirgemeye iyi bir örnek olan üç yollu katalizörün dışında bakır iyonu değiştirilmiş zeolit katalizörlerle ilgilidir.

5.5.1. Seçimsiz katalitik indirgeme

Buji ile ateşlemeli motorlardan kaynaklanan emisyonların azaltılmasında kullanılan üç yollu katalitik konvertörler seçimli olmayan indirgemeye iyi bir örnektir. Temel olarak fazla oksijen içermeyen egzoz gazında azotoksitler, hidrokarbonlar ve/veya hidrojen ile eş zamanlı olarak büyük oranda azaltılırlar [4].

Üç yollu bir katalitik dönüştürücüde NO_x, N_2'ye, HC ve CO ise CO_2 ve H_2O'ya dönüşürken çok sayıda ara reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlardan önemli olanları şu şekildedir [37] ;

$$2CO+2NO \longrightarrow N_2+2CO_2 \quad (5.1)$$

$$2CO+O_2 \longrightarrow 2CO_2 \quad (5.2)$$

$$C_nH_m+(m+n/4)O_2 \longrightarrow m/2\ H_2O+nCO_2 \quad (5.3)$$

5.5.2. Amonyak ve üre seçimli katalitik indirgeme

NO için NH_3'ün yüksek seçiciliği, O_2 varlığında reaksiyon oranını artırmasıyla birleşince moleküler elek ve zeolit katalizörler üzerinde indirgeme maddesi olarak NH_3'ü daha da tercih edilir yapmaktadır. Zeolit katalizörlerde NH_3 kullanıldığında NO_x dönüşümü geniş bir aralıkta (bölgede) O_2 konsantrasyonundan bağımsızdır. Zeolitin geniş iç yüzey alanı, geniş NH_3 depolama kapasitesine sahip olmasından dolayı sahip olduğu bir avantajdır. Bu sonuçta yeni bir katalizör kullanılmaya başlandığında dinamik kullanım esnasında NH_3'ün aşırı dozda kullanılma riskini ve NO_x dönüşümünün başlama gecikmesini azaltır.

Soy metallere bir alternatif olarak vanadyum ve bakır gibi geçiş metalleri mordenit ve Y zeolit üzerine bırakılmış ve bu katalizörler arasında bakır bırakılmış Y zeolit 300-380 ^oC sıcaklıkları arasında NO'nun %90'dan fazla dönüşümüyle en iyi aktiviteyi göstermiştir[67].

Kabul edilebilir sıcaklıklar ve dönüşüm oranlarında NO_x'lerin seçici indirgenmesi için seçimli katalitik indirgeme katalitik prosesinin kullanımı esastır. Muhtemel reaksiyon şeması Tablo 5.1'de verilmiştir[68].

Tablo 5.1 Amonyak seçimli katalitik indirgemede muhtemel kısmi reaksiyonlar [68]

Seçici indirgeme $4\ NH_3+6NO \longrightarrow 5\ N_2 + 6\ H_2O$ $4\ NH_3+4NO+O_2 \longrightarrow 4\ N_2 + 6\ H_2O$
N_2O'nun üretimi $2\ NH_3+2O_2 \longrightarrow N_2O + 3\ H_2O$ $8\ NH_3+12NO+5O_2 \longrightarrow 10\ N_2O + 12\ H_2O$
Amonyağın oksidasyonu $4\ NH_3+7O_2 \longrightarrow 4NO_2 + 6\ H_2O$ $4\ NH_3+5O_2 \longrightarrow 4NO + 6\ H_2O$ $4\ NH_3+3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6\ H_2O$

NH_3 zehirli olduğu için otomobillerde kullanımında gerekli güvenlik önlemleri alınmalıdır yoksa kullanımı tamamen engellenmelidir. NH_3'e alternatif olarak ürenin kullanımı araştırılmaktadır. Üre emniyetlidir ve gerekli olan uygun dozda yapılması ve sulu çözelti olarak taşınması kolaydır. Üre suda yüksek çözünürlülüğe sahip olduğu için (20 ^oC'de 100 ml suda 180 g) bir depolama tankında yüksek konsantrasyonlarda taşınabilir. 100 ^oC'nin üzerindeki sıcaklıklarda üre aşağıdaki eşitliklere göre hidrolize olmaya ve bozunmaya başlar.

$$H_2N\text{-}\ CO\text{-}\ H_2N \longrightarrow 2.NH_2+CO \qquad (5.4)$$

$$H_2N\text{-}CO\text{-}H_2N+H_2O \longrightarrow 2NH_3+CO_2 \qquad (5.5)$$

Çok aktif $.NH_2$ radikali NO ile birlikte şu şekilde reaksiyona girer.

$$.NH_2+NO \longrightarrow N_2+H_2O \qquad (5.6)$$

İ İ İŞ

ı ı ı

Bu çal mada, do al zeolit klinoptilolit kullan larak bak r metaliyle iyon de i imi i lemi gerçekle tirilmi tir. Klinoptilolit olarak ülkemizin do al zeolit zenginlikleri içerisinde önemli bir yeri olan Manisa Gördes yöresi klinoptiloliti kullan lm t r. Klinoptilolitin haz rlanmas , yap lan analiz çal malar ve iyon de i tirme i lemleri bu bölümde verilecektir.

Do al zeolit klinoptiloliti ön i leme tabi tutmadan kullanmak oldukça ekonomik olmaktad r. Bununla birlikte do al zeolitin yap s nda yer de i tirebilen katyon olarak bulunan sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum iyonlar n n her biri çözelti faz nda bulunan iyonlara kar farkl seçicilik göstermektedir. Do al zeolitin hiçbir i leme tabi tutulmadan kullan lmas yla zeolitin yap s nda bulunan yer de i tirebilen iyonlar n büyük bir k sm çözeltide seçici oldu u iyon bulunmad nda zeolit yap s nda kalmakta ve zeolitin iyon de i tirme kapasitesinin tamam kullan lamamaktad r. Yap lan çal malar, do al klinoptiloliti ön i leme tabi tutulmadan kullan lmas yla katyon tutma oran n n çok dü ük ve iyon de i tirme i leminin yava oldu unu göstermi tir [55].

Deneylerde kullan lan zeolit (klinoptilolit) nümunesi Manisa Gördes bölgesinden, o bölgede faaliyet gösteren firma taraf ndan 2,4-4 mm aras nda boyutland r lm formda 25 kg.l k paketler halinde Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi laboratuvarlar na gönderilmi tir. Zeolitler iyon de i tirme i leminden önce -2+1,2 mm boyut grubuna getirilmi tir. Deneylere esas olan ve iyon de i imi yap lan klinoptilolitin ilk önce XRF (X-Ray Flourescence) cihaz nda kimyasal analizi gerçekle tirilmi ve sonuçlar Tablo 6.1'de verilmi tir. Kimyasal analizler klinoptilolitin yap s nda yer de i tirebilen katyon olarak sodyum, potasyum,

kalsiyum ve magnezyum bulunduğunu göstermektedir. Bu sonuçlara göre Ca^{++} ve K^{+} bakımından zengin olmasından dolayı numunenin K-klinoptilolit olduğu tespit edilmiştir. Numunenin K-klinoptilolit olması ısıl kararlılık açısından olumlu bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Manisa Gördes bölgesinden getirilen numunelerin klinoptilolit içeriğini belirlemek amacıyla XRD (X- ışını kırınımı) cihazı kullanılarak x-ışını kırınım desenleri elde edilmiştir (Şekil 6.1). Ham klinoptilolit için elde edilen bu kırınım desenlerine bakıldığında $2\theta^{o}$'da klinoptilolitin yapısını oluşturan bileşenlerden beklenen yerlerde pikler gözlenmektedir. Bu da yapının klinoptilolit olduğunu göstermektedir.

Tablo 6.1 Numunenin kimyasal analiz sonucu (XRF)

Bileşen	İçerik , %
SiO_2	75,84
Al_2O_3	11,32
Na_2O	0,18
MgO	0,71
P_2O_5	0,01
K_2O	3,76
CaO	2,12
TiO_2	0,08
MnO	0,01
Fe_2O_3	0,93

Ateşte kayıp: % 5,04

Şekil 6.1 Numunenin x-ışını kırınım deseni

6.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Amonyum nitrat ($NH_4 NO_3$), bakır (II) nitrat [$Cu(NO_3)_2$] ve % 37'lik hidroklorik asit (HCl) çözeltisi kullanılmıştır.

6.3. İyon Değiştirme İşlemi

Bu çalışmada klinoptilolit türü olduğu belirlenen zeolitler -2+1,2 mm boyutuna getirilerek zeolitin iyon değiştirme özelliğinden faydalanılmıştır. Katalitik etki yapacak metal olarak da soy metallere göre oldukça ucuz olan bakır seçilmiştir.

İyon değiştirme işlemi sırasında yapılan işlemler şu şekildedir;

- Zeolitin yapısında bulunan su kristallerinin gözeneklerden çıkartılması amacıyla zeolitler 4,5 saat süreyle 450 ^oC sıcaklıktaki fırında bekletildi.
- Doğal zeolit içerisindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla 2 M HCl çözeltisi içerisinde hot plate üzerinde 20 saat süreyle bekletildi.
- 2 N amonyum nitrat çözeltisinde 110 ^oC sıcaklıkta 10 saat süreyle bekletildi.
- 500 ^oC sıcaklıktaki fırında 10 saat süreyle bekletildi.
- 1,5 N bakır (II) nitrat çözeltisinde hot plate üzerinde 40 saat süreyle demlendi.

Yapılan bu işlemler sonucunda 9245 ppm bakır zeolit üzerinde bırakılmıştır.

6.4. Yapılan Analizler

Numuneler üzerinde iyon değiştirme işlemi sırasında yapılan her işlemden sonra kimyasal analiz (XRF), XRD ve BET yüzey alanı ölçüm analizleri yapılmıştır. Ayrıca yapılan işlemlerin Si/Al oranına ne gibi etkisi olduğunu belirlemek amacıyla da Si/Al oranları her işlem sonrasında yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre hesaplanmıştır.

6.4.1 Kimyasal analiz

İyon değiştirme işlemi esnasında zeolit içeriğindeki değişimleri görebilmek ve Si/Al oranlarını hesaplayabilmek amacıyla yapılan her işlem sonrasında numuneler alınarak kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Orijinal numune, 450 ^{o}C sıcaklıkta fırında 4,5 saat bekletilmiş numune, HCl çözeltisinde 20 saat işlem görmüş numune, amonyum nitrat çözeltisi içinde 110 ^{o}C sıcaklıkta 10 saat bekletilip 500 ^{o}C sıcaklıkta 10 saat bekletilmiş numune ve bakır (II) nitrat çözeltisinde 40 saat süreyle bekletilmiş numune olmak üzere 5 adet numunenin kimyasal analizleri XRF cihazında pres tablet yöntemiyle yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Analiz sonuçlarından özellikle HCl işleminden sonra Al_2O_3 miktarının azalma gösterdiği ve iyon değiştirme işlemi sonucunda zeolit üzerinde 9245 ppm bakır bırakıldığı anlaşılmaktadır.

Klinoptilolitin yapısıdaki Al_2O_3 oranının azalması zeolit katalizörler için önemli bir değer olan Si/Al oranını etkilemektedir. Bu yüzden her işlem sonrasında Si/Al oranı hesaplanarak Tablo 6.3'de verilmiştir.

Tablo 6.3 Numunelerde Si/Al oranı değişimi

	1 nolu numune	2 nolu numune	3 nolu numune	4 nolu numune	5 nolu numune
Si/Al Oranı	5,9172	5,3413	8,2568	8,3396	8,419

6.4.2. X-ışını kırınımı

XRD (X-ışını kırınımı), katı maddelerin tanınmasında ve kristal yapılarının belirlenmesinde kullanılan bir kırınım yöntemidir. Bu kırınım yönteminin temelinde, her kristalin kendine özgü bir atomik yapısının olması ve bu yapının X- ışını kırınım

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

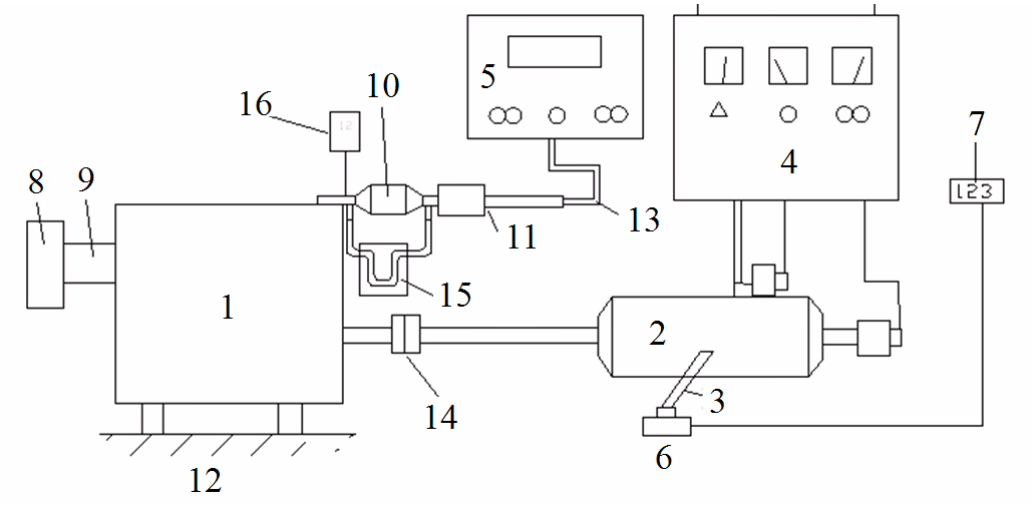
7.1. Deneylere İlişkin Özellikler

Burada deney yeri, deney motoru ve deneyde kullanılan ölçüm cihazlarından bahsedilecektir.

7.1.1. Deney yeri

Deneyler Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Karabük Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Anabilim Dalı Laboratuvarında yapılmıştır. Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Anabilim Dalı Laboratuvarı deney tesisatının genel görünüşü Şekil 7.1 ve şematik görünüşü Şekil 7.2'de verilmiştir.

Şekil 7.1. Deney yeri ve tesisatının genel görünümü



Şekil 7.2 Deney tesisatının şematik görünümü

1. Deney motoru, 2. Elektrikli dinamometre, 3. Dinamometre baskı kolu, 4. Deney seti, 5. Egzoz gaz analiz cihazı, 6. Yük hücresi (load cell), 7. İndikatör, 8. Karbüratör, 9. Emme manifoldu, 10. Zeolit katalizör 11. Egzoz borusu ve susturucu, 12. Sabit şasi, 13. Egzoz probu, 14. Bağlama flanşı, 15. U manometresi, 16. Yüksek sıcaklık termometresi

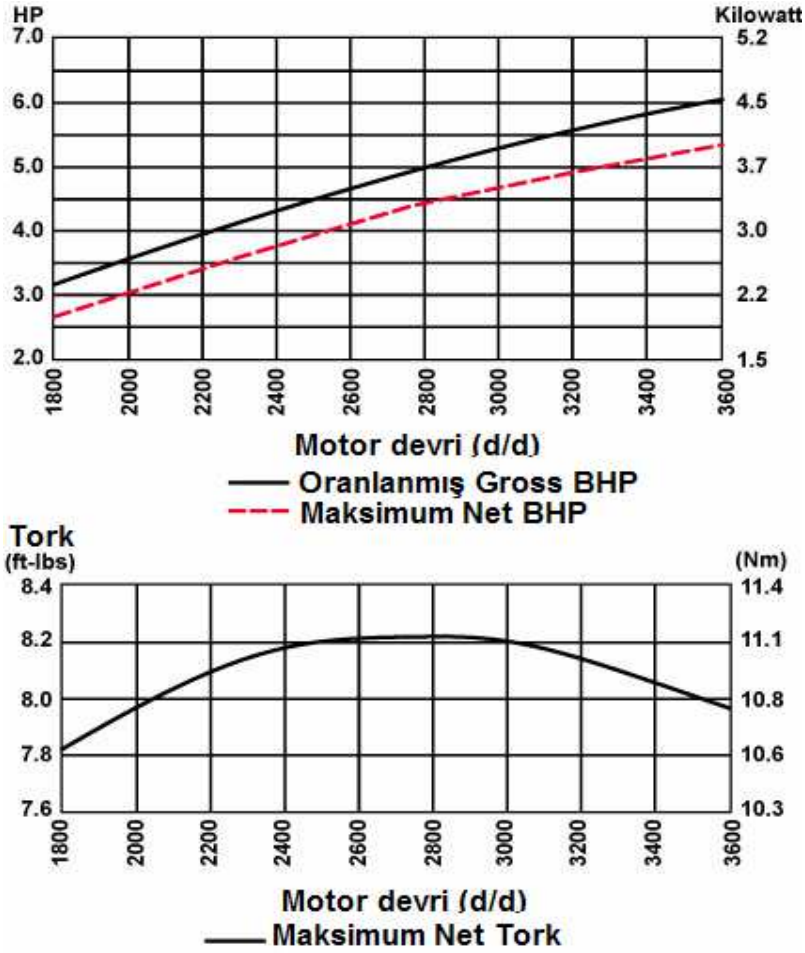
7.1.2. Deney motorunun teknik özellikleri

Deneylerde kullanılan motorun teknik özellikleri Tablo 7.1'de, genel görünüşü ise Şekil 7.3'de verilmiştir. Şekil 7.4'de ise motora ait güç ve tork eğrileri verilmiştir.

Tablo 7.1 Deney motorunun teknik özellikleri [72]

Markası	Briggs and Stratton-Vanguard
Motor gücü	6 HP (3600 d/d)
Maksimum tork	11,1 Nm (2800 d/d)
Silindir sayısı	1
Silindir çapı	68 mm
Piston kursu	50 mm
Silindir hacmi	182 cm^3
Çalışma Prensibi	4 zamanlı
Ateşleme	Magnetron- Elektronik
Ağırlık	15.9 kg
Yağ kapasitesi	0,6 L
Karbüratör	Şamandıralı
Regülatör	Mekanik
Yakıt Tankı	3,6 l
Hava filtresi	Çift elemanlı

Şekil 7.3 Deney motorunun görünüşü

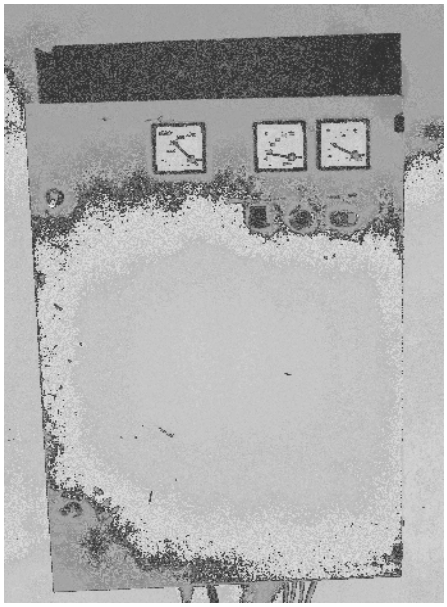


Şekil 7.4 Deney motorunun güç ve moment eğrisi [72]

7.2. Deneyde Kullanılan Ölçüm Cihazları

7.2.1. Motor deney seti ve dinamometresi

Deneylerde motorun yüklenmesi için Kemsan marka, 10 kW gücünde elektrikli dinamometre kullanılmıştır. Deney seti, motor momentini, hızını ve sıcaklığını ölçebilecek donanıma sahiptir. Dinamometre kontrol ünitesi ile motorun istenilen devirde hassas olarak yüklenmesi ve marş yaptırılması mümkün olmaktadır (Şekil 7.5.).



Şekil 7.5 Dinamometre kontrol ünitesi.

7.2.2. Egzoz gaz analizörü

Deneylerde kullanılan egzoz gaz analizörü, Sun MGA-1200 marka olup, egzozdan çıkan CO, CO_2, HC ve O_2 değerlerini hacimsel olarak ölçebilmektedir. Cihaz yanmış gazların analiz edilmesi ile H/Y oranı veya hava fazlalık katsayısını ve motor devrini de ölçebilmektedir. Şekil 7.6'da egzoz gaz analizörünün görünüşü ve Tablo 7.2'de ise egzoz gaz analizörünün ölçüm sınırları ve hassasiyeti verilmiştir.

Şekil 7.6 Egzoz gaz analiz ölçüm cihazı

Tablo 7.2 Egzoz gaz analizörünün ölçüm sınırları ve hassasiyetleri

PARAMETRE	ÖLÇÜM SINIRI	HASSASİYET
CO	0-%10	%0,01
CO2	0-%20	%0,01
HC	0-200 / 0-20000	1 ppm / 10 ppm
O2	0-%21	%0,1
HFK	0,80-2,00	0,001
AFR	5,0-30,0	0,01
Motor Devri	0-9000	1 d/d

7.2.3. Yük hücresi

Dinamometre gövdesinde oluşan baskı kuvvetini ölçmek için Esit marka SP 100 kg C1 yük hücresi (load cell) ve PWI-P marka indikatör kullanılmıştır. Deney sonunda ölçülen kuvvet, kuvvet kolu ile çarpılarak motor momenti hesaplandı. Yük hücresi ve indikatörün görünümleri Şekil 7.7.'de verilmiştir.

Şekil 7.7 Yük hücresinin ve indikatörün görünümü

7.2.4. Sulu manometre (U manometresi)

Zeolit katalizör giriş ve çıkışı arasında oluşan statik basınç farkını belirlemek için laboratuvar yapımı "U" şeklinde kıvrılmış 5 mm iç çaplı şeffaf hortumdan oluşan manometrede saf su kullanılmıştır. Manometrenin bir ucu zeolit katalizörün girişine diğer ucu ise çıkışına bağlanmıştır.

7.2.5. Yüksek sıcaklık termometresi

Katalizör girişi öncesinde egzoz sıcaklığının ölçülmesinde TES 1320 marka K tipi termometre kullanılmıştır. Termometre iki girişli olup 1 ^{o}C aralıklarla -50 ^{o}C'den 1300 ^{o}C sıcaklığa kadar olan sıcaklık değerlerini dijital olarak gösterebilmektedir. Termometrenin -50 ^{o}C'ile 1000 ^{o}C sıcaklık aralığındaki hassasiyeti okunan değerin %3'ü ±1 ^{o}C'dir. 1000 ^{o}C-1300 ^{o}C sıcaklıkları arasında okunan değerin %5'i ±1 ^{o}C'dir. Egzoz sistemindeki sıcaklık silindir kapağındaki egzoz çıkışından itibaren 87 cm'lik mesafeden ölçülmüştür. Termometre Şekil 7.8'de gösterilmiştir.

Şekil 7.8 Yüksek sıcaklık termometresi

7.2.6. Zeolit katalizör

Katalizör olarak Manisa-Gördes yöresinden temin edilen ve Bölüm 6'da açıklanan analizlerin yapılması sonucunda klinoptilolit türü doğal zeolit olduğu belirlenen ve boyutları 1,4-2,00 mm elek arası olan bakır iyonu değiştirilmiş zeolit tanecikleri kullanılmıştır.

Zeolitler egzoz üzerinde susturucudan önce tasarımı ve imali gerçekleştirilen çevresi 1,5 mm çapında delinmiş, çapı 25 mm olan 200 cm^3 hacminde silindirik bir kolona egzoz gazları mutlaka silindirin içinden geçecek biçimde yerleştirilmiştir. Kolona konulan zeolit miktarı ise kolonun zeolitle tam dolu olması durumundaki zeolit miktarı belirlenerek bu miktarın % 61'i olan 58 gram zeolit olarak belirlenmiş ve kolona yerleştirilmiştir. Tasarımı ve imali gerçekleştirilen kolon ve zeolitler Şekil 7.9'da verilmiştir.

Şekil 7.9 Zeolitlerin konulduğu kolon ve zeolitler

7.3. Egzoz Emisyon Deneyleri

Egzoz emisyon deneylerine motor çalışma sıcaklığına geldikten ve cihaz kararlı hale geldikten sonra başlanmıştır. Egzoz emisyon deneyleri motor boşta iken 1700, 1900, 2100, 2300, 2500, 2700, 2900, 3100, 3300 ve 3500 d/d'da ve tam yükte iken 1900, 2100, 2300, 2500, 2700, 2900 ve 3100 d/dak'da yapılmıştır. Ölçümler egzoza zeolit ilave edilmeden ve zeolit ilave edilmiş halde ölçülmüştür. Cihazdan CO, CO_2, HC, O_2 ve HFK ve motor devir değerleri okunmuş ve kaydedilmiştir. Zeolit katalizörlü emisyon ölçümlerinden önce katalizörün aktivasyonu için 350 ^oC egzoz sıcaklığında motor 1 saat süreyle çalıştırıldıktan sonra emisyon ölçümlerine geçilmiştir. Deneylerde motor yakıtı olarak 95 oktan kurşunsuz benzin kullanılmıştır.

Ayrıca egzoza yerleştirilen zeolitlerin meydana getirdiği statik basınç düşme değerleri U manometresiyle ölçülmüştür. Bunun yanında egzoz sıcaklık değerleri katalizör girişinde yüksek sıcaklık termometresi yardımıyla ölçülmüştür.

BÖLÜM 8. DENEY SONUÇLARI

8.1. Egzoz Emisyon Ölçümleri

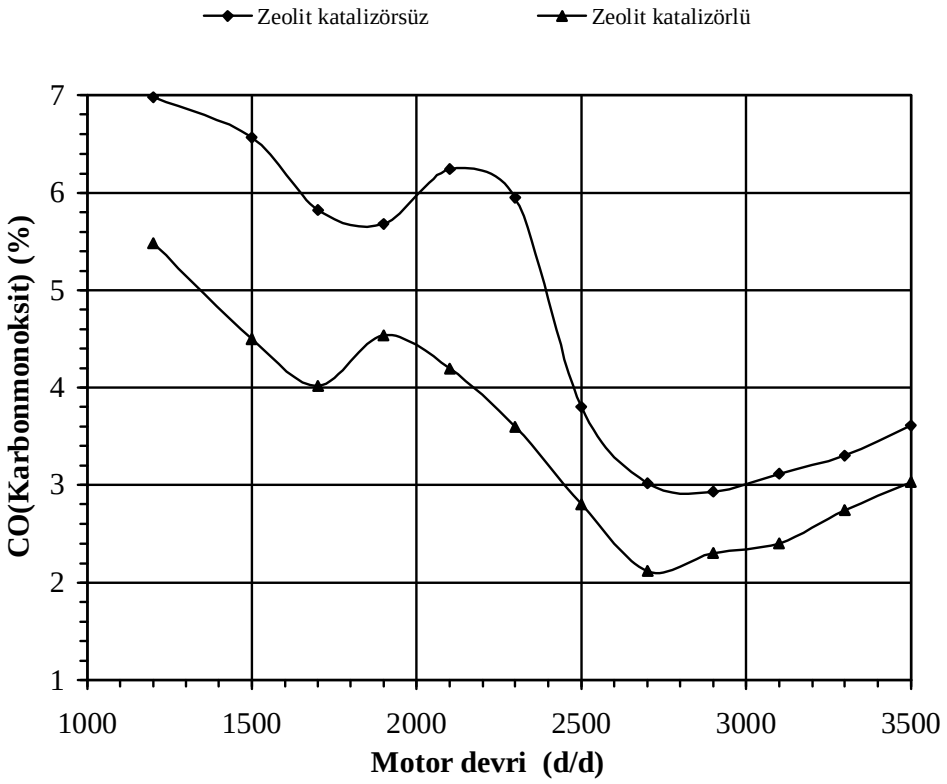
Benzinli motorlarda bakır iyonu değiştirilmiş klinoptilolit türü doğal zeolitin egzoz emisyonlarına etkisini belirlemek amacı ile motor boşta iken ve tam yük konumunda iken değişik devirlerde egzoz sistemine herhangi bir ilave yapılmadan ve zeolitler egzoz sistemine ilave edilmiş kolon içerisine konulmuş halde deneyler yapılmıştır. Deneylere ait sonuçlar Ekler B kısmında Tablo B.1, Tablo B.2, Tablo B.3, Tablo B.4, Tablo B.5, Tablo B.6'da sırasıyla verilmiştir.

8.1.1. Zeolit katalizörün karbonmonoksit emisyonuna etkisi

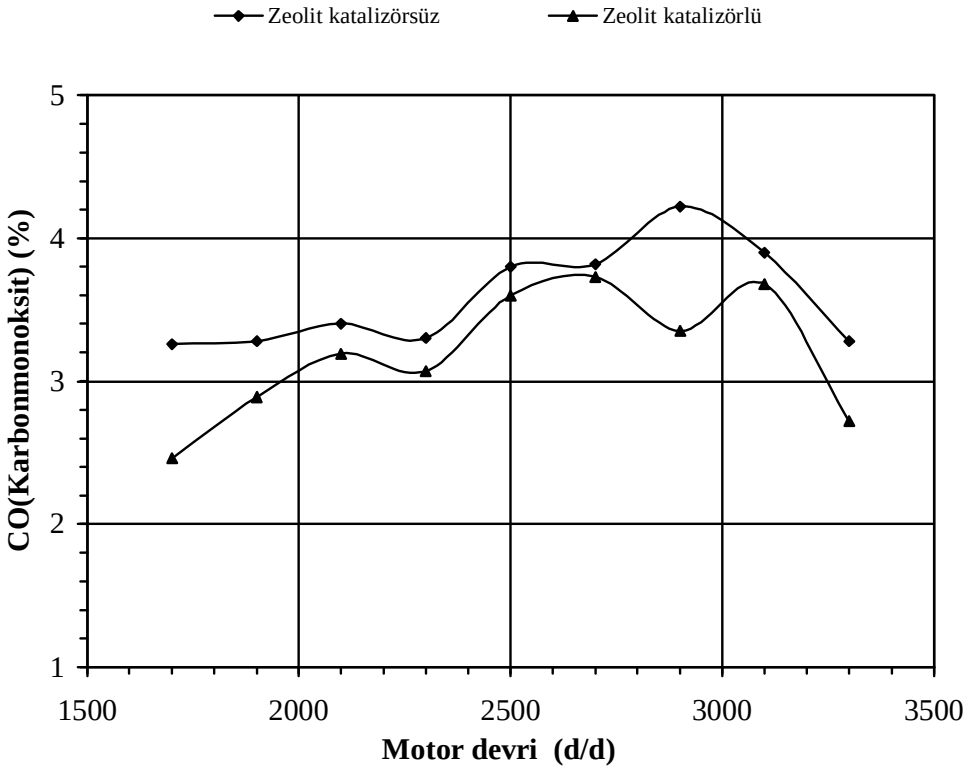
Motor egzozuna zeolit katalizör ilavesi motor hem boşta iken hem de tam yük pozisyonunda iken karbonmonoksit emisyonunu düşürmüştür (Şekil 8.1, Şekil 8.2, Tablo Ek B1, Tablo Ek B2, Tablo Ek B3 ve Tablo Ek B4).

Motor egzozunda zeolit katalizör ilavesi motor boşta iken karbonmonoksit emisyonunda ortalama %25 azalma meydana getirmiştir. Motor boşta iken maksimum karbonmonoksit azalması %39,5 ile 2300 d/d'da gerçekleşmiştir. 2300 d/d'dan büyük ve küçük motor devirlerinde ise giderek daha düşük oranlarda karbonmonoksit azalması gerçekleşmiştir. Bunun sebebi bu devirdeki egzoz gazı sıcaklığının zeolit katalizörün verimli çalışma sıcaklığına uygun olmasından kaynaklanmaktadır. Karbonmonoksit azalmasının en az olduğu devir değeri ise %16,1 azalma ile 3500 d/d'da gerçekleşmiştir. Bunun sebebi ise bu devir değerinde egzoz gazlarının zeolit katalizörle olan temas süresinin oldukça azalmış olmasıdır. Düşük devirlerdeki karbonmonoksit azalmasındaki düşüşün sebebi egzoz gazı sıcaklığının düşük olmasıdır.

Motor tam yükte iken ise bütün motor devir değerlerinde karbonmonoksit emisyon değerlerinde zeolit katalizörlü çalışmada zeolit katalizörsüz çalışmaya göre düşük değerler elde edilmiştir. Fakat motor tam yükte iken elde edilen karbonmonoksit emisyonlarındaki azalma motor boşta çalışırken elde edilen azalmadan daha düşük olmuştur. Bunun sebebi zeolit katalizörden geçen egzoz gazı miktarının artması ve egzoz gazlarının zeolit katalizöre giriş sıcaklıklarının daha yüksek olmasıdır. Ayrıca motor tam yüklü konumda iken egzoz gazı geri basıncının motorun boşta çalışması durumundaki değerinden daha yüksek olmasının da bunun üzerinde etkisi olmaktadır.



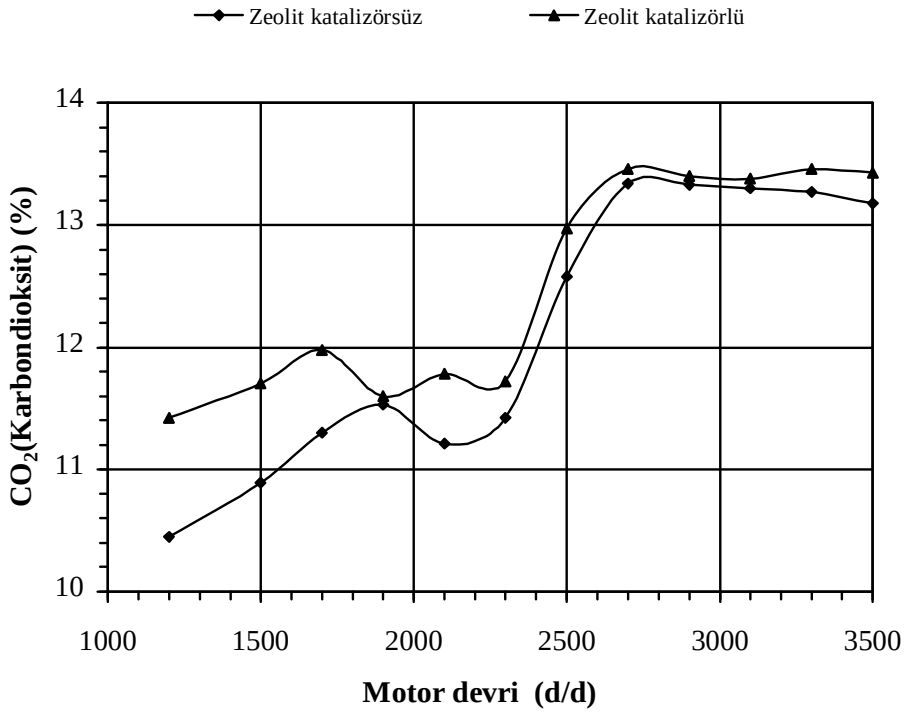
Şekil 8.1 Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak CO emisyonunun değişimi



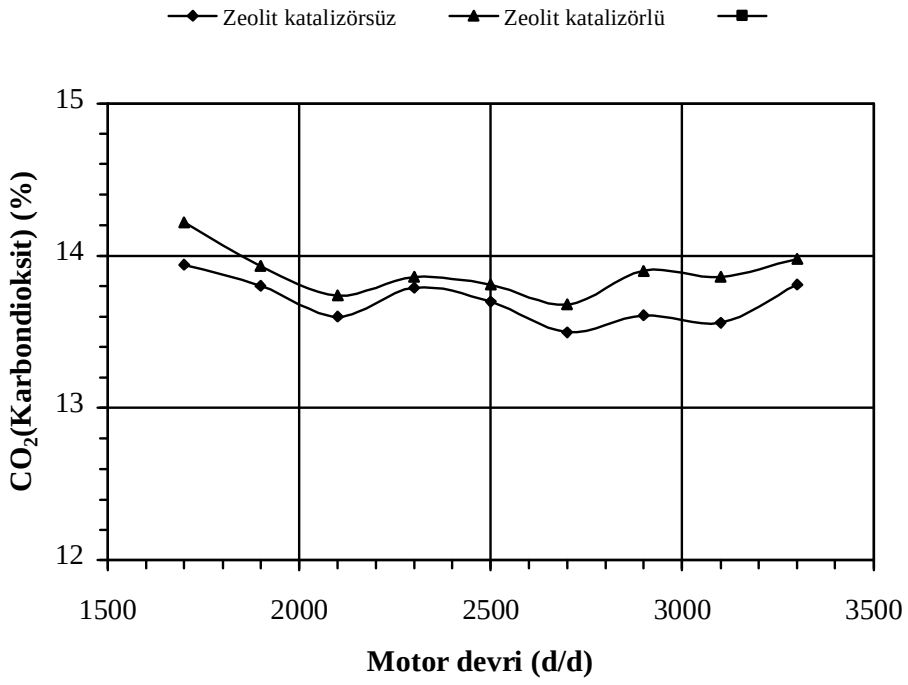
Şekil 8.2 Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak CO emisyonunun değişimi

8.1.2. Zeolit katalizörün CO_2 emisyonuna etkisi

Şekil 8.3, Şekil 8.4, Tablo Ek B1, Tablo Ek B2, Tablo Ek B3 ve Tablo Ek B4'de motor boşta iken ve tam yük pozisyonunda iken zeolit katalizörlü ve zeolit katalizörsüz çalışmada karbondioksit emisyonunun motor devir sayısına bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Motor egzozuna zeolit katalizör ilavesi motor hem boşta hem de tam yük pozisyonunda iken karbondioksit emisyonunu artırmıştır. Bunun sebebi zeolit katalizörün egzoz gazı içerisindeki karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonlarını dönüştürmesidir.



Şekil 8.3 Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak CO_2 emisyonunun değişimi



Şekil 8.4 Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak CO_2 emisyonunun değişimi

8.1.3. Zeolit katalizörün hidrokarbon emisyonuna etkisi

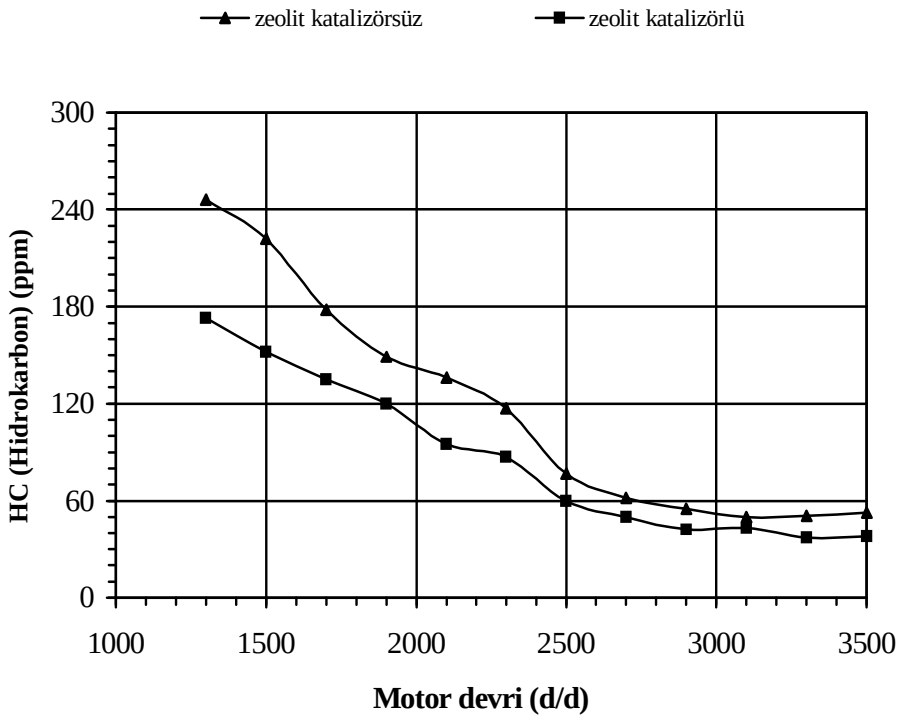
Motor egzozuna zeolit katalizör ilavesi motor hem boşta hem de tam yük pozisyonunda iken hidokarbon emisyonunu düşürmüştür (Şekil 8.5, Şekil 8.6, Tablo Ek B1, Tablo Ek B2, Tablo Ek B3 ve Tablo Ek B4).

Motor egzozunda zeolit katalizör ilavesi, motor boşta iken hidrokarbon emisyonunda ortalama %24 azalma meydana getirmiştir. Motor boşta iken maksimum hidrokarbon azalması %31,5 ile 1500 d/d'da gerçekleşmiştir. 1500 d/d'dan büyük motor devirlerinde ise daha düşük oranlarda hidrokarbon azalması gerçekleşmiştir. Bunun sebebi bu devirde egzoz gazının zeolit katalizörle temas süresinin daha uzun olmasıdır. Hidrokarbon azalmasının en az olduğu devir değeri %14 azalma ile 3100 d/d'da gerçekleşmiştir. Bunun sebebi, bu devir değerinde egzoz gazlarının zeolit katalizörle olan temas süresinin iyice azalmış olmasıdır.

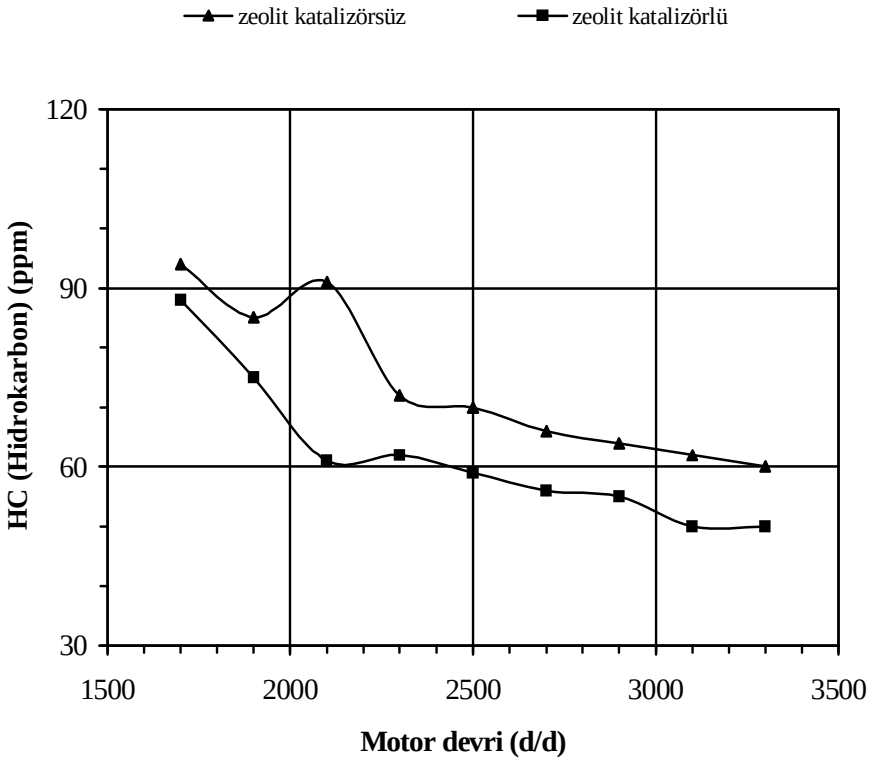
Motor tam yükte bütün motor devir değerlerinde, hidrokarbon emisyon değerlerinde zeolit katalizörlü çalışmada zeolit katalizörsüz çalışmaya göre düşük değerler elde edilmiştir. Fakat motor tam yükte iken elde edilen hidrokarbon emisyonlarındaki azalma, motor boşta çalışırken elde edilen azalmadan daha düşük olmuştur. Bunun sebebi, zeolit katalizörden geçen egzoz gazı miktarının artması ve egzoz gazlarının zeolit katalizöre giriş sıcaklıklarının daha yüksek olmasıdır. Ayrıca motor tam yüklü konumda iken egzoz gazı geri basıncının motorun boşta çalışması durumundaki değerinden daha yüksek olmasının da bunun üzerinde etkisi vardır.

8.1.4. Egzoz gaz sıcaklığı değişimi

Şekil 8.7, Tablo Ek B5'de motor boşta ve tam yük pozisyonunda zeolit katalizör girişindeki egzoz gazı sıcaklıklarının motor devir sayısına bağlı olarak değişimleri

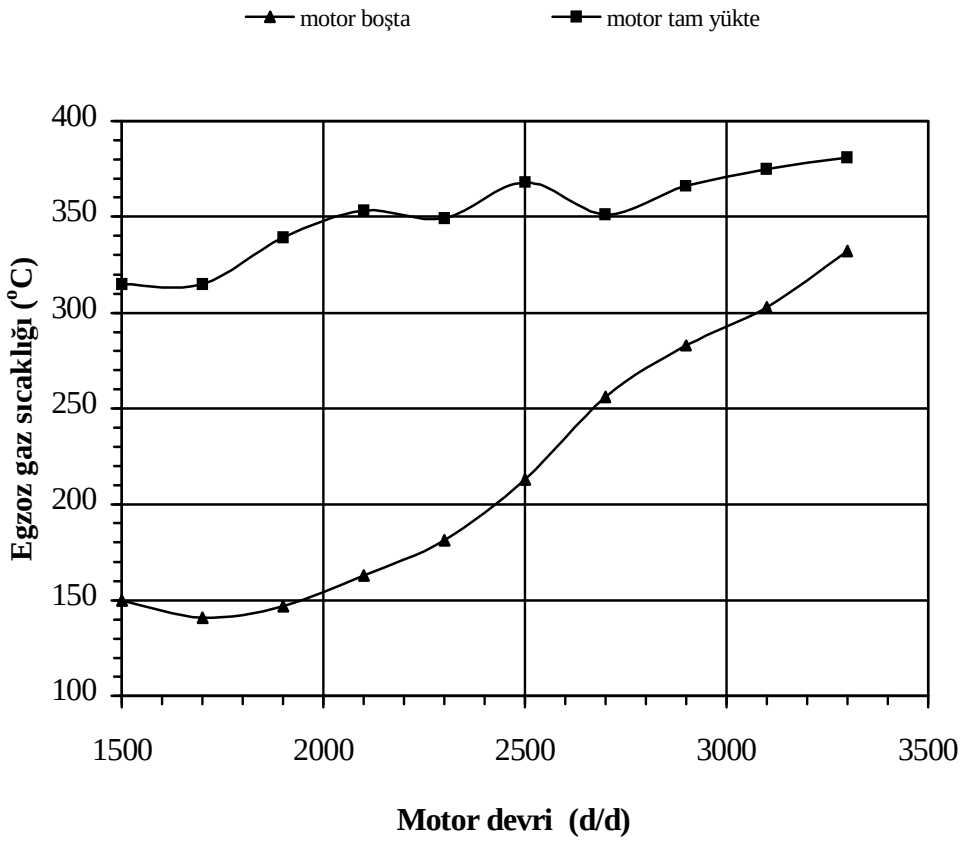


Şekil 8.5 Motor boşta iken motor devrine bağlı olarak HC emisyonunun değişimi



Şekil 8.6 Motor tam yükte iken motor devrine bağlı olarak HC emisyonunun değişimi

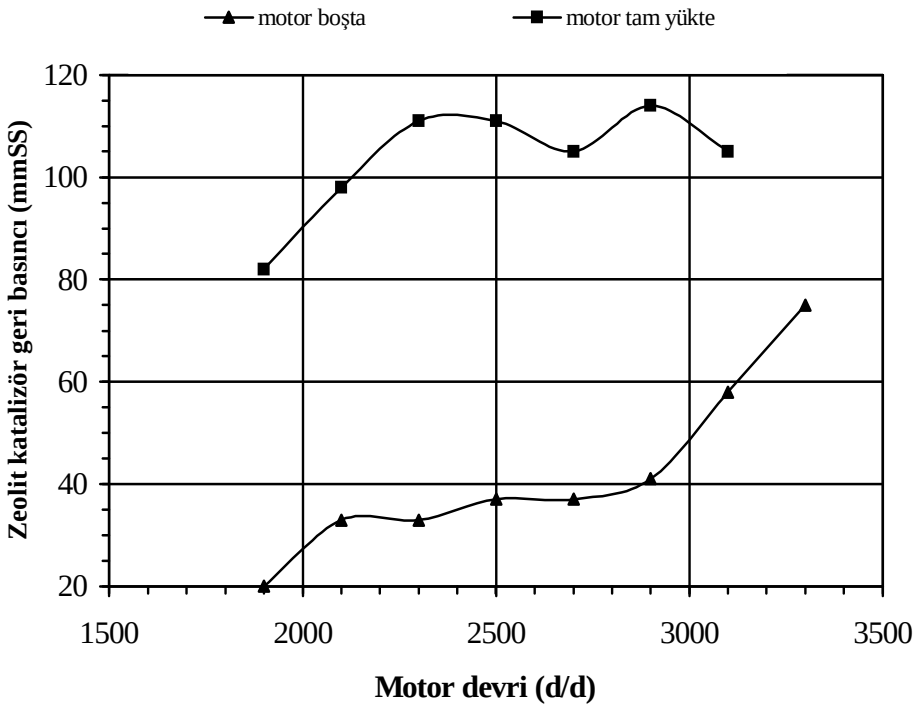
görülmektedir. Zeolit katalizör girişindeki sıcaklık değerleri, motor hem boşta hem de tam yük pozisyonunda iken devir sayısına bağlı olarak artış göstermiştir. Bu artış motor boşta çalışmada iken daha fazla bir eğimle olurken, motor tam yükte iken yapılan çalışmada daha düşük bir eğimde gerçekleşmiştir. Sıcaklık değeri olarak motorun tam yükteki çalışmasındaki değerler sürekli motorun boşta çalışmasındaki değerlerden yüksek olarak elde edilmiştir. Zeolit katalizör girişindeki maksimum sıcaklık değerleri motor tam yükte iken 3300 d/d'da 381 ^{o}C olurken, motorun boştaki çalışmasında 3300 d/d'da 332 ^{o}C olmuştur. Zeolit katalizör girişindeki minimum sıcaklık değerleri motor tam yükte iken 1500 ve 1700 d/d'da 315 ^{o}C olurken, motorun boştaki çalışmasında 1700 d/d'da 141 ^{o}C olmuştur.



Şekil 8.7 Motor boşta ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak egzoz sıcaklıklarının değişimi

8.1.5. Zeolit katalizör geri basıncı

Zeolit katalizör geri basıncı, zeolit katalizör giriş ve çıkışı arasındaki statik basınç farkıdır. Zeolit katalizör girişindeki basınç, çıkışındaki basınçtan daima yüksek çıkmaktadır. Motor boşta ve tam yükte iken zeolit katalizör geri basıncının değişimi Şekil 8.8 ve Tablo Ek B6'da verilmiştir. Şekil incelendiğinde maksimum zeolit katalizör geri basıncının motor boşta çalışmada 3300d/d'da 75 mmSS olduğu, motor tam yükte çalışmada ise 2900 d/d'da 114 mmSS olarak görülmektedir. Bütün motor devir sayısı değerlerinde motor boşta iken elde edilen zeolit katalizör geri basıncı değerleri, motor tam yükte iken elde edilen zeolit katalizör geri basıncı değerlerinden düşük olarak ölçülmüştür.



Şekil 8.8 Motor boşta ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak zeolit katalizör geri basıncının değişimi

BÖLÜM 9. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada benzinli motorlardan kaynaklanan kirleticilerin azaltılabilmesi amacıyla Türkiye'de oldukça fazla rezervi bulunan klinoptilolit türü doğal zeolit, iyon değiştirme özelliğinden faydalanılarak katalizör olarak kullanılmak üzere hazırlanmıştır.

Zeolitler, alkali ve toprak alkali elementler içeren sulu alüminyum silikatlar olarak tanımlanmaktadır. Doğal olarak bulunabildiği gibi sentetik olarak da elde edilebilmektedir. Zeolitler kristal yapıları, fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle sanayinin önde gelen hammaddeleri arasında yer almaktadır. İyon değişimi yapabilme, absorpsiyon özelliği ve düzenli kanal yapılarına sahip olmaları nedeniyle moleküler elek olarak kullanılabilirlikleri, silis içerikleri, hafiflikleri ve gözenekli yapısı zeolitlere aranan hammadde özelliğini kazandırmış ve katalitik proseslerde kullanılabileceğini göstermiştir.

Manisa-Gördes yöresinden temin edilen zeolitlerle ilgili çeşitli analizler sonucunda K (Potasyum) tipi klinoptilolit olduğu belirlenmiştir. Bu da motor egzozunda kullanılması açısından olumlu bir özelliktir. Çünkü K tipi klinoptilolit daha yüksek sıcaklıklara (yaklaşık 750 ^{o}C) kadar bozulmadan yapısını korumaktadır. Yapılan iyon değiştirme işlemi sonucunda klinoptilolit üzerinde 9245 ppm bakır (Cu) bırakılmıştır. Zeolitlerin benzinli motor egzozuna yerleştirilmesi amacıyla, egzoz gazları mutlaka zeolitlerle temas edecek şekilde bir kolon tasarlanmış ve egzoz emisyon deneylerinde kullanılmıştır.

Egzoz emisyon deneyleri motor boşta ve motor tam yük konumunda iken motor devri değişimine bağlı olarak zeolit katalizörlü ve zeolit katalizörsüz olarak yapılmıştır. Deneylerde karbonmonoksit, karbondioksit ve hidrokarbon emisyonları incelenmiştir. Zeolit katalizörün azaltacağını düşündüğümüz azotoksit emisyonları,

emisyon cihazının azotoksit emisyonlarını ölçmemesi sebebiyle belirlenememiştir. Deneylerde zeolit katalizörün zarar görmemesi için kurşunsuz benzin kullanılmıştır. Deneylerde ayrıca egzoz gaz sıcaklıkları ve egzoz gazı geri basınç değerleri belirlenmiştir.

Egzoz emisyonları incelendiğinde motorun hem boşta çalışmasında, hem de tam yük çalışmasında karbonmonoksit ve hidrokarbon emisyonunda düşüş meydana geldiği görülmüştür. Ancak boşta çalışmadaki düşüş, her iki emisyon için de tam yükte çalışmadaki emisyon düşüşünden daha yüksek olmuştur. Karbondioksit emisyonları ise motorun hem boştaki çalışmasında hem de tam yükteki çalışmasında zeolit katalizörlü çalışmada daha yüksek değerde olmuştur. Bu durum, zeolit katalizörün dönüşüm yaptığının bir diğer göstergesidir.

Yapılan deneylerde maksimum emisyon azalma değerleri, motorun boşta çalışmasında elde edilmiş olup, karbonmonoksit emisyonundaki maksimum azalma 2300 d/d'da %39,5, hidrokarbon emisyonundaki maksimum azalma ise 1500 d/d'da %31,5 olarak elde edilmiştir.

Yapılan deneylerde azotoksit emisyonları emisyon cihazının bu emisyonları ölçmemesi nedeniyle ölçülememiştir. Azotoksitleri de ölçen bir egzoz emisyon cihazıyla zeolit katalizörün azotoksit emisyonlarına etkisi incelenebilir. Ayrıca, günümüz benzinli araçlarında yaygın olarak kullanılan üç yollu katalizörlerle de karşılaştırılıp, aynı şartlardaki emisyon dönüşüm değerleri de incelenebilir.

Emisyon deneyleri sırasında ölçümler önce zeolit katalizörsüz olarak yapılmış, daha sonra motor egzozuna zeolit katalizör ilave edilerek ölçümler tekrarlanmıştır. Ölçümler aynı motor üzerinde yapılmış olmasına rağmen, mümkün olması halinde emisyonların eş zamanlı yapılması daha uygun olacaktır.

Deneylerde motorun hem boşta çalışmasında ve hem de tam yükte çalışmasında değişken parametre olarak motor devri alınmıştır. Katalizör dönüşümünü etkileyebilecek hava/yakıt oranı ve sıcaklık değerleri değişken parametre alınarak ta deneyler yapılabilir.

KAYNAKLAR

[1] SAKIZCI M., Zeolit ve Silikat Üzerinde Egzoz Gazları ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu (Katalitik Konvertörler), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1997

[2] ÇAKIROĞLU M., Motorlu Taşıt Trafiğinde Egzoz Emisyonu, Birinci Ulusal Ulaşım Sempozyumu, İstanbul, s.565-573, 1996

[3] DAS, R.K, BHATTACHARYYA, S., GHOSH, B.B, DUTTAGUPTA, M., Development and Performance Studies on Ion-Exchanged X-Zeolites as Catalysts for SI Engine Emission Control, SAE paper number: 971652 , 1997

[4] TRAA Y., BURGER B. AND WEİTKAMP J., Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO_x with hydrocarbons, Microporous and Mesoporous Materials, v.30, 3-41 p., 1999

[5] BHATTACHARYA S. AND DAS R.K., Emission Control Through Cu-exchanged X-zeolite Catalyst: Experimental Studies and Theoretical Modeling, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, v.122, 106-111 p , January 2000

[6] NAG P., GHOSH B.B. , DAS R.K. AND DUTTAGUPTA M., NO_x Reduction in SIE Exhaust Using SCR Technique, SAE paper number: 980935, 1998

[7] DAS R.K., BHATTACHARYA S., DUTTAGUPTA M. AND GHOSH B.B., Theoretical and Experimental Analysis of Iron-exchanged X-zeolite Catalyst for SIE Emission Control. Experimental Thermal and Fluid Science v.19, 214-222 p, 1999

[8] WOLFGANG H., KÖNİG A., RİCHTER T. AND PUPPE L., Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing Exhaust Gas, SAE paper number: 900496, 1990

[9] MONROE R.M., DİMAGGİO C.L., BECK D.D. AND MATEKUNAS F.A., Evaluation of a Cu/Zeolite Catalyst to Remove NO_x from Lean Exhaust, SAE paper number: 930737 ,1993

[10] GARCİA-CORTES J.M., PEREZ-RAMİREZ J., ILLAN-GOMEZ M.J., KAPTAİJN F., MOULİJİN J.A. AND SALİNAS-MARTİNEZ DE LECEA., Comparative Study of Pt-based Catalysts on Different Supports in the Low Temperature De-NO_x SCR with Propane, Applied Catalyst B, v.30, 399-408 p, 2001

[11] LİESE T., LÖFFLER E. AND GRÜNERT W.,SCR of NO by Methane over CeO_2 – Zeolite Catalysts-Active Sites and Reaction Steps, J.of Catalyst, n.197, 123-130 p., 2001

[12] CHO B.K., NO Reduction by HCs over Cu-ZSM-5 Monolith Catalyst under Lean Conditions: Steady-State Kinetics, J.of Catalyst, n.142, 418-429 p.,1993

[13] DAS, R.K, GHOSH, B.B, BHATTACHARYYA, S., DUTTAGUPTA, M., Catalytic Control of SI Engine Emissions over Ion-Exchanged X-Zeolites, Presented at ASME-ASIA 97, Singapore, 1997

[14] BHATTACHARYYA, S., and DAS, R.K, Catalytic Reduction of NO_x in Gasoline Engine Exhaust over Cupper- and Nickel-Exchanged X-Zeolite Catalysts, Energy Conversion Management, v.42, 2019-2027 p., 2001

[15] MARTENS, J.A., CAUVEL, A., JAYAT, F., VERGNE, S., JOBSON, E., Molecule Sieving Catalysts for NO Reduction with Hydrocarbons in Exhaust of Lean Burn Gasoline and Diesel Engines, Applied Catalysis B: Enviromental, v.29, 299-306 pp., 2001

[16] KÖNIG, A., RICHTER, T., KRUTSCH, B., JOBSON, E., NOIROT, R., PREIS, M., CHEVRIER, M., LEVERONI, E., Research Results on Process and Catalyst Materials for Lean NO_x Conversion, SAE paper number: 962041, 1996.

[17] OKADA, O., TABATA, T., KOKITSU, M., OHTSUKA, H., SABATINO, L.M.F., BELLUSSI, G., Advanced Catalyst for NO_x Reduction Using Hydrocarbons from Lean-Burning Gas Engine, Applied Surface Science, v.121/122, 267-272 p., 1997

[18] LÜTKEMEYER, G., WEINOWSKI, R., LEPPERHOFF, G., BROGAN, M.S., BRISLEY, R.J., WILKINS, A.J.J., Comparison of De-NO_x and Adsorber Catalysts to Reduce NO_x-Emissions of Lean-Burn Gasoline Engines, SAE paper number: 962046, 1996.

[19] HELD, W., KÖNIG, A., RICHTER, T., PUPPE, L., Catalytic NO_x Reduction in Net Oxidizing, SAE paper number: 900496, 1990.

[20] YOKOMICHI, Y., YAMABE, T., KAKUMOTO, T., OKADA, O., ISHIKAWA, H., NAKAMURA, Y., KIMURA, H., YASUDA, I., Theoretical and Experimental Study on Metal-Loaded Zeolite Catalysts for Direct NO_x Decomposition, Applied Catalysis B: Enviromental, v.28, 1-12 pp., 2000

[21] HEIMRICH, M.J. and DEVINEY, M.L., Lean NOx Catalyst Evaluation and Characterization , SAE paper number: 930736 , 1993.

[22] ITO, E., HULTERMANS, R.J., CALIS, H.P., JANSEN, J.C., VAN BEKKUM, H., VAN DEN BLEEK, C.M., Cerium-Exchanged Zeolites Grown on Metal Gauze: A New Catalyst System Applicable for NO_x Reduction in Mobile Engine Exhaust, Catalysis Today v.27, 123-128 pp., 1996

[23] KİM, M.H., HWANG, U-C., NAM, I-S., KIM, Y.G., The Characteristics of a Copper-Ion Exchanged Natural Zeolite for NO Reduction by NH_3 and C_3H_6, Catalysis Today, v.44, 57-65 p., 1998

[24] SIRINIVASAN, N., RAMANI, S., MIRANDA, R., Neural Network Modeling of Transition Metal-Zeolite Exhaust Catalysts, Chem. Eng. Comm., v.173, 1-21 pp., 1999

[25] PEREZ-RAMIREZ, J., GARCIA-CORTEZ, J.M., KAPTEJIN, F., MUL, G., MOULJIN, J.A., SALINAS MATINEZ DE LECEA, C., Characterization and Performence of Pt-USY in the SCR of NO_x with Hydrocarbons under Lean-burn Conditions, Applied Catalysis B: Enviromental, v.29, 285-298 pp., 2001

[26] OBUCHI, A., KANEKO, I., UCHISAWA, J., OHI, A., OGATA, A., BAMWENDA, G.R., KUSHIYAMA, S., The Effect of Layering of Functionally Different Catalysis for the Selective Reduction of NO_x with Hydrocarbons, Applied Catalysis B: Enviromental, v.19, 127-135 pp., 1998

[27] HEISLER, H., Advanced Engine Technology, Edward Arnold, London, 1995

[28] SEZER K., "Klasik Motorlara Saf Oksijen Verilmesinin İrdelenmesi", Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilim Uzmanlığı Tezi, 2004.

[29] ERDURANLI P., SEKMEN Y. ve ÇINAR C., Buji İle Ateşlemeli Değişken Sıkıştırma Oranlı Motorların Egzoz Emisyonları Açısından İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Teknik Online Dergisi, ISSN 1302-6178, Volume 2 Number 1, Konya, 2001

[30] SÜRMEN, A., Buji ile Ateşlemeli Motorlarda HC emisyonlarının Oluşumu ve Alev Geçişi Sonrası Davranımının Matematik Modeli, 5. Yanma Sempozyumu, 21-23 Temmuz , Kirazlıyayla/Bursa-Türkiye, 1997

[31] ARSLAN, H., Taşıt Egzoz Emisyonları ve İ.T.Ü. Motorlar ve Taşıtlar Laboratuvarlarında 1993-1995 Yılları Arasında Yapılan Ölçümlerin Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Anabilim Dalı, İstanbul, 16 s., 1996

[32] TOYOTA, Emisyon Kontrol Sistemleri, Toyota Yayın No: Tr 0007 E20292, 1992

[33] STONE, R, Motor Vehicle Fuel Economy, Macmillan Educational Ltd., Houndsmills, 1989

[34] BİLGİN, A., DURGUN, O. , Taşıt Motorlarında Kirletici Oluşum Mekanizmaları ve Önlenmesi, 5. Yanma Sempozyumu, Kirazlıyayla/Bursa, 21-23 Temmuz 1997

[35] BENSON, R.S., WHITEHOUSE, N.D., Internal Combustion Engines Volume 1, Pergamon Pres, Newyork, 1979

[36] DİNLER, N., Benzin Motorlarında Yakıt Olarak LPG Kullanılması ve Katalitik Konvertör Uygulamasının Motor Performansı ve Egzoz Emisyonlarına Olan Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, s. 9-91-93, 2001

[37] KUTLAR, O.A., ERGENEMAN, M., ARSLAN H. ve MUTLU, M., Taşıt Egzozundan Çıkan Kirleticiler, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1998

[38] SUNAY, Ç., İnsan Geleceğiyle mi Oynuyor?, Bilim ve Teknik, c.33, s.392,s.36-46, Temmuz 2000

[39] ÇELİKTEN, İ., Türkiye'de Katalitik Dönüştürücü İhtiyacının Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma, Gazi Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,1996.

[40] KALELİ, H., The Impact of Crankcase Oil Containing Phosporus on Catalytic Convertors And Engine Exhaust Emissions, Industrial Lubrication and Tribology, v.53, n.6, 237-255 p., 2001

[41] KALELİ, H., Engine Emissions and Poissoning Effect of Syntetic Oil's Additives on Catalytic Convertor Using an Engine Dynamometer, Industrial Lubrication and Tribology, v.55, n.4, 2003, 162-177 p., 2003

[42] YAMAN, H., Benzinli Motorlarda Egzoz Emisyonlarına Etki Eden Faktörlerin Deneysel Olarak İncelenmesi, Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilim Uzmanlığı Tezi, 2004

[43] AYHANER, M., Modern Taşıt Teknolojisinde Emisyon Azaltma Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makine Anabilim Dalı, Bursa, s. 28, 29, 30, 39, 40, 2000

[44] DİNLER, N. ve YÜCEL, N., Benzin ve LPG Kullanılarak İki Farklı Motorun Egzoz Emisyon Davranışlarının Deneysel İncelenmesi, 7. Uluslararası Yanma Sempozyumu, Ankara, s. 242-243, 2002

[45] ALTAN, M. ve YÖRÜKOĞULLARI, E., Hidrojen Zeolit Sisteminin Çevre ile Etkileşimi, 3. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, 575-589, İstanbul, 2000

[46] AKALIN, R., Bazı Atık Gaz Bileşenlerinin Tutulmasına Yönelik Filtre Malzemesi Olarak Klinoptilolitin Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Ün. F.B.E., 2000

[47] DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt 1, 179-199, Ankara, 1996

[48] ÖZ, E., Alkil Aromatik Bileşiklerin Sentetik Zeolitler Üzerinde Hidrojenasyonu , Yüksek Lisans Tezi, Ankara.Ün. F.B.E., 2003

[49] http://www.teknomin.com.tr

[50] Albayrak M.,Zeolitten Hafif Yapı Malzemesi Üretilmesi, MTA Proje Raporu, 2002

[51] ÖZDEMİR, İ.B., Sabit ve Akışkan Yataklı Kolon Reaktörlerde Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Amonyağın Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. F.B.E., 1999

[52] ÖNER, F., ALBAYRAK, M. ve KAYABALI, İ., Zeolitli Tüflerin Jeolojik, Mineralojik, Kimyasal İncelenmesi ve Sanayide Kullanılabilirliğinin Araştırılması, MTA Proje Raporu, 2000

[53] ERSOY, B., Klinoptilolit (Doğal Zeolit): Özellikleri, Kullanım Alanları ve Türkiye Açısından Önemi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bil. Dergisi, 2(1)41-42, 2000

[54] ORHUN, Ö., Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1997

[55] YAĞIZ, M., "Kadmiyum-Kurşun-Çinko-Bakır Katyonlarının Doğal ve Yapay Zeolitlerde İyon Değişiminin İncelenmesi", Doktora Tezi, Gazi Ün. F.B.E., 1998

[56] DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, "Genel Endüstri Mineralleri II", 55-65, Ankara, 2001

.

[57] ÖNEM, Y., Sanayi Maddeleri (2.baskı), Kozan Ofset, Ankara, 2000

[58] ESENLİ, F., Türkiye'de Doğal Zeolit Rezervleri, Madenciliği, Üretim ve Pazar Durumu, TÜBİTAK MAM Seminerleri, 2002

[59] BALIKÇI F., Hidrojence Zengin Yakıtlardan Karbonmonoksidin Seçici Oksidasyonu için Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Ü. F.B.E., 2001

[60] SALMAN S., Seramik Konvertörler ve Türkiye Şartlarında Kullanımı, 5.Yanma Sempozyumu, Bursa, s.560-563., 1998

[61] Emission Control for SIE's, Bosch, Editor Bover H.

[62] BALCI M. ve ÇELİKTEN İ., Benzinli Motorlu Taşıtlarda Kullanılan Katalitik Konvertörler, Endüstriyel Teknoloji Mayıs 1995 sayısı, 41-47 s, 1995

[63] Çeşitli Marka Otomobillere Ait Tanıtım Kitapçıkları.

[64] Automotive Handbook. Third Edition. Bosch

[65] KURALAY S., Benzinli Motorlarda Egzoz Gazı Emisyonlarının Azaltılması Kurşunsuz Benzin Kullanımı ve Teknolojisi, Mühendis ve Makina, c. 32, s. 378, 7-15 s, 1991

[66] HEYWOOD J.B, Internal Combustion Engine Fundamentals. Mc Graw Hill International Edition . Singapore, 1988

[67] BHATTACHARYYA S. AND DAS R.K., Catalytic Control of Automotive NO_x : A Review, International Journal of Energy Research, v.23, 351-369 p., 1999

[68] HAAS J., STEINWANDEL .. AND PLOG G., Metal- Doped Zeolites for Selective Catalytic Reduction of nitrogen Oxides in Combustion Gases, Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders, Elsevier Science Publishers R.V., 337-346 p., 1989

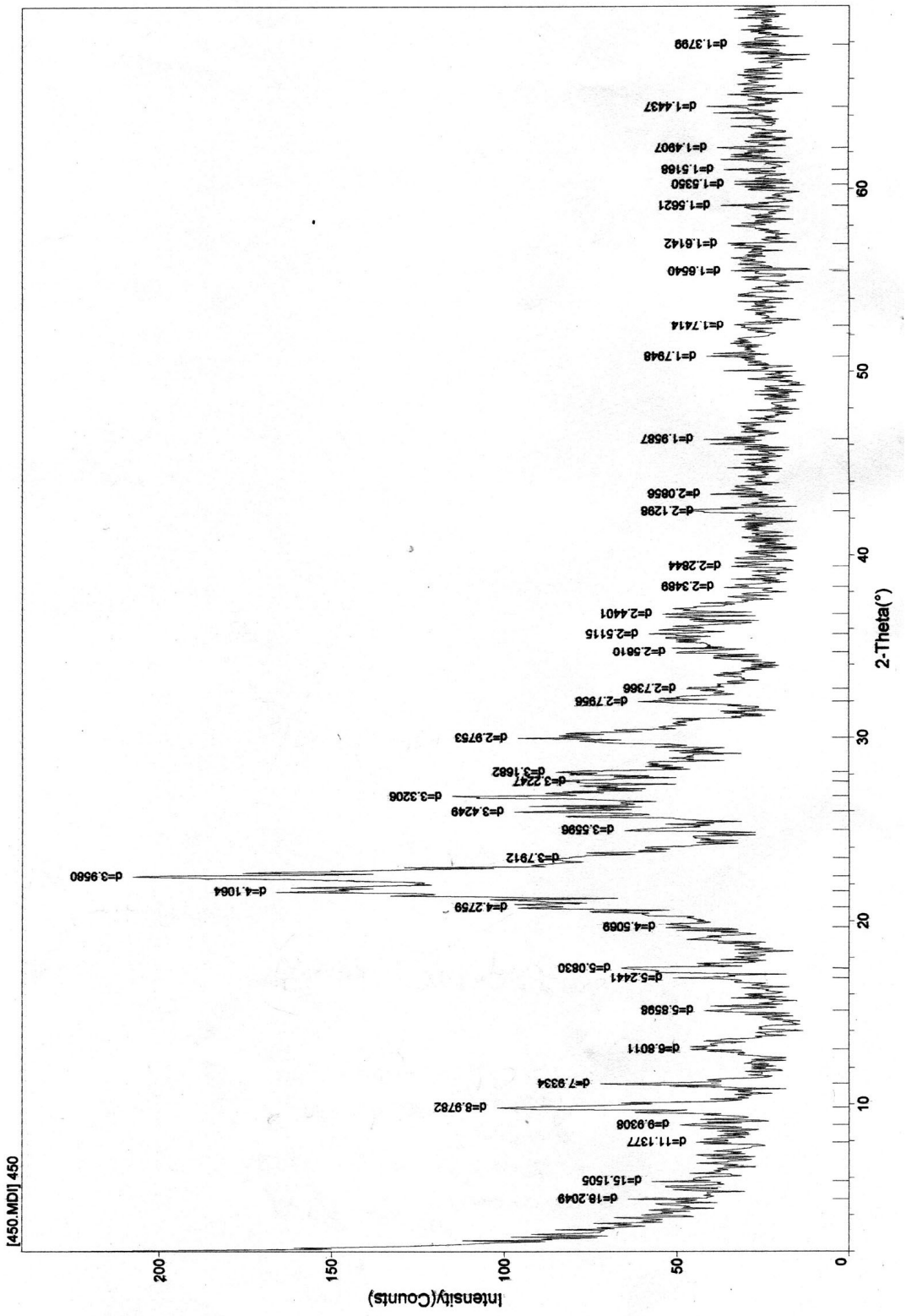
[69] ENGLER B.H., LEYRER J., LOX E.S. AND OSTGATHE K., Catalytic Reduction of NO_x with Hydrocarbons Under Lean Diesel Exhaust Gas Conditions, SAE paper number: 930735, 1993

[70] IWAMOTO M., Copper Ion-Exchanged Zeolites as Catalysts for Direct Decomposition of Nitrogen Monoxide, Studies in Surface and Catalysis, Elsevier Science Publishers R.V.,1990

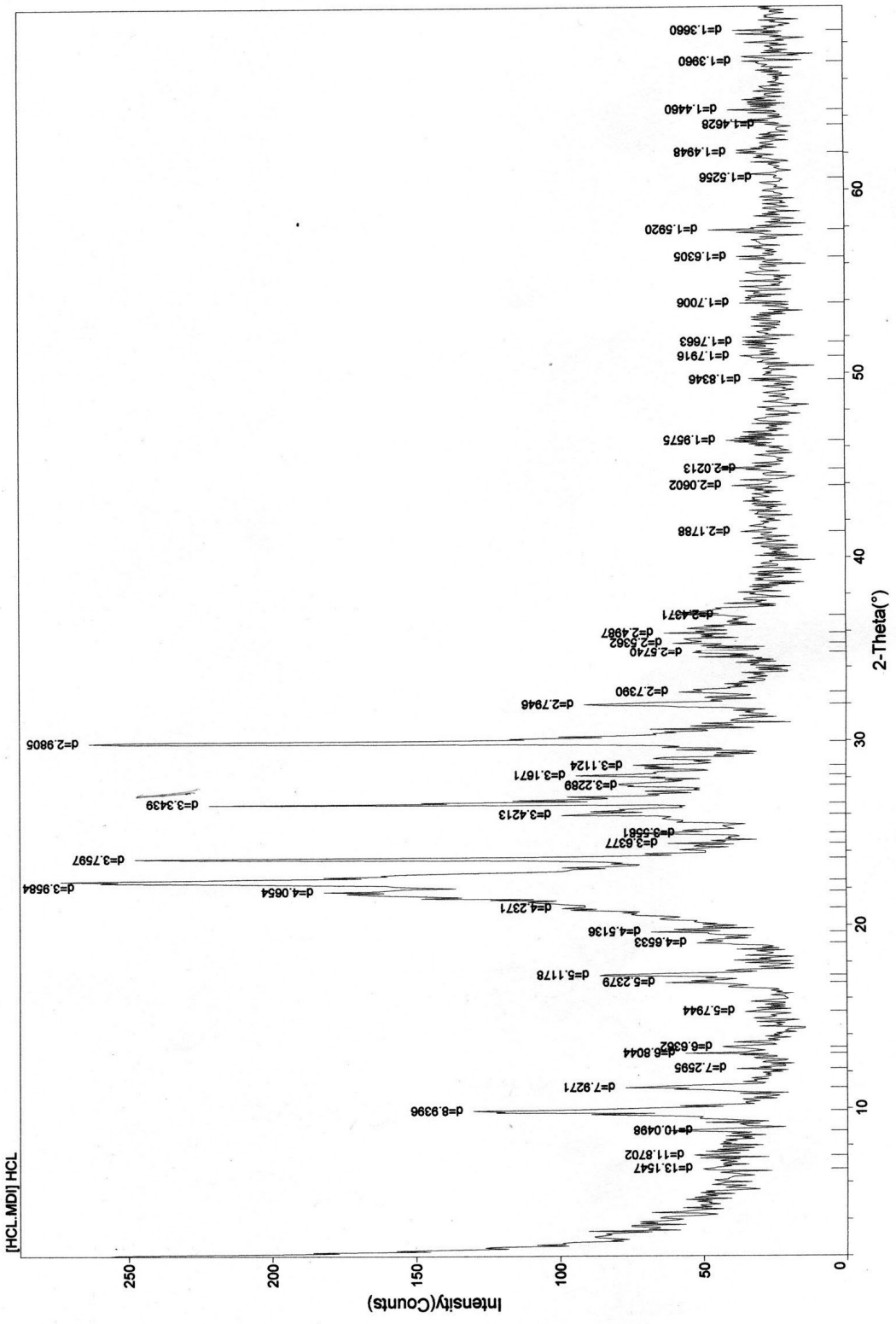
[71] EBİLLER S., Platin-Metal Oksit Katalizörleri Üzerinde Karbonmonoksitin Oksidasyonu, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2000.

[72] http://www.commercialpower.com

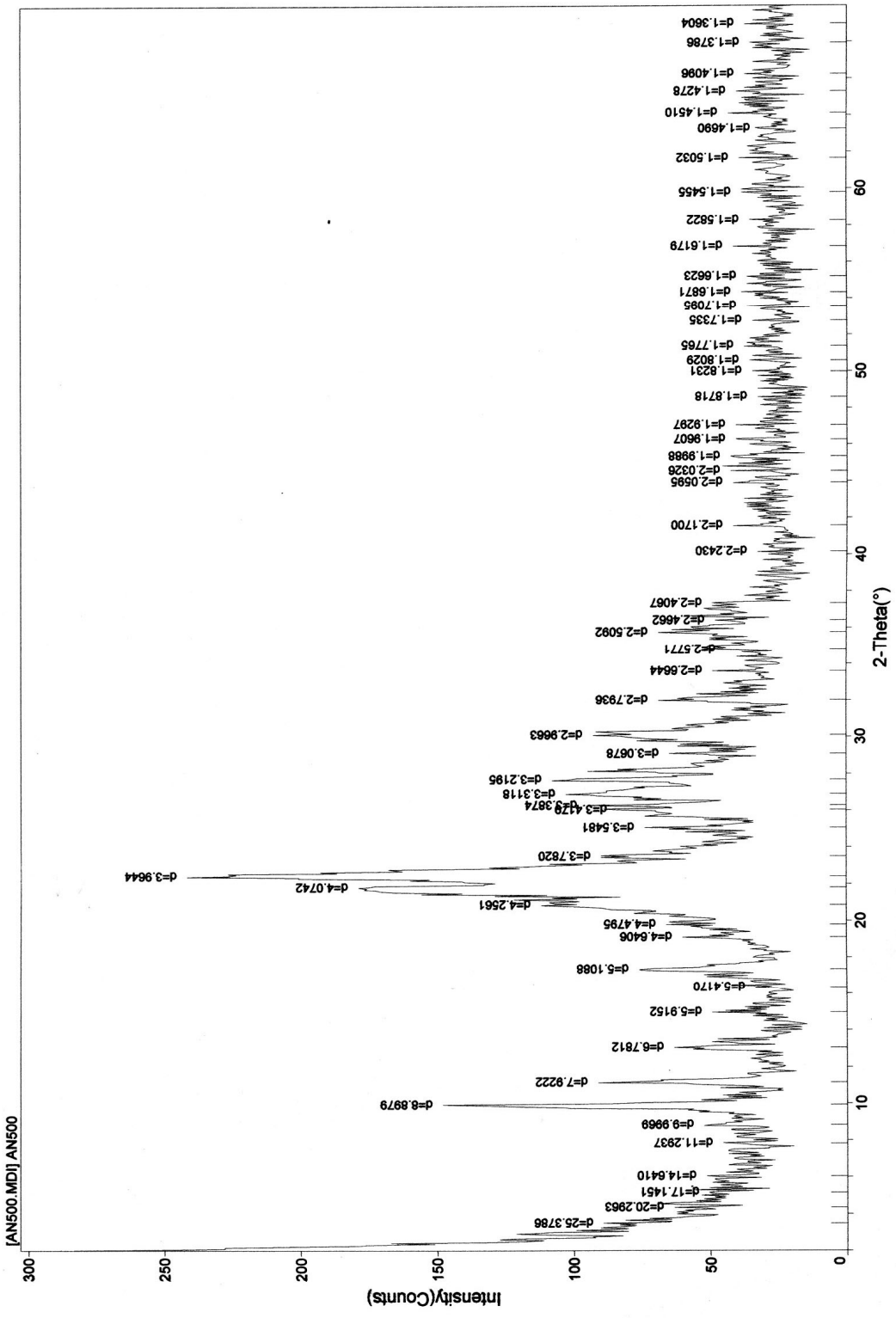
EKLER A



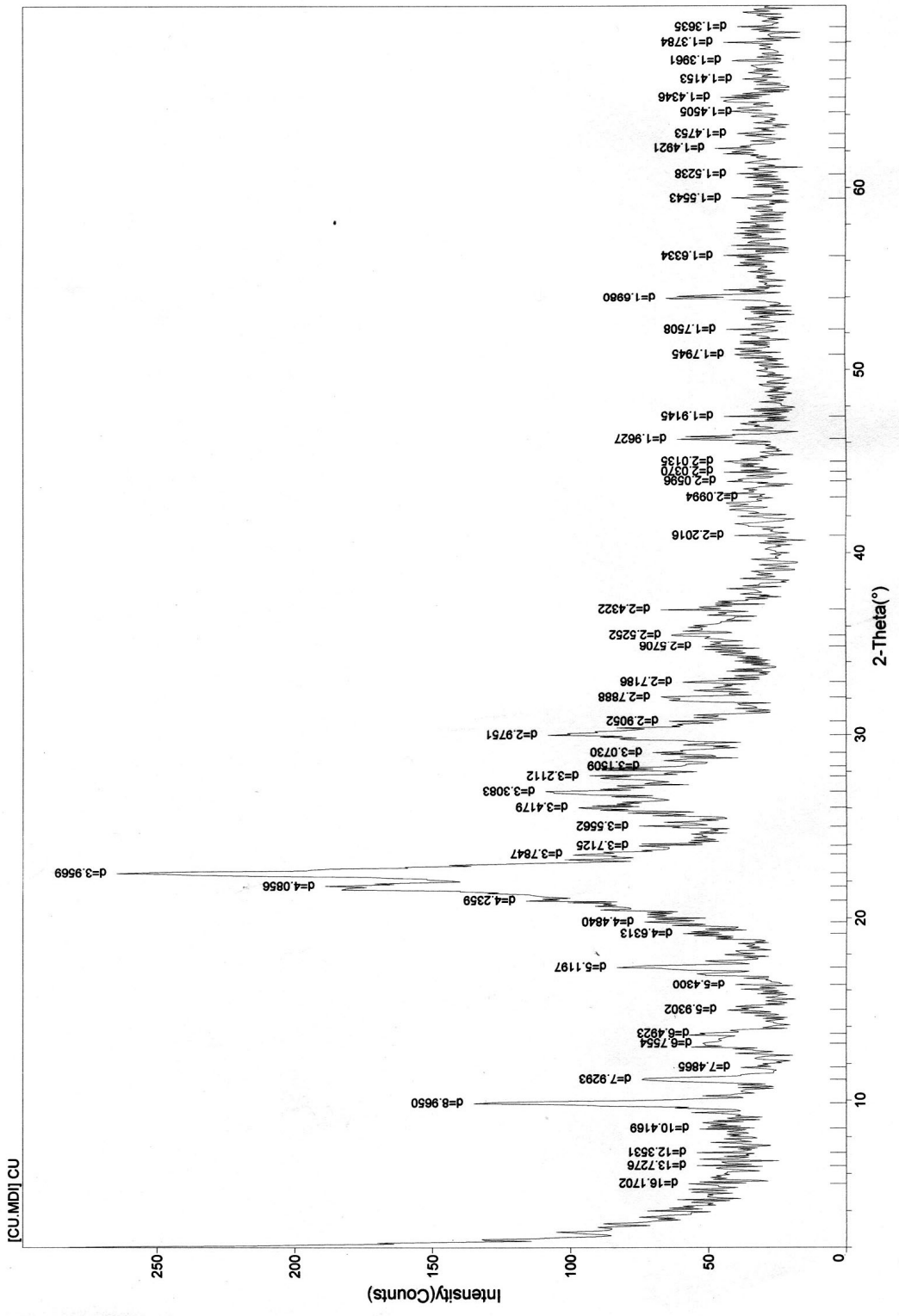
Ek A.1 450 °C'de 5 saat bekletilmiş numunenin x-ışını kırınım deseni



Ek A.2 HCl işlemli numunenin x-ışını kırınım deseni



Ek A.3 Amonyum nitrat işlemli numunenin x-ışını kırınım deseni



Ek A.4 Bakır işlemli numunenin x-ışını kırınım deseni

EKLER B

DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARINA AİT TABLOLAR

Tablo B.1 Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve değişen motor devrine göre zeolit katalizörsüz okunan emisyon değerleri

Motor devri(d/d)	CO (%)	CO_2 (%)	HC (ppm)
1700	3,26	13,94	94
1900	3,28	13,80	85
2100	3,40	13,60	91
2300	3,30	13,79	72
2500	3,80	13,70	70
2700	3,82	13,50	66
2900	4,22	13,61	64
3100	3,90	13,56	62
3300	3,28	13,81	60

Tablo B.2 Deney motorundan motor boşta ve değişen motor devrine göre zeolit katalizörsüz okunan emisyon değerleri

Motor devri(d/d)	CO (%)	CO_2 (%)	HC (ppm)
1200	6,98	10,45	246
1500	6,57	10,89	222
1700	5,82	11,30	178
1900	5,68	11,53	149
2100	6,24	11,21	136
2300	5,95	11,42	117
2500	3,8	12,58	77
2700	3,02	13,34	62
2900	2,93	13,33	55
3100	3,12	13,30	50
3300	3,3	13,27	51
3500	3,61	13,18	53

Tablo B.3 Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve değişen motor devrine göre okunan zeolit katalizörlü emisyon değerleri

Motor devri(d/d)	CO (%)	CO_2 (%)	HC (ppm)
1700	2,46	14,22	88
1900	2,89	13,93	75
2100	3,19	13,74	61
2300	3,07	13,86	62
2500	3,6	13,81	59
2700	3,73	13,68	56
2900	3,35	13,90	55
3100	3,68	13,86	50
3300	2,72	13,98	50

Tablo B.4 Deney motorundan motor boşta ve değişen motor devrine göre okunan zeolit katalizörlü emisyon değerleri

Motor devri(d/d)	CO (%)	CO_2 (%)	HC (ppm)
1200	5,48	11,42	173
1500	4,50	11,70	152
1700	4,02	11,98	135
1900	4,54	11,60	120
2100	4,20	11,78	95
2300	3,6	11,72	87
2500	2,8	12,97	60
2700	2,12	13,46	50
2900	2,30	13,40	42
3100	2,40	13,38	43
3300	2,74	13,46	37
3500	3,03	13,43	38

Tablo B.5 Deney motorundan GKA= 1/1, tam yükte ve motor boşta iken zeolit katalizör girişindeki egzoz gaz sıcaklıkları

Motor devri(d/d)	Motor boşta iken zeolit katalizör girişindeki egzoz gazı sıcaklığı (^oC)	Motor tam yükte iken zeolit katalizör girişindeki egzoz gazı sıcaklığı (^oC)
1500	150	315
1700	141	315
1900	147	339
2100	163	353
2300	181	349
2500	213	368
2700	256	351
2900	283	366
3100	303	375
3300	332	381

Tablo B.6 Motor boşta iken ve tam yükte iken motor devrine bağlı olarak katalizör girişi ve çıkışı arasındaki statik basınç farkı değişimi

Motor devri (d/d)	Motor boşta iken katalizör giriş ve çıkışı arasındaki statik basınç farkı (mmSS)	Motor tam yükte iken katalizör giriş ve çıkışı arasındaki statik basınç farkı (mmSS)
1900	20	82
2100	33	98
2300	33	111
2500	37	111
2700	37	105
2900	41	114
3100	58	105
3300	75	-

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Afyon'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Afyon'da tamamladı. 1987 yılında kazandığı Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi motor öğretmenliği bölümünden 1991 yılında mezun oldu. 1994 yılında Dumlupınar Üniversitesinde yüksek lisansa başladı ve 1997 yılında tamamladı. 1998 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Makine Eğitimi EABD'da doktora eğitimine başladı. Halen doktora eğitimini sürdürmektedir.