

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL VE VANADYUM İLE MODİFİYE EDİLMİŞ  
DOĞAL ZEOLİTİN BENZİNLİ MOTOR  
EMİSYONLARINA ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Alaattin Osman EMİROĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE EĞİTİMİ**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman ELDOĞAN**

**Temmuz 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

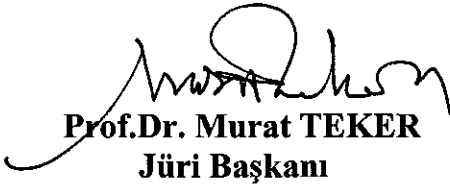
**NİKEL VE VANADYUM İLE MODİFİYE EDİLMİŞ DOĞAL  
ZEOLİTİN BENZİNLİ MOTOR EMİSYONLARINA  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

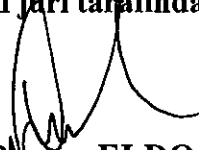
**DOKTORA TEZİ**

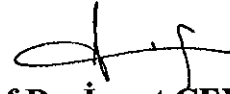
**Alaattin Osman EMİROĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE EĞİTİMİ**


**Bu tez 30 / 07 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

  
**Prof. Dr. Murat TEKER**  
Jüri Başkanı

  
**Prof. Dr. Osman ELDOĞAN**  
Üye

  
**Prof. Dr. İsmet ÇEVİK**  
Üye

  
**Doç. Dr. Bahattin ÇELİK**  
Üye

  
**Doç. Dr. Çan ÇINAR**  
Üye

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca sürekli desteğini gördüğüm hocalarım Prof.Dr. Osman ELDOĞAN, Prof.Dr. Murat TEKER, Prof. Dr. İsmail EKMEKÇİ ve Prof.Dr. İsmet ÇEVİK'e tüm yardım ve iyi niyetleri için teşekkürlerimi sunarım. Deneylemlerimi yaptığım düzeneğin kurulmasında 2003 K 120 970 sayılı proje ile desteğini gördüğüm DPT'ye ve SAÜ BAPK'ya teşekkürlerimi sunarım. Kimyasal işlemlerin yapılması esnasında yardımlarını esirgemeyen Araş.Gör. Volkan EYÜPOĞLU ve Mahmut İNCEEL'e ve motor deneylerinde birlikte çalıştığımız sürekli desteğini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Ahmet KESKİN'e teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam esnasında manevi desteklerini gördüğüm eşim ve tüm aileme şükranlarımı sunarım.

Alaattin Osman EMİROĞLU

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETLERİ.....	5
BÖLÜM 3.	
BENZİNLİ MOTOR EMİSYONLARI VE KONTROL YÖNTEMLERİ.....	15
3.1. Kirlenici Emisyonlar ve Oluşumu.....	16
3.1.1. HC emisyonları.....	16
3.1.2. CO emisyonları.....	17
3.1.3. NO <sub>x</sub> emisyonları.....	18
3.1.4. Kurşun (Pb) ve kurşun bileşikleri.....	20
3.1.5 Karbondioksit (CO <sub>2</sub> ) emisyonları .....	21
3.2. Emisyon Ölçü Birimleri.....	21
3.3. Egzoz Emisyon Düzenlemeleri.....	22
3.3.1. Türkiye'deki egzoz emisyon düzenlemeleri .....	24

3.3.2. Trafikteki taşıtların egzoz emisyonunun periyodik kontrolü..	24
3.4. Kirlenici Emisyonlar İçin Alınan Önlemler.....	25
3.4.1. Yanma öncesinde alınan önlemler.....	25
3.4.2. Yanma sırasında alınan önlemler.....	25
3.4.3. Yanma sonrasında alınan önlemler.....	26
3.5. Katalitik Konvertörler.....	26
3.5.1. Egzoz katalitik sistemleri.....	27
3.5.1.1. Oksidasyon katalitik konvertörler.....	28
3.5.1.2. Çift yataklı katalitik konvertörler.....	28
3.5.1.3. Üç yöllü katalitik konvertörler.....	29
3.5.2. Altlık sistemlerine göre katalitik konvertörler.....	35
3.5.2.1. Küresel tanecikli (pellet tipi) katalitik konvertörler..	36
3.5.2.2. Seramik petek (monolit) katalitik konvertörler.....	37
3.5.2.3. Metalik petek (monolit) katalitik konvertörler.....	38
3.6. Zeolit Katalizörler ve Katalitik Mekanizmalar.....	39
3.6.1. Seçimsiz katalitik indirgeme (NSCR).....	40
3.6.2. Seçimli katalitik indirgeme (SCR).....	41
3.6.2.1. Amonyak ve üre seçimli katalitik indirgeme (NH <sub>3</sub> - SCR, üre-SCR).....	42
3.6.2.2. Hidrokarbon seçimli katalitik indirgeme(HC-SCR)..	46
3.6.3. Bozunma.....	49

## BÖLÜM 4.

ZEOLİTLER .....	51
4.1. Zeolitlerin Tarihçesi .....	51
4.2. Zeolitlerin Temel Yapı Birimleri.....	52
4.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması.....	55
4.4. Zeolitlerin Oluşumu ve Mineralojisi.....	57
4.4.1. Klinoptilolit yapısı ve özellikleri.....	58
4.5. Sentetik Zeolitler.....	62
4.6. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	63

4.6.1. Moleküler eleme özelliği.....	64
4.6.2. Adsorpsiyon özelliği.....	64
4.6.3. İyon değiştirme özelliği.....	65
4.6.4. Katalizör özelliği.....	66
4.7. Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları.....	66
4.7.1. Kirlilik kontrolü.....	67
4.7.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi.....	67
4.7.1.2. Atık suların temizlenmesi.....	67
4.7.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi.....	68
4.7.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi.....	68
4.7.1.5. Oksijen üretimi.....	68
4.7.1.6. Çöp depolama alanları.....	69
4.7.2. Enerji.....	69
4.7.2.1. Kömürden enerji eldesi.....	69
4.7.2.2. Doğal gazların saflaştırılması.....	69
4.7.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma.....	70
4.7.2.4. Petrol ürünleri üretimi.....	70
4.7.3. Tarım ve hayvancılık.....	71
4.7.3.1. Gübreleme ve toprak hazırlanması.....	71
4.7.3.2. Tarımsal mücadele.....	71
4.7.3.3. Toprak kirliliğinin kontrolü.....	71
4.7.3.4. Besicilik.....	72
4.7.3.5. Organik atıklarla kullanılması.....	72
4.7.3.6. Su kültürü.....	72
4.7.4. Madencilik ve metalurji.....	72
4.7.4.1. Maden yataklarının aranması.....	73
4.7.4.2. Metalurji.....	73
4.7.5. Diğer kullanım alanları.....	73
4.7.5.1. Kağıt endüstrisi.....	73
4.7.5.2. İnşaat sektörü.....	74
4.7.5.3. Sağlık sektörü.....	74
4.7.5.4. Deterjan sektörü.....	74

4.8. Zeolit Rezervleri .....	75
4.8.1. Dünyadaki zeolit rezervleri.....	75
4.8.2. Türkiye’deki Zeolit Rezervleri.....	75
4.9. Zeolitlerin Üretim Teknolojisi .....	76
<b>BÖLÜM 5.</b>	
<b>KATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI.....</b>	<b>78</b>
5.1. Numunenin Özelliklerinin Belirlenmesi.....	78
5.2. Zeolit Üzerinde Yapılan Kimyasal İşlemler.....	81
5.3. Analiz Sonuçları.....	83
5.3.1. XRF Analizleri.....	83
5.3.2. SEM-EDS analizleri.....	86
5.3.3. XRD analizleri.....	87
5.3.4. BET yüzey alanı .....	88
5.3.5. SEM analizleri.....	89
5.4. Sonuç.....	90
<b>BÖLÜM 6</b>	
<b>DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>92</b>
6.1. Deney Düzenegi.....	92
6.1.1. Deney motoru.....	93
6.1.2. Egzoz sisteminin dizaynı.....	95
6.1.2.1. Zeolit katalizör yatağı.....	96
6.1.2.2. Üç yollu katalitik konvertör.....	97
6.1.3. Egzoz gaz analiz cihazı.....	97
6.1.4. Veri toplayıcı .....	98
6.1.5. Bilgisayar.....	99
6.1.6. Termokupullar.....	100
6.1.7. Basınç transmitterleri .....	100
6.1.8. Orifis plakalar.....	101
6.1.9. Yakıt galerisi basınç ayarlama düzenegi.....	101
6.2. Deney Yöntemi.....	102
6.3. Hesaplama Yöntemleri.....	103

6.3.1. Egzoz debisinin hesaplanması.....	103
6.3.2. YH (Yüzey Hızı)'nın hesaplanması.....	104
6.3.3. BYAP (Birim Yüzey Alan Parametresi)'nin hesaplanması...	104
6.3.4. Katalizörlerdeki basınç kaybının hesaplanması.....	105
6.3.5. Katalizörlerin emisyon dönüşüm verimlerinin hesaplanması	105
6.4. Regresyon Analizi.....	106
6.4.1. Basit doğrusal regresyon analizi.....	106
6.4.2. Polinomial regresyon.....	111
<b>BÖLÜM 7</b>	
<b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>114</b>
7.1. TWC'nin Egzoz Emisyonları Üzerindeki Katalitik Etkisi.....	114
7.1.1. TWC'nin NO <sub>x</sub> emisyonları üzerindeki katalitik etkisi.....	114
7.1.1.1. HFK'ya göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	115
7.1.1.2. Sıcaklığa göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	116
7.1.2. TWC'nin HC emisyonları üzerindeki katalitik etkisi .....	117
7.1.2.1. HFK'ya göre HC emisyonlarındaki değişim.....	118
7.1.2.2. Sıcaklığa göre HC emisyonlarındaki değişim.....	119
7.1.3. TWC'nin CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi.....	120
7.1.3.1. HFK'ya göre CO emisyonlarındaki değişim.....	120
7.1.3.2. Sıcaklığa göre CO emisyonlarındaki değişim.....	122
7.2. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin Egzoz Emisyonları Üzerindeki Katalitik Etkisi.....	123
7.2.1. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin NO <sub>x</sub> emisyonları üzerindeki katalitik etkisi.....	123
7.2.1.1. HFK'ya göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	123
7.2.1.2. Sıcaklığa göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	125
7.2.1.3. Yüzey hızına göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim....	126
7.2.1.4. BYAP'ne göre NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	128
7.2.2. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin HC emisyonları üzerindeki katalitik etkisi.....	129
7.2.2.1. HFK'ya göre HC emisyonlarındaki değişim.....	130



7.2.2.2. Sıcaklığa göre HC emisyonlarındaki değişim.....	131
7.2.2.3. Yüzey hızına göre HC emisyonlarındaki değişim....	132
7.2.2.4. BYAP'ne göre HC emisyonlarındaki değişim.....	134
7.2.3. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi.....	135
7.2.3.1. HFK'ya göre CO emisyonlarındaki değişim.....	135
7.2.3.2. Sıcaklığa göre CO emisyonlarındaki değişim.....	137
7.2.3.3. Yüzey hızına göre CO emisyonlarındaki değişim.....	138
7.2.3.4. BYAP'ne göre CO emisyonlarındaki değişim.....	139
7.3. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerindeki Basınç Düşmesi.....	141
7.4. Deney Sonuçlarının İstatistiksel Olarak Analizi.....	142
7.4.1. Ni-Z katalizörünün regresyon analiz sonuçları.....	142
7.4.1.1. NO <sub>x</sub> emisyonları için .....	142
7.4.1.2. HC emisyonları için.....	143
7.4.1.3. CO emisyonları için.....	144
7.4.2. V-Z katalizörünün regresyon analiz sonuçları.....	145
7.4.2.1. NO <sub>x</sub> emisyonları için.....	145
7.4.2.2. HC emisyonları için.....	145
7.4.2.3. CO emisyonları için.....	146
7.4.3. TWC katalizörünün regresyon analiz sonuçları.....	147
7.4.3.1. NO <sub>x</sub> emisyonları için.....	147
7.4.3.2. HC emisyonları için.....	147
7.4.3.3. CO emisyonları için.....	148
7.4.4. Yüzey hızına göre basınç düşmesinin regresyon analizi .....	148
<b>BÖLÜM 8</b>	
<b>GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER.....</b>	<b>149</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>156</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>166</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>176</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

Å	: Angstrom ( $10^{-10}$ m)
BEA	Beta zeolit
C	: Orifis katsayısı
$C_d$	: Kesit daralma katsayısı
$C_v$	: Hız katsayısı
°C	: Santigrad derece
$C_2H_5OH$	: Etanol
$CH_3OH$	Metanol
CO	: Karbonmonoksit
$CO_2$	: Karbondioksit
Co-FER	: Kobalt iyonu değiştirilmiş ferrierit
Cu-X	: Bakır iyonu değiştirilmiş X zeolit
Cu-ZSM-5	: Bakır iyonu değiştirilmiş ZSM-5 zeolit
Fe-X	: Demir iyonu değiştirilmiş X zeolit
$H_2O$	: Su
HC	: Hidrokarbon
HCl	: Hidroklorik asit
H/Y	: Hava/yakıt oranı
HP	: Beygir gücü
I.R.	: İnfrared

K	:	Kelvin
kW	:	Kilowatt
meq/g	:	Milieşdeğer/gram
Me	:	Motor momenti
MOR	:	Mordenit
n	:	Motor devri
NH <sub>3</sub>	:	Amonyak
NH <sub>3</sub> -SCR	:	Amonyak seçimli indirgeme
Nm	:	Newtonmetre
NO <sub>x</sub>	:	Azotoksitler
Ni-X	:	Nikel iyonu değiştirilmiş X zeolit
Ni-Z	:	Nikel iyonu değiştirilmiş zeolit katalizör
O <sub>3</sub>	:	Ozon
P	:	Olasılık
Pb(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	:	Kurşun tetra etil
Pe	:	Motor gücü
ppm	:	Milyonda bir
Pt-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	:	Platin-gama-alümina
Pt-USY	:	Platin iyonu değiştirilmiş ultra stabil Y zeolit
Pt-ZSM-5	:	Platin iyonu değiştirilmiş ZSM-5 zeolit
Q	:	Hacimsel debi
r	:	Korelasyon katsayısı
sd	:	Serbestlik derecesi
Si/Al	:	Silisyum/ Alüminyum oranı

SO <sub>x</sub>	: Kükürt oksit
SUZ-4	: Stabil ultra zeolit-4
T	: Sıcaklık (°C)
λ	: Hava fazlalık katsayısı
V-X	: Vanadyum iyonu değiştirilmiş X zeolit
V-Z	: Vanadyum iyonu değiştirilmiş zeolit katalizör
%	: Yüzde
η	: Verim

ASTM	American Standart Testing Materials
BG	: Beygir gücü
BET	: Brunauer, Emmett, Teller
BYAP	: Birim yüzey alan parametresi
CNG	: Sıkıştırılmış doğal gaz
DOC	: Dizel oksidasyon katalizörü
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
ECU	: Elektronik kontrol ünitesi
EDXRF	: Enerji ayırıcı x ışını floresanı
EKY	: En küçük kareler yöntemi
EPA	: Çevre Koruma Örgütü
FTP	Federal Test Prosedürü
G.K.A.	: Gaz kelebeği açıklığı
HC-SCR	: Hidrokarbon seçimli katalitik indirgeme
HFK	: Hava fazlalık katsayısı

İDK	: İyon değiştirme katsayısı
LNG	: Sıvılaştırılmış doğal gaz
LPG	: Sıvılaştırılmış petrol gazı
MAK	: Maksimum işyeri atmosferi değeri (mg/m <sup>3</sup> )
NSCR	: Seçici olmayan katalitik indirgeme
NZ	: Doğal zeolit
OBD	: On board diagnosis
PM	: Partikül madde
RKT	: Regrasyon kareleri toplamı
SCR	: Seçimli katalitik indirgeme
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SEM-EDS	: Taramalı elektron mikroskobu- enerji dağılım spektrometresi
SPSS	: Sosyal bilimler için istatistik paketi
SV	: Space velocity (yüzey hızı)
TEM	: Transmisyon elektron mikroskobu
TWC	: Ü yollu katalitik konvertör
XRD	: X ışını kırınımı
XRF	: X ışını floresanı
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
YH	: Yüzey hızı

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	Oksidasyon katalitik konvertörünün şematik gösterimi.....	28
Şekil 3.2.	Çift yataklı katalitik konvertörün şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.3.	Üç yollu katalitik konvertör ve lamda sondası ile egzoz gazı emisyona kontrolünün şematik gösterimi .....	31
Şekil 3.4.	Lamda kapalı devre kontrollü sistemde lamdaya göre, katalitik konvertör kullanımından önce ve sonra emisyonların durumu ve lamda sondasının ürettiği elektrik sinyali.....	33
Şekil 3.5.	Şekil 3.5. Hava fazlalık katsayısının katalitik konvertörün dönüşüm verimine etkisi.....	34
Şekil 3.6.	OBD sisteminin şekli.....	35
Şekil 3.7.	Katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi....	35
Şekil 3.8.	Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörün yapısı.....	36
Şekil 3.9.	Üç yollu seramik esaslı katalitik konvertör.....	37
Şekil3.10.	Katalitik konvertörde temas yüzeyinin (seramik peteğin) mikroskopla görünümü .....	38
Şekil 3.11.	Tek parçalı metal bir konvertörün şematik yapısı.....	39
Şekil 3.12.	Hidrokarbon yardımıyla SCR sisteminin (HC-SCR) şematik gösterimi.....	47
Şekil 4.1.	$SiO_4$ ve $AlO_4$ 'den oluşan dörtyüzlü iskelet yapısı.....	53
Şekil 4.2.	Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri.....	55
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 bağlanması .....	59
Şekil 4.4.	Klinoptilolit mineralinin şematik görünümleri.....	60

Şekil 4.5.	(a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi.....	
	(b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması .....	64
Şekil 5.1.	Doğal zeolit numunesinin fotoğrafı.....	79
Şekil 5.2.	Klinoptilolit numunesinin XRD deseni.....	79
Şekil 5.3.	Klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafı.....	80
Şekil 5.4.	Klinoptilolitin NiCl <sub>2</sub> çözeltisinde hot-plate üzerinde ısıtılması....	82
Şekil 5.5.	Mikrodalga ile klinoptilolitin vanadyum iyon değişimi.....	83
Şekil 5.6.	(a) Ni-Z katalizörünün fotoğrafı (b) V-Z katalizörünün fotoğrafı..	85
Şekil 5.7.	Ni-Z katalizörünün XRD deseni.....	88
Şekil 5.8.	V-Z katalizörünün XRD deseni.....	88
Şekil 5.7.	Ni-Z katalizörünün SEM fotoğrafı.....	90
Şekil 5.8.	V-Z katalizörünün SEM fotoğrafı .....	90
Şekil 6.1.	Deney düzeneğinin fotoğrafı.....	92
Şekil 6.2.	Deney düzeneğinin şematik resmi.....	93
Şekil 6.3.	Deney motoru.....	94
Şekil 6.4.	Egzoz sisteminin resmi.....	95
Şekil 6.5.	Egzoz üzerinde yapılan düzenlemeler.....	95
Şekil 6.6.	Zeolit katalizör yatağı.....	96
Şekil 6.7.	Zeolit katalizör yatağı kesit resmi.....	97
Şekil 6.8.	Üç yollu katalitik konvertör.....	97
Şekil 6.9.	Egzoz emisyon ölçüm cihazı (MRU DELTA 1600L).....	98
Şekil 6.10.	Veri toplayıcı (Data logger).....	99
Şekil 6.11.	Bilgisayar.....	100
Şekil 6.12.	Basınç transmitteri.....	100
Şekil 6.13.	Orifis plaka.....	101
Şekil 6.14.	Yakıt galerisi basınç ayarlama düzeneği.....	102
Şekil 6.15.	Model özeti ve parametre tahminleri sonuç sayfası.....	112
Şekil 7.1.	HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim.....	115
Şekil 7.2.	HFK'ya göre TWC'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimi eğrisi.....	116
Şekil 7.3.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim.....	116
Şekil 7.4.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimindeki	

	değişim.....	117
Şekil 7.5.	HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki HC konsantrasyonundaki değişim.....	118
Şekil 7.6.	HFK'ya göre TWC'nin HC dönüşüm verimi eğrisi.....	118
Şekil 7.7.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki HC konsantrasyonundaki değişim.....	119
Şekil 7.8.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin HC dönüşüm verimindeki değişim.....	120
Şekil 7.9.	HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki CO konsantrasyonundaki değişim.....	121
Şekil 7.10.	HFK'ya göre TWC'nin CO dönüşüm verimi eğrisi.....	121
Şekil 7.11.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki CO konsantrasyonundaki değişim.....	122
Şekil 7.12.	Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin CO dönüşüm verimindeki değişim.....	123
Şekil 7.13.	HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim.....	124
Şekil 7.14.	HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimlerindeki değişim.....	124
Şekil 7.15.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	125
Şekil 7.16.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimleri.....	126
Şekil 7.17.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	127
Şekil 7.18.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim.....	127
Şekil 7.19.	BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim.....	128
Şekil 7.20.	BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO <sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim.....	129
Şekil 7.21.	BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin NO <sub>x</sub> dönüşüm verimleri.....	129
Şekil 7.22.	HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasında ölçülen HC	



	emisyona değerleri.....	130
Şekil 7.23.	HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri...	131
Şekil 7.24.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim.....	131
Şekil 7.25.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimindeki değişim.....	132
Şekil 7.26.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyon değerleri.....	133
Şekil 7.27.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri.....	133
Şekil 7.28.	BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki HC emisyonu değişim eğrileri.....	134
Şekil 7.29.	BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki HC emisyonu değişim eğrileri.....	134
Şekil 7.30.	BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri.....	135
Şekil 7.31.	HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerlerindeki değişim.....	136
Şekil 7.32.	HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimleri...	136
Şekil 7.33.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerleri.....	137
Şekil 7.34.	Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimlerindeki değişim.....	138
Şekil 7.35.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim.....	139
Şekil 7.36.	Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimindeki değişim.....	139
Şekil 7.37.	BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim.....	140
Şekil 7.38.	BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim.....	140
Şekil 7.39.	BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimlerindeki değişim.....	141
Şekil 7.40.	YH'ye göre Ni-Z ve V-Z'nin neden olduğu basınç kaybı.....	141

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Tipik bir benzin motorunun egzoz gaz bileşenleri.....	15
Tablo 3.2	Avrupa'daki emisyon standartları.....	23
Tablo 4.1	Zeolitlerin sınıflandırması.....	56
Tablo 4.2	Zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri.....	57
Tablo 4.3	Klinoptilolite ait bazı bilgiler.....	61
Tablo 5.1	Klinoptilolit numunesinin XRF analiz sonuçları.....	80
Tablo 5.2.	Numunelerin XRF kimyasal analiz sonuçları.....	84
Tablo 5.3.	Numunelerin SEM-EDS analiz sonuçları.....	87
Tablo 5.4.	BET yüzey alanı ölçüm sonuçları.....	89
Tablo 6.1.	Deneylerde kullanılan motorun teknik özellikleri.....	94
Tablo 6.2.	MRU DELTA 1600L egzoz gaz analiz cihazının özellikleri.....	98
Tablo 6.3.	Basınç transmitterinin teknik özellikleri.....	101

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Zeolit, klinoptilolit, katalizör, egzoz emisyon, fakir yanma, SCR

Fakir yanmalı benzin ve dizel motoru egzozundaki yüksek oksijen miktarı  $\text{NO}_x$  emisyonlarının kontrolünü karmaşık hale getirmektedir. Benzinli motorlarda yaygın olarak kullanılan üç yollu katalitik konvertörler, yanma stokiyometrik hava/yakıt oranında gerçekleşirken  $\text{NO}_x$  kontrolünde etkili olmasına rağmen, karışım oranı fakirleştikçe yüksek oranda  $\text{NO}_x$  dönüşümünü gerçekleştirememektedir. Benzin motorlarında fakir yanma koşullarında SCR (seçici katalitik indirgeme) katalizörleriyle, geleneksel üç yollu katalizörlerin aksine,  $\text{NO}_x$ 'lerin uzaklaştırılmasında yüksek başarı elde edilmektedir. Fakir yanmalı benzin motorlarındaki SCR uygulamalarında zeolit esaslı katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, özellikle fakir yanmalı benzin motoru egzozundaki azot oksitlerin egzoz gazındaki hidrokarbonla seçici olarak indirgenmesi için çeşitli kimyasal işlemlerden geçirilen klinoptilolit tipi doğal zeolit üzerine aktif madde olarak geçiş metallere nikel ve vanadyum yüklenerek iki farklı katalizör hazırlanmıştır. Nikel yüklü zeolit katalizör (Ni-Z) geleneksel iyon değiştirme yöntemiyle, vanadyum yüklü zeolit katalizör (V-Z) ise mikrodalga ile iyon değişimi yapılarak hazırlanmıştır. Katalizörler üzerinde yapılan kimyasal analizler, zeolit üzerinde kütleli olarak % 0,5 nikel, % 0,2 vanadyum kaldığını göstermiştir.

Hazırlanan katalizörlerin katalitik aktiviteleri 1,4 lt hacimli, sıralı çok nokta enjeksiyonlu su soğutmalı bir benzin motoru egzozunda test edilmiştir. Katalizörlerin  $\text{NO}_x$ , HC ve CO emisyonları için dönüşüm verimleri, hava fazlalık katsayısına, sıcaklığa ve yüzey hızına bağlı olarak ayrı ayrı verilmiş ve aracın üzerinde bulunan üç yollu katalitik konvertörle karşılaştırılmıştır. Deney sonuçları, stokiyometrik hava/yakıt karışım oranında, 325 °C sıcaklıkta, yüzey hızı 30000 1/h iken maksimum  $\text{NO}_x$  dönüşüm veriminin Ni-Z için % 34, V-Z için ise % 28 olduğunu göstermiştir. Ayrıca katalizörlerin emisyon dönüşüm verimi eğrilerinin, SPSS programında regresyon analizleri yapılarak, deney sonuçlarını izah eden uygun matematiksel modeller bulunmuştur.

# **CATALYTIC EFFECT OF NATURAL ZEOLITE MODIFIED WITH NICKEL AND VANADIUM ON GASOLINE ENGINE EMISSIONS**

## **SUMMARY**

Keywords: Zeolite, clinoptilolite, catalyst, exhaust emission, SCR

High oxygen amounts of lean-combustion diesel engine exhausts complicate the control of  $\text{NO}_x$  exhaust emissions. While three-way catalytic convertors are widely used to reduce harmful exhaust emission in gasoline engines to realize the stoichiometric air/fuel combustion ratio, they could not realize the conversion of high-rate  $\text{NO}_x$ . Contrary to traditional three-way catalysts, high success is obtained in the removal of  $\text{NO}_x$  with SCR (selective catalytic reduction) catalysts with lean combustion conditions used in the oxygen excess. Zeolite-based catalyst is used commonly to control of  $\text{NO}_x$  in SCR applications in lean combustion gasoline engines.

In this study, two different catalysts were prepared by loading transition metals (nickel and vanadium) as the active ingredient, over the clinoptilolite type of natural zeolite exposed to various chemical processes, to selectively reduced the nitrogen oxides especially in the lean combustion engine exhaust gas with the hydrocarbons in the exhaust gas. Nickel-loaded zeolite catalyst (Ni-Z) was prepared by conventional ion exchange method, while vanadium loaded zeolite catalyst (V-Z) was prepared by ion exchange with microwave. Catalysts based on chemical analysis show that on the zeolite, 0.5 % nickel, 0.2 % vanadium has remained.

The catalytic activity of the prepared catalysts were tested in 1.4 lt gasoline engine, sequential multi-point injection, water-cooled. The conversion efficiency of catalyst for  $\text{NO}_x$  HC and CO emissions were presented lambda, temperature and space velocity and were compared with three-way catalytic convertors. According to experimental results, while the air/fuel mixture ratio was stoichiometric, space velocity was 30000 1/h and the temperature was 325 °C, the maximum conversion efficiency is 34 % for Ni-Z and 28 % for V-Z. Additionally, emission conversion efficiency curves of catalysts were subjected to regression analyses by SPSS statistical package and suitable mathematical models were generated.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artış ve sanayileşmeye paralel olarak çevremiz her geçen gün biraz daha kirlenmekte ve doğal dengesi bozulmaktadır. Dünyada ve ülkemizde başta büyük kentler olmak üzere her geçen gün artan hava kirliliği insan sağlığını ve hayatını tehdit edecek ciddi boyutlara ulaşmıştır.

Hava kirliliğinin başlıca kaynakları; motorlu taşıtlar, konut ısıtma sistemleri, termik santraller, çöplerin ve şehir atıklarının yakılması ve endüstriden gelen gazlardır. Motorlu taşıtların kent içi yerleşim bölgelerindeki atmosfer kirliliğinde önemli bir payı bulunmaktadır. Motorlu taşıtların sebep olduğu başlıca egzoz gazları CO (karbonmonoksit), NO<sub>x</sub> (azotoksitler), HC (hidrokarbonlar), SO<sub>x</sub> (kükürtoksitler), partiküller ve isten oluşmaktadır. Toplam hava kirliliğine motorlu taşıt egzoz gazlarının katkı oranları; % 53 HC, % 74 CO, % 50 NO<sub>x</sub>, % 3,3 SO<sub>x</sub>, ve % 2,3 PM (partikül madde) olarak belirlenmiştir [1].

Bu gelişmeler karşısında dünyada ve ülkemizde hükümetler bir takım tedbirler almak zorunda kalmışlar ve birçok emisyon standartları ortaya koymuşlardır. Getirilen katı emisyon sınırlamaları, otomotiv üreticilerini ve araştırmacıları egzoz emisyonlarının azaltılması yönünde çalışmalar yapmaya sevk etmiştir. Egzoz emisyonlarının azaltılması yönünde alınan önlemler; yanma öncesinde, yanma esnasında ve yanma sonrasında olmak üzere üç grupta incelenmektedir.

Egzoz emisyonu bileşimi benzinli ve dizel motorlarında farklıdır. Herhangi bir önlem alınmamış bir dizel motoru, benzin motoruna kıyasla daha az çevre kirliliği oluşturmaktadır. Ancak gerekli önlemler alındığında zararlı emisyonlar benzin motorlarında daha etkili bir şekilde azaltılabilmektedir. Bu nedenle taşıtlardan kaynaklanan çevre kirliliğini önleme çalışmaları daha çok benzin motorlu araçlarda yoğunlaşmıştır.

Benzinli motorlarda zararlı egzoz emisyonlarını yanma sonrası motor egzozunda zararsız hale getirmek için yaygın olarak katalitik konvertörler kullanılmaktadır. En çok kullanılan soy metal esaslı katalitik konvertörler, benzin motorlarındaki başlıca kirleticilerden karbonmonoksit, hidrokarbon ve azotoksitleri, HFK (Hava Fazlalık Katsayısı) değeri 1 iken eş zamanlı olarak %90 oranında temizleyebilmektedir.

Buji ile ateşlemeli motorlardaki emisyonların azaltılmasında kullanılan üç yollu katalitik konvertörler  $\text{NO}_x$ 'in NSCR (seçici olmayan katalitik indirgenmes)'sine bir örnektir. Esasen fazla oksijen içermeyen egzoz gazında  $\text{NO}_x$ 'ler seçimsiz olarak hidrokarbonlar, karbonmonoksit ve/veya hidrojen tarafından indirgenir. Böylece başlıca kirleticilerin eş zamanlı olarak azaltılması başarılıdır. Ancak mevcut üç yollu katalitik konvertörler, fakir yanmalı benzin ve dizel motoru egzozunda yüksek seviyede oksijen varken  $\text{NO}_x$ 'in uzaklaştırılmasını gerçekleştirememektedir. Yüksek ve hızla artan fiyatlarının yanında stokiyometrik hava/yakıt oranına yakın çok dar bir bölgede etkili olmaları, TWC (üç yollu katalitik konvertörler)'in en önemli problemiştir.

Çünkü yakıt ekonomisi için benzinli motorların fakir yanma bölgesinde kullanımı arzu edilmektedir. Günümüzde geliştirilmiş fakir karışumlu benzin motorlarının yakıt tüketimi, stokiyometrik hava/yakıt oranında çalışmak zorunda olan üç yollu katalitik konvertörlü benzin motorlarına göre %15'e kadar düşürülebilmektedir. Hatta bu oran direkt püskürtmeli benzin motorlarında daha da büyüktür [2].

Motor fakir karışımda çalışırken, egzozda fazla oksijen olduğu durumlarda ise,  $\text{NO}_x$ 'in  $\text{N}_2$ 'ye indirgenmesinde SCR (seçici katalitik indirgeme) sistemleri kullanılabilir. Düşük çalışma sıcaklıkları ve verimliliği gibi avantajlarından dolayı seçici katalitik indirgeme en çok tercih edilen yöntemlerden biridir. Seçici denilmesi,  $\text{NO}_x$ 'in indirgen maddelerle katalitik indirgenme tepkimesinin, indirgen maddelerle oksijenin tepkimesine göre daha tercihli olmasındandır. Soy metaller, zeolitler ve metal oksitler SCR için katalizör olarak kullanılmaktadır. Amonyak, üre, karbonmonoksit, hidrokarbonlar, metan, etilen, propen ve metanol vs. ise kullanılan indirgen maddeler arasındadır.

Fakir yanmalı benzin motorlarındaki SCR uygulamalarında  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde, indirgeme maddesi olarak oksijenden ziyade  $\text{NO}_x$ 'lerle tepkimeye girmeyi tercih eden motor egzozundaki yanmamış hidrokarbonlar da kullanılabilir. Bu işlem,  $\text{NO}_x$ 'lerin HC-SCR (hidrokarbonla seçimli katalitik indirgenme)'si olarak adlandırılır. Bu sistemin dizel motorlarındaki uygulamalarında, katalizörden önce indirgen madde olarak hidrokarbon ilavesi (yakıtın yaklaşık %2-3'ü) gerekmesine rağmen, benzin motorlarının egzoz gazındaki mevcut hidrokarbon miktarı, bütün stokiometrik  $\text{NO}_x$  indirgemeleri için yeterlidir.

Zeolitler ve diğer gözenekli materyaller, fakir çalışan benzin motorları ve dizel motorlarının egzoz emisyonlarını azaltmada katalizör olarak çokça kullanılmaktadır. Endüstriyel katalizörlerden öncelikle istenilenler, aktivite, seçicilik ve dayanımdır ki bunların üçü de zeolitler tarafından büyük ölçüde karşılanmaktadır.

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.

Zeolitlerin fakir karışimli benzin motorlarında katalizör olarak kullanımıyla ilgili yapılan bazı çalışmalar metal iyonu değişimi yapılmış zeolitlerin, oksijen fazlalığında  $\text{NO}_x$ 'in hidrokarbon ile indirgenmesi için potansiyel bir alternatif olduğunu göstermiştir. Zeolitlerle HC-SCR işlemi ilk defa 1990 yılında Cu-ZSM5 (bakır iyonu değişimi yapılmış ZSM5 zeolit) üzerinde yapılmıştır [3].

Egzozdaki  $\text{H}_2\text{O}$ , zeolit katalizörlerin deaktivasyonuna neden olduğundan hidrotermal dayanımının iyileştirilmesi ticari uygulamalarının gelişimi için çok önemli bir gelişmedir. Egzoz gazında  $\text{H}_2\text{O}$  olunca, katalizörün  $\text{NO}$ 'i uzaklaştırma aktivitesi, katalizör yüzeyine  $\text{NO}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'nun adsorpsiyonunda yaşanan rekabetten

dolayı azalmaktadır. Zeolitlerin Si/Al oranının yüksek olması katalizörün hidrotermal dayanımını arttırmaktadır. Daha dayanıklı, ekonomik ve normal motor egzoz sıcaklığında  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde daha aktif katalizörler hala araştırılmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, benzinli motor egzozunda kullanılmak üzere, fakir yanma şartlarında da aktif çalışabilen, üç yollu katalitik konvertörlerin olumsuz yönlerini ortadan kaldıracabilecek, özellikle azot oksitlerin uzaklaştırılmasında aktif yeni bir katalizör hazırlamaktır.

Yapılan çalışmada, Türkiye'de oldukça fazla miktarda rezervi bulunan klinoptilolit türü doğal zeolit nikel ve vanadyum ile iyon değişimi yapılarak benzinli motor egzoz emisyonlarının azaltılmasında etkili olabilecek iki ayrı katalizör hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörler 4 silindirli, çok nokta sıralı enjeksiyonlu,  $1390 \text{ cm}^3$  silindir hacimli Renault marka buji ile ateşlemeli motor egzozunda test edilmiştir.  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde motor egzozundaki mevcut hidrokarbonlar kullanılmış, egzoz ilave olarak indirgen madde enjekte edilmemiştir. Katalizörün,  $\text{NO}_x$ , HC ve CO'ü dönüştürme verimleri, HFK, egzoz sıcaklığı ve yüzey hızı (space velocity, SV) parametrelerine bağlı olarak ayrı ayrı incelenmiş ve aracın mevcut katalitik konvertörü ile karşılaştırılmıştır. Katalizörün neden olduğu basınç düşmesi de yüzey hızının fonksiyonu olarak verilmiştir. Ayrıca Ni-Z (nikel iyon değişimi yapılmış zeolit katalizör) ve V-Z (vanadyum iyon değişimi yapılmış zeolit katalizör)'ün egzoz emisyon dönüşüm verimlerinin regresyon analizleri yapılarak, deney sonuçlarını izah eden uygun matematiksel modeller bulunmuştur.



## BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Zeolitlerin fakir karışımı motor emisyonlarının azaltılmasında katalizör olarak kullanımıyla ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmı laboratuvar şartlarında model gaz ile bir kısmı da gerçek motor egzozu üzerinde yapılmıştır. Gerçek motor üzerinde yapılan bazı çalışmalarda egzoz içerisine indirgen madde ilavesi yapılmış, bazılarında ise yapılmamıştır.

Bu çalışmalarda çoğunlukla sentetik zeolit türleri (ZSM-5, Mordenit, Y-zeolit ve X-zeolit vs.) olmak üzere doğal zeolitler de kullanılmıştır. Zeolitler ya altlık üzerine kaplanmış ya da pellet biçiminde kullanılmıştır. Aktif madde olarak ise metal iyonları tek metali veya çiftli metali olarak zeolit üzerine yüklenmiştir. Çalışmalarda  $\text{NO}_x$ , CO ve HC dönüşüm oranları, HFK, egzoz gaz sıcaklığı ve yüzey hızına bağlı olarak incelenmiştir. Egzoz gazındaki  $\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{SO}_x$  varlığında zeolit katalizörün dayanımı ayrıca incelenmiştir. Çoğu katalizörün dar bir sıcaklık aralığında aktif olduğu ve düşük sıcaklıklarda düşük  $\text{NO}_x$  dönüşümüne sahip oldukları belirtilmiştir. Dayanıklı, ekonomik ve normal motor egzoz sıcaklığında  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde aktif olan katalizörler hala araştırılmaktadır.

Mosqueda-Jiménez ve ark. [4] nikel iyonu değiştirilmiş mordenit katalizörle oksijen fazlalığında indirgen madde olarak propan ve propen kullanarak NO'nun indirgenmesi üzerine bir çalışma yapmışlardır. Deneylerde model gaz kullanılmış ve katalizör yüzey hızı 20000 1/h olarak ayarlanmıştır. Farklı miktarlarda nikel içeren Ni-mordenit katalizörün, indirgen madde olarak propen kullanılıncaya maksimum NO dönüşüm verimine daha düşük sıcaklıklarda (400 ila 475 °C arasında) ulaştığı, propan kullanıldığında ise daha yüksek sıcaklıklarda (450 ila 500 °C arasında) ulaştığı belirtilmiştir. Katalizör üzerindeki nikel içeriği % 1,4'ün altında iken, propen ile daha düşük NO dönüşümü elde edilirken, nikel konsantrasyonu artınca her iki indirgen madde içinde benzer dönüşüm verimleri elde edilmektedir. Nikel içeriği

artınca 450 °C'de hem propen hem de propan için NO dönüşüm veriminin % 80 civarında olduğu belirtilmiştir.

Das ve ark. [2] X zeolitin  $\text{Na}^+$  iyonları ile bakır, nikel ve vanadyum iyonlarını değiştirerek hazırladıkları Cu-X(bakır iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör), Ni-X (nikel iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör), V-X (vanadyum iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör), katalizörlerinin  $\text{NO}_x$  ve CO emisyonlarını indirgeme potansiyellerini sabit bir buji ile ateşlemeli motor egzozunda test etmişlerdir. Testlerde su soğutmalı, dört zamanlı, 3 silindri 800 cm<sup>3</sup> hacimli ve hidrolik dinamometre ilaveli buji ile ateşlemeli bir motor kullanılmıştır. Katalizör yatağı, 5 cm çapında, 120 cm<sup>3</sup> hacminde ve çelik malzemedendir yapılmıştır. Motorun egzoz manifoldunun 1 m uzağına yerleştirilmiş olduğundan dolayı özellikle düşük debilerde sıcaklığın yüksek değerlere ulaşması için gerekli durumlarda egzoz gazı katalizör yatağından 30 cm önce ısıtılmıştır. Ayrıca egzoz gazının debisi bir by-pass valf yardımıyla istenilen değere ayarlanabilir bir hale getirilmiştir. Katalizör performansları, değişik H/Y (Hava/Yakıt) oranı, yüzey hızı ve sıcaklığa bağlı olarak test edilmiştir. Deneysel sonuçlarına göre, Cu-X (bakır iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör) katalizörünün,  $\text{NO}_x$  ve CO indirgeme performansı, Ni-X ve V-X katalizörlerine kıyasla tüm sıcaklıklarda daha iyi çıkmıştır. Cu-X, Ni-X ve V-X katalizörlerin maksimum  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranları sırasıyla % 62,2, % 59,7 ve % 56,1 olarak bulunmuştur. Soy metallerden farklı olarak X zeolit esaslı katalizörlerin tepe  $\text{NO}_x$  indirgeme performanslarını daha geniş H/Y oranı aralığında sürdürdüğü görülmüştür.

Das ve ark. [5] yaptıkları diğer bir çalışmada ise, X zeolitin  $\text{Na}^+$  iyonlarını bakır, demir ve nikel metal iyonları ile değiştirerek hazırladıkları üç katalizörü yine aynı deney şartlarında test etmişlerdir. Katalizörlerin  $\text{NO}_x$  ve CO dönüşüm performansları karşılaştırıldığında, Cu-X > Ni-X > Fe-X (demir iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizör) sonucuna ulaşılmıştır. Yüzey hızı 30000 l/h ve lamda 1,02 iken Cu-X, Ni-X, Fe-X katalizörlerin  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimlerinin sırasıyla % 62,2 , % 47,0 ve % 43,1 olduğu, CO dönüşüm verimlerinin ise sırasıyla % 63,4 , % 50,0 ve % 43,8 olduğu belirtilmiştir. Katalizör yatağındaki geri basınçın kabul edilebilir bir seviyede olduğu ve bu geri basınçtan dolayı güç kaybının ise 52500 l/h yüzey hızında sadece

% 0,216 kadar olduğu belirtilmiştir. 30 saat test çalışması esnasında her üç katalizörde de önemli bir aktivite kaybı gözlenmemiştir.

Das ve ark. [6] yine yaptıkları bir diğer çalışmada ise, demir iyonu değiştirilmiş X zeolit katalizörü geliştirmişler ve aynı deney düzeneğinde farklı H/Y oranı, yüzey hızı ve katalizör sıcaklık aralıklarında test etmişlerdir. NO<sub>x</sub> ve CO emisyonlarının uzaklaştırılmasında elde edilen maksimum dönüşüm verimleri sırasıyla, % 55,8 ve % 57,4 olarak kaydedilmiştir. Maksimum dönüşüm verimlerine stokiometrik H/Y oranı civarında ulaşılmış ve karışım fakire geçince verim de yavaşça düşmüştür. Yüzey hızı artınca NO<sub>x</sub> ve CO dönüşüm verimleri doğrusal olarak azalmıştır. Katalizörün geniş sıcaklık aralığında iyi bir performans gösterdiği belirtilmiştir. Katalizör yatağındaki geri basınç yine kabul edilebilir sınırlar içerisinde kalmıştır. Ayrıca çalışmanın teorik kısmında Fe-X katalizörünün performansını tahmin etmek için matematiksel bir model geliştirilmiş ve elde edilen sonuçlar sunulmuştur. Tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçları uyuşmakta ve deneysel belirsizlik sınırları içerisinde kalmaktadır.

Konno ve ark. [7] yaptıkları çalışmada, oksijen ve hidrokarbon varlığında Cu-ZSM5 katalizörünün performansını gerçek bir dizel motoru egzozunda test etmişlerdir. Cu-ZSM-5 katalizörünün, normal motor çalışma koşullarında NO<sub>x</sub>'i % 25 oranında indirdiğini, egzozdaki hidrokarbon miktarı artmasıyla bu oranın % 80'lere kadar çıktığını belirtmişlerdir. Egzoz gazındaki suyun NO<sub>x</sub>'in indirgenme verimini azalttığını, oksijen ve kükürtün ise çok az etkilediğini belirtmişlerdir. Hidrokarbonun türüne bakılmaksızın maksimum NO<sub>x</sub> indirgenme verimine 400 °C'de ulaşıldığını ve yüzey hızı 20000 l/h oluncaya kadar azalmadığını belirtmişlerdir.

Nag ve ark. [8] yaptıkları çalışmada, bakır iyon değişimi yapılmış X zeolit katalizörünün, indirgen madde olarak üre kullanarak NO<sub>x</sub> indirgeme verimini test etmişlerdir. HFK'nın ve yüzey hızı değişimlerinin katalizör aktivitesi üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Cu-X katalizörü iyon değişim yöntemiyle hazırlanmış ve çeşitli sıcaklık ve yüzey hızlarında performansı test edilmiştir. Yapılan testler sonucunda fakir yanma şartlarında stokiometrik hava/yakıt karışım değerlerinin üzerinde iken % 62 NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi elde edildiği görülmüştür. Maksimum

dönüşüm verimi 350-400 °C arasında elde edilmektedir. Yüzey hızının artmasıyla katalitik aktivite azalmakta ve yüzey hızı 35000 1/h'in üzerine çıkınca sabit kalmaktadır.

Ciambelli ve ark. [9] yaptıkları çalışmada, hazırladıkları Pt- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Cu-ZSM5 katalizörlerinin NO<sub>x</sub> uzaklaştırma performanslarını, 1350 cm<sup>3</sup> hacimli, 17 kW güç üreten fakir yanmalı bir benzin motoru egzozunda test etmişlerdir. Platinyum esaslı katalizör kuru emdirme yöntemiyle, bakır esaslı katalizör ise, iyon değişim yöntemiyle hazırlanmıştır. Toz halinde (200-400  $\mu$ ) hazırlanan katalizörler, sabit bir katalizör yatağına doldurulmuş ve egzoz debisinin küçük bir kısmı buradan geçirilmiştir. Cu-ZSM-5 katalizörü ile maksimum NO<sub>x</sub> indirgeme verimi, Si/Al (silisyum/aliminyum) oranı 25, yüzey hızı 30000 h<sup>-1</sup> ve T (sıcaklık) 400°C olduğunda % 33 olarak bulunmuştur. Pt metali içeren Pt- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizöründe ise, sıcaklık 300 °C ve yüzey hızı 30000 h<sup>-1</sup> iken maksimum dönüşüm oranı % 42 olarak bulunmuştur. Dayanıklılığın Cu-ZSM-5 katalizöründe Si/Al oranının artmasıyla arttığı gözlenmiştir. Her ne kadar test sonuçları, Cu-ZSM5 katalizörünün gerçek çalışma şartlarında, yüksek oranda NO<sub>x</sub> indirgeme verimine sahip olduğunu gösterse de, zeolit katalizörlerin ciddi bir dayanım sorunu olduğu belirtilmiştir.

Petersson ve ark. [10] yaptıkları çalışmada Cu-FER ile H-ZSM-5'in, Cu-FER ile Ag-MOR'in ve Co-FER ile Ag-MOR'in fiziksel karışımlarıyla yaptıkları kombine katalizörlerin fakir ortamda NO<sub>x</sub>'i seçici katalitik indirgenme performanslarını araştırmışlardır. İndirgen madde olarak propen veya isooktan kullanmışlardır. Ayrıca oksijen konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerinin katalizör performansına etkisini incelemişlerdir. En yüksek NO<sub>x</sub> indirgeme seviyesine Cu-FER ile H-ZSM-5 karışımli katalizörle ve indirgen madde olarak isooktan kullanılması durumunda ulaşılmıştır. 350 °C'de ve gaz karışımında % 12 oksijen varken maksimum NO<sub>x</sub> indirgenme seviyesinin % 40 civarında olduğunu belirtmişlerdir. Burada Cu-FER, NO'yu oksitleyici katalizör olarak davranır ve elde edilen NO<sub>2</sub> ise H-ZSM-5 üzerinde isooktan tarafından seçimli olarak indirgenir. Bu karışımın diğer karışımlardan daha iyi bir performans göstermesinin sebebi, NO<sub>2</sub>'ye karşı gösterdiği yüksek seçicilik olduğunu belirtmişlerdir.

Holma ve ark. [11] yaptıkları çalışmada fakir yanmalı motorlarda  $\text{NO}_x$ ' i indirmek için Co-FER ve H-ZSM-5 zeolitleri mekanik olarak karıştırarak çift gözenekli katalizör sistemi geliştirmişlerdir. İndirgen madde olarak ise isobütan kullanmışlardır. Gaz karışımındaki oksijen miktarı ile  $\text{NO}_x$  dönüşüm derecesi arasında kuvvetli bir bağ olduğunu belirtmişlerdir. En yüksek  $\text{NO}_x$  dönüşüm oranına gaz karışımında % 10  $\text{O}_2$  varken ulaşmışlardır.  $\text{NO}_x$ 'ten  $\text{N}_2$ 'ye dönüşüm oranı, 350 °C çalışma sıcaklığında % 52 olarak tespit edilmiştir. Fakat katalizörün veriminin zeolitin oksidasyonunun ve iki zeolitin karışım oranlarının uygun olmasıyla daha da iyileştğini belirtmişlerdir.

Bhattacharyya ve ark. [12] X zeolitin  $\text{Na}^+$  iyonlarıyla bakır iyonlarını değiştirerek hazırladıkları Cu-X katalizörün,  $\text{NO}_x$  indirgenme performansını sabit bir benzin motoru egzozunda geniş çalışma aralıklarında test etmişlerdir. Hazırlamış oldukları X zeolit esaslı katalizörle, daha geniş H/Y karışım oranı aralıklarında büyük oranda  $\text{NO}_x$  indirgenmesi başarılmıştır. Cu-X katalizörün  $\text{NO}_x$  indirgeme verimi stokiyometrik hava/yakıt oranında, yüzey hızı 37500  $\text{h}^{-1}$  iken % 52, 45000  $\text{h}^{-1}$  iken % 44, 52500  $\text{h}^{-1}$  iken % 39 olarak bulunmuştur. Ayrıca katalizör performansını tahmin etmek için bir matematik model geliştirilmiştir. Matematik modelle tahmin edilen sonuçlar ile deney sonuçlarının uyduğunu ve iki değer arasındaki ortalama sapmanın % 5'ten daha az olduğunu belirtmişlerdir.

Bhattacharyya ve ark. [13] yaptıkları bir diğer çalışmada ise bu defa X zeolit üzerine bakır, nikel ve bakır+nikel iyonları yükleyerek hazırladıkları üç adet katalizörün  $\text{NO}_x$  indirgeme potansiyelini yine aynı motorda test etmişlerdir. Test sonuçlarına göre, Cu-X katalizörü, Cu-Ni-X ve Ni-X katalizörlerinden daha iyi bir  $\text{NO}_x$  indirgeme performansı göstermektedir. Cu-X katalizörü ile yüzey hızı 31000  $\text{h}^{-1}$  iken  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimi % 59,2 olarak bulunmuştur. Cu-Ni-X ve Ni-X katalizörlerinde ise, yüzey hızı 22000  $\text{h}^{-1}$  iken sırasıyla % 60,4 ve % 56'lük dönüşüm verimleri elde edilmiştir.

Subbiah ve ark. [14] yaptıkları çalışmada, SUZ-4 zeoliti üzerinde Cu, Ag, Fe,Co gibi çeşitli metalleri sulu iyon değişim yöntemiyle bırakarak, oksijen fazlalığında  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimlerini laboratuvar şartlarında ölçmüşlerdir. İndirgen madde olarak ise

etilen kullanmışlardır. İyon değişimi yapılan metaller arasında en iyi katalitik performansı bakır göstermiştir. Taze Cu-SUZ-4 katalizörüyle geniş sıcaklık aralığında (350°C ile 600°C arası), % 70-80 civarında NO<sub>x</sub> dönüşümü başarılmıştır. Maksimum dönüşüm verimine ulaşılan sıcaklık 450 °C'dir. Cu-SUZ-4 katalizöründe H<sub>2</sub>O ve SO<sub>2</sub> varlığında, NO<sub>x</sub>'in adsorplanacağı katalizörün aktif bölgelerinin tıkanmasından dolayı NO<sub>x</sub> dönüşüm veriminin % 30 azaldığı görülmüştür. Cu-SUZ-4 katalizörünün yaşlanması neticesinde yüksek sıcaklıklarda NO<sub>x</sub> dönüşüm aktivitesinde kısmi bir azalma gözlenmiştir. H<sub>2</sub>O ve SO<sub>2</sub> varken Cu-ZSM-5 ile yapılan karşılaştırmalar neticesinde, Cu-SUZ-4 katalizörünün daha aktif olduğunu belirtmişlerdir.

Seijger ve ark. [15] yaptıkları çalışmada, gümüş ve seryum destekli çeşitli zeolit katalizörlerin fakir yanma şartlarında propen ile NO<sub>x</sub> indirgeme verimlerini araştırmışlardır. BEA (beta), FER (ferrierit) ve ZSM-5 zeolitlerine geleneksel emdirme yöntemiyle gümüş ve seryum iyonları yerleştirilmiştir. Ag ve Ce destekli zeolit katalizörlerin NO<sub>x</sub> indirgeme performansları ile çift iyon değişimi yapılmış Ag-Ce-H-BEA ve Ag-Ce-H-FER katalizörlerinin performansları, laboratuarda fakir egzoz gazını temsil eden model gaz üzerinde, 47700 h<sup>-1</sup> yüzey hızında incelenmiştir. Gümüş iyonu değişimi yapılmış zeolit katalizörlerin NO<sub>x</sub> indirgeme performansları karşılaştırıldığında Ag-Na-BEA > Ag-H-FER, Ag-H-BEA, Ag-K-FER > Ag-H-ZSM-5 olarak bulunmuştur. Ag-Na-BEA katalizörü 300 °C de % 42 NO<sub>x</sub> dönüşüm verimine sahiptir. Seryum iyonu değişimi yapılmış zeolit katalizörlerin NO<sub>x</sub> indirgeme performansları karşılaştırıldığında ise Ce-H-FER > Ce-H-ZSM-5 > Ce-H-BEA olduğu tespit edilmiştir. Ce-H-FER katalizörünün 350 °C de % 90 gibi oldukça yüksek bir NO<sub>x</sub> dönüşüm verimine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu dönüşüm verimi Ag-H-FER, Pt-H-FER, Cu-H-FER ve Co-H-FER katalizörlerine kıyasla daha yüksektir. Ayrıca Ce-H-FER katalizörü geniş bir sıcaklık aralığında (300-500°C), % 40'in üzerinde bir NO<sub>x</sub> indirgeme verimi göstermektedir. Birleşik Ce-Ag-Na-ZSM-5 katalizörü ile su varlığında, 30000 h<sup>-1</sup> yüzey hızında ve 500-650 °C sıcaklık aralığında % 45'in üzerinde bir NO<sub>x</sub> indirgeme verimi elde edilmiştir.

Xu ve ark. [16] yaptıkları çalışmada, Cu-zeolit katalizör üzerinde NO<sub>x</sub>'in amonyak yardımıyla seçici katalitik indirgemelerini gerçek bir dizel motorunda incelemişlerdir.

Deneylerde 2,5 lt hacimli ve direk enjeksiyonlu bir turbo şarj motoru kullanılmıştır. İndirgen madde amonyak, direk olarak veya üre şeklinde sisteme gönderilmiştir. SCR katalizörü, DOC (dizel oksidasyon katalizörü)'nden sonra yerleştirilmiştir. SCR katalizöründen geçen egzoz debisi, motor yükünden bağımsız olarak bir by-pass valfi ile otomatik olarak kontrol edilerek 100000 lt/h'e ayarlanmıştır. Sabit durum şartlarında dizel oksidasyon katalizörü ile birleşik olarak kullanılan SCR katalizörüyle, düşük kükürlü yakıt kullanılınca, 250 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda % 80'in üzerinde bir NO<sub>x</sub> dönüşümü gerçekleşirken, hafif hizmet dizel motorlarının çoğunlukla çalıştıkları düşük egzoz sıcaklıklarında % 80'nin altına düştüğünü belirtmişlerdir. Ayrıca DOC katalizörlerinin aksine, SCR katalizörünün kükürte karşı çok hassas olmadığını tespit etmişlerdir.

Saaïd ve ark. [17] çift metalli ZSM-5 katalizörünün oksijen fazlalığında NO<sub>x</sub>'in seçici katalitik indirgenme aktivitesini ve özelliklerini laboratuvar şartlarında, dizel motor egzozunu temsil eden gaz akışı üzerinde araştırmışlardır. Pt-Cu-ZSM-5 çift metalli katalizör iyon değiştirme yöntemiyle hazırlandıktan sonra, oksijen fazlalığında NO<sub>x</sub>'in i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> ile seçici katalitik indirgeme reaksiyonlarındaki performansı test edilmiştir. Pt-ZSM-5 ve Cu-ZSM-5 gibi tek metalli katalizörlere kıyasla çift metalli katalizörlerin daha geniş sıcaklık aralıklarında aktif olduğu belirtilmiştir. 250 – 520 °C sıcaklık aralığında % 50'den fazla NO dönüşümü elde edilmektedir. Katalizörün fazla oksijenden ve yüksek yüzey hızlarından etkilenmediği belirtilse de, su buharı ve SO<sub>2</sub>'ye karşı deaktivasyon eğiliminde oldukları tespit edilmiştir. Ayrıca katalizörün yapısında yapılan incelemeler metal yüklemeleri neticesinde katalizörün bazı asit bölgelerinin kaybolduğunu göstermiştir.

Chen ve ark. [18] yaptıkları çalışmada çeşitli Fe-zeolit katalizörlerin, NO<sub>x</sub>'in iso-bütan veya propan ile hem kuru hem de sulu ortamda seçici katalitik indirgenme performanslarını sistematik olarak karşılaştırmışlardır. Farklı zeolitler üzerine demir yüklenerek hazırlanan katalizörler karşılaştırıldığında aktivite sırasının Fe/BEA > Fe/MFI > Fe/FER > Fe/MOR ≈ Fe/Y şeklinde olduğu belirtilmiştir. Bu farkın zeolitlerin bilinen gözenek geometrisiyle alakalı olduğu düşünülmektedir. FT-IR analizleri sonucunda, demir iyonlarının dar gözenekli zeolitlere yüklendiği zaman daha aktif bir katalizör elde edildiği görülmüştür. Demir yüklü, daha geniş ve daha

dar gözeneklere sahip zeolit katalizör karışımlarının, düşük sıcaklıklarda tekli katalizörlere kıyasla daha kararlı bir aktivite gösterdiğini, özellikle Fe/MFI ile Fe/FER kombinasyonu neticesinde aktivitede önemli bir artış olduğunu belirtmişlerdir.

Kooten ve ark. [19]  $\text{NO}_x$  emisyonlarını uzaklaştırmak amacıyla, zeolit üzerine seryum yükleyerek hazırlamış oldukları katalizörün deaktivasyonu üzerine bir çalışma yapmışlardır. Yapılan bu çalışmada katalizörler gerçek bir dizel motoru ve doğal gaz motoru egzozunda yaşlandırılmış ve gerçek egzoz gazındaki aktivasyon kaybı ile model egzoz gazındaki aktivasyon kaybı karşılaştırılmıştır. İndirgen madde olarak amonyak ve üre kullanılmıştır. Aktivasyon kaybının düşük ve yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebildiğini belirtmişlerdir. Deaktivasyon sonrası katalizör üzerinde kok,  $\text{C}_x\text{H}_y$ , S, Zn, P, N ve Ca gibi bazı tortular kaldığını ve bunlardan kok,  $\text{C}_x\text{H}_y$  ve N'nun, oksijence zengin ortamda ısıtılınca uzaklaştığını ve sonuçta katalizör aktivitesinde kısmi bir canlanma olduğunu gözlemişlerdir. Ayrıca içten yanmalı motorlarda kullanılan yağlama yağı cinsinin de  $\text{NO}_x$  uzaklaştırma katalizörlerinin deaktivasyonunda önemli bir faktör olduğunu belirtmişlerdir.

Chung ve ark. [20] yaptıkları çalışmada, bakır içerikli sentetik ve doğal mordenitten elde edilmiş iki adet zeolit katalizörlerin (CuHM ve CuNZA) hidrotermal dayanımlarını, fakir ve sulu egzoz gazını temsil eden gaz karışımında test etmişlerdir. Katalizörlere bakır ilavesi geleneksel iyon değiştirme yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Katalizörler, egzoz gazında % 10 oranında  $\text{H}_2\text{O}$  varken, 800 °C'de 6 saat hidrotermal olarak yaşlandırıldığı zaman, 450 °C reaksiyon sıcaklığında doğal zeolitin  $\text{NO}$  uzaklaştırılma aktivitesinin sentetik zeolite kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun başlıca sebebinin katalizörün Si/Al oranı olduğu ifade edilmiştir. Cu-HM ve Cu-NZA katalizörlerinde alüminyumun uzaklaşmasının ve zeolitin Si içeriğinin hidrotermal dayanım üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yapısından alüminyum kaybetmiş olan Cu-NZA katalizöründe  $\text{NO}_x$  uzaklaştırma performansında kaydadeğer bir artış gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak zeolit katalizörlerin Si/Al oranı, fakir ve sulu ortamda  $\text{NO}$ 'nun indirgenmesinde, katalizörlerin su toleranslarını ve hidrotermal dayanımlarını arttıran en önemli özellik olduğu sonucuna varılmıştır.



Piehl ve ark. [21] ZSM-5 zeoliti, vanadil iyonları ile ( $VO^{+2}$ ) yüklemek için, Na-ZSM-5'i sulu  $VOSO_4$  çözeltisinde kimyasal işleme tabi tutmuşlardır. Hazırladıkları katalitik malzemeyi NO'nun amonyak ile seçici katalitik indirgenmesinde kullanılabilirliğini incelemek için, 473 K ila 823 K arasında model gaz ile test etmişlerdir. Sıcaklık 723 K, yüzey hızı  $400000 \text{ h}^{-1}$  iken NO dönüşüm verimi % 90'nın üzerine çıkmıştır.  $SO_2$  ilavesinin 623 K'nin üzerinde katalizörün performansını olumsuz yönde etkilemediğini belirtmişlerdir. Hacimsel olarak % 4,5'a kadar su varlığında, sıcaklık 623 K ila 773 K arasında iken suyun katalizörün aktivasyonunu azaltıcı etkisi zayıflamaktadır. VO-ZSM-5 katalizörü kuru ortamda da kademeli olarak deaktivasyona uğramaktadır. Bu aktivite kaybı su varlığında bir hayli hızlanmaktadır.

Kim ve ark. [22] yaptıkları çalışmada Kore'de çıkartılan doğal zeolitin NO'nun indirgenmesindeki katalitik performansını,  $NH_3$  ve hidrokarbon gibi iki farklı indirgen madde kullanarak araştırmışlardır. Doğal zeolitin NO'nun SCR reaksiyonunda yüksek performanslı katalitik malzeme olarak kullanılabilmesi için asit dayanımının önemli olduğunu belirtmişlerdir. Bakır iyonu değiştirilmiş doğal zeolit katalizörün sabit ve mobil kaynaklardaki  $NO_x$ 'in  $NH_3$  ve hidrokarbon ile seçici katalitik indirgenmesinde iyi bir aktivite gösterdiğini ve gelecek vaat eden bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Doğal zeolitin HCl çözeltisi ile işlem görmesi neticesinde yüzey alanı 130'dan  $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 'a çıkmıştır. Gözenek çapının ise 100 Å ile 1000 Å arasında olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca zeolitin Si/Al oranı asit işlemi ile değiştirilmiştir. Bakır iyonu ilavesi doğal zeolitin yüzey alanını ve Si/Al oranını değiştirmemiştir. Ağırlık olarak % 2,9 bakır iyonu yüklü Cu-NZA katalizörü ile 270 °C'de  $NH_3$  varlığında yaklaşık % 95 NO dönüşümü başarılmaktadır. İndirgen madde olarak hidrokarbon kullanıldığında ise, % 1,63 bakır içeren Cu-NZA katalizörü ile 400 °C'de yaklaşık % 80 NO dönüşüm verimine ulaşılmaktadır. Ayrıca Cu-NZA katalizörünün NO'nun hidrokarbon ile indirgenmesinde CuHM katalizöründen daha aktif olduğunu belirtmişlerdir. Bunun öncelikli nedeni ise Si/Al oranının daha yüksek olmasıdır.

Mishima ve ark. [23] yaptıkları çalışmada NO'nun  $NH_3$  ile indirgenmesi için sentetik mordenit ile Japonya'dan çıkartılan doğal klinoptilolit ve doğal mordenit zeolitleri

kullanılmışlardır. Her üç zeolit de, iyon değiştirme yöntemiyle çeşitli metal katyonları ile yüklenmiştir. 3 mm çapında ve 6 mm boyunda pellet haline getirilmiş katalizörler reaktöre yerleştirilmiştir. Katalizörün performans deneyleri, dizel motoru egzozunu temsil eden model gaz üzerinde yapılmıştır. Cu, V ve Cr katyonları içeren sentetik mordenit katalizörler, NO'nun NH<sub>3</sub> ile indirgenmesinde 350-500 °C sıcaklıkta ve yüzey hızı 30000 h<sup>-1</sup> iken yüksek aktivite göstermişlerdir. Doğal mordenit Cu, Mn, Co ve V katyonları ile yüklendiğinde ise, NO'nun seçici indirgenmesinde 150-300 °C'de oldukça yüksek aktivite göstermiştir. Ayrıca vanadyum iyonu değiştirilmiş doğal mordenit ve doğal klinoptilolit, TiO<sub>2</sub> ve WO<sub>3</sub> ile karıştırılıp pellet haline getirilerek hazırlanan katalizörün de, NO'nun NH<sub>3</sub> ile seçici indirgenmesinde çok daha iyi bir performans gösterdiğini belirtmişlerdir.

Chen ve ark. [24] Co-Beta zeolit ile yaptıkları çalışmada, metal yükleme metodunun ve farklı tip indirgen madde kullanımının NO'nun hidrokarbonla SCR'sine olan etkisini araştırmışlardır. Katalizör aktivitesinin kobalt yükleme metodundan kayda değer ölçüde etkilendiğini ve katalizör aktivitesinin, iyon değişim metodu kullanılıncaya, emdirme metoduna göre daha çok artırdığını belirtmişlerdir. Ayrıca farklı indirgen madde kullanımının katalizör performansını büyük ölçüde etkilediğini ve propanın NO'nun SCR'si için en uygun indirgen madde olduğunu belirtmişlerdir.

### **BÖLÜM 3. BENZİNLİ MOTOR EMİSYONLARI ve KONTROL YÖNTEMLERİ**

İçten yanmalı motorlar şehirlerde hava kirliliğinin başlıca kaynaklarıdır. Benzinli motorların egzoz gazı bileşiminde hava kirletici olarak azotoksitler, karbonmonoksit, yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar ve benzinin türüne göre Pb (kurşun) bileşikleri bulunur. Ayrıca sera etkisi yapan CO<sub>2</sub> (karbondioksit) gazı da motorlu taşıt egzoz emisyonları içerisinde yer almaktadır [25,26]. Bu kirletici emisyonlar insan sağlığı, hayvanlar ve çevre açısından zararlı ve tehlikeli etkilere sahiptirler ve araç üzerinde % 75'i egzoz gazında bulunmaktadır. Tablo 3.1'de tipik bir benzin motorunun egzoz gaz kompozisyonu görülmektedir.

Tablo 3.1. Tipik bir benzin motorunun egzoz gaz bileşenleri [27].

Egzoz Bileşenleri	Sürüş şekilleri			
	Rölanti	Hızlanma	Sabit Hız	Yavaşlama
Hidrokarbonlar (ppm)	300-1000	300-800	250-550	3000-12000
Karbonmonoksit (%)	4-9	1-8	1-7	3-4
Karbondioksit (%)	10	12	12,5	6
Azotoksitler (ppm)	10-50	1000-4000	1000-3000	5-50
Oksijen (%)	2	1,5	1,5	8
Egzoz debisi (m <sup>3</sup> /dak)	0,185-0,95	1,5-7,5	0,95-2,25	0,185-0,95
Susturucu girişindeki egzoz gaz sıcaklığı(°C)	150-300	450-700	400-600	200-400

Egzoz gazı bileşenlerinin miktarları motor tasarımı ve işletme şartlarına bağlıdır. Farklı motorlar arasında CO, NO<sub>x</sub> ve HC emisyonları ateşleme zamanı, yük, hız ve belirli H/Y oranı gibi parametrelere bağlı olarak farklılık göstermektedir [27].

### 3.1. Kirletici Emisyonlar ve Oluşumu

Benzin motorlarında kullanılan benzinin ideal koşullarda hava ile tam yanması sonucu oluşan ürünler arasında karbondioksit ve su buharı ve azot bileşikleri bulunmaktadır. Ancak uygulamada ideal koşulların sağlanamaması nedeniyle tam yanma gerçekleşmemekte ve diğer kirletici bileşenler oluşmaktadır [28]. Bu kısımda benzin motorlu taşıtlardan kaynaklanan başlıca kirletici ve emisyonlardan hidrokarbon, karbonmonoksit, azotoksit, kurşun ve karbondioksitin oluşumu ve etkilerinden kısaca bahsedilecektir.

#### 3.1.1. HC emisyonları

Hidrokarbonlar veya daha uygun ifadeyle organik emisyonlar yakıtın ya eksik yanması ya da direkt dışarı atılması sonucunda oluşan ürünlerdir. Bu ürünlerin yaklaşık yarısını oksijenle hiç reaksiyona girmeyen çığ yakıt, diğer yarısını ise yakıtın oksijenle kısmi reaksiyonu sonucu oluşan bileşenler oluşturur. Bunlar etan, eten, propan, metan, formaldehid, benzen, izobütan, toluen, ve 1.3 bütan gibi ürünlerdir. Bunların birçoğu insan sağlığına zararlı etkilere sahiptir [29].

Bir motorun normal yanma prosesinde, motor silindiri içine gönderilen yakıtın % 9'u yanmadan kalır ve bu miktar silindir dışına % 1,8-2,0 oranında motor dışı HC emisyonları olarak çıkar. Yanma odasını çevreleyen dar boşlukların sıkıştırma esnasında yakıt-hava karışımı ile dolması, yakıtın yağ tabakaları içinde absorpsiyonu, kalıntıların yağ filmi etkisi göstermesi, silindir içinde sıvı yakıt kalması ve supap yatak boşluklarında karışım sızması şeklindeki nedenler en önemli HC kaynaklarıdır. Benzinli motorlar, düzenli ve güvenilir bir çalışma garanti edecek şekilde normal olarak, stokiyometriye yakın veya bir miktar yakıtça zengin şartlarda çalışırlar. HC emisyonu yakıt-hava miktarının stokiyometrik oranını aşır zenginleşmesiyle hızlı bir şekilde artar. Yanma kalitesinin düşmesi ile, yani fakir karışıma karşılık gelen yakıt-hava miktarında da HC emisyonu artar. Bunun nedeni eksik yanma veya motorun çalışması esnasında tutuşmanın oluşmamasıdır.

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 supab bindirmesi esnasındaki gaz kaçakları, silindir iç cidarları üzerinde kalan yanmamış gazın egzoz çevrimi esnasında dışarı atılması, kötü yanma sonrasında yanmamış gazların mevcudiyeti, tüm alev cephesinin yanma odasının duvarlarına ulaşmasından önce alevin sönmesi ve yetersiz yanma zamanı veya hava-yakıt karışımının çok zengin veya çok fakir olması durumunda tamamlanamayan yanmanın oluşturduğu yanmamış gazlar vb. sebeplerden kaynaklanır. 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 yanmadan dışarı atılacak ve böylelikle de yine HC emisyonları artacaktır [30].

Hidrokarbonlar, özellikle solunum sistemi ve göz bozukluklarına ve oluşturdukları polisiklik aromatik bileşiklerle başta kan kanseri olmak üzere diğer kanser türlerine yol açmaktadır [28].

### **3.1.2. CO emisyonları**

CO emisyonu, yanma için gerekli oksijenin yanma odasının tümünde veya bölgesel olarak yetersiz olmasından kaynaklanır. Özellikle çok silindirli motorlarda, yakıtın tüm silindirlere eşit dağılmaması sonucu bazı silindirlerde zengin karışım oluşurken bazı silindirlerde fakir karışım oluşmaktadır. Sıcaklığın düşmesiyle birlikte ortamda yeterli oksijen olması halinde, CO oksijenle birleşerek CO<sub>2</sub>'e dönüşmektedir. Ancak reaksiyon hızlarının düşük olması ve yakıtın yanma odası içinde homojen dağılamaması nedeni ile fakir karışimli motorlarda bile dönüşüm işlemi tam olarak gerçekleşemez. CO oluşumu, HFK'nın bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Dizel motorlar da ise HFK>1 olacak şekilde tasarımı olduğundan CO emisyonları daha düşük olmaktadır [25].

Egzoz gazı içindeki CO konsantrasyonu (hacimsel oran) genellikle H/Y oranı tarafından tespit edilir ve prensip olarak H/Y oranındaki değişimlere göre CO'nun hacimsel oranında değişiklik olacaktır. Egzoz gazları içindeki CO konsantrasyonunun azaltılmasının en iyi yolu, H/Y oranını mümkün olan en uygun değere ayarlamaktır [31].

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 [32].

### 3.1.3. NO<sub>x</sub> emisyonları

Azot oksitler oldukça reaktif bir gazdır ve yanma esnasında yanma odası sıcaklığı yaklaşık 1800 °C'ye yükseldiğinde havadaki azot ve oksijenin birleşmesiyle oluşur. Eğer sıcaklık 1800 °C'nin üstüne yükselmez ise, N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>, NO gazını meydana getirmeden egzoz sisteminden dışarı atılır. Azot ve oksijen gazlarının değişik moleküllerinin birleşmesi ile NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vb. gibi çeşitli gazlar ortaya çıkar ki bunların hepsine birden "Azot oksitler" denir ve NO<sub>x</sub> olarak ifade edilir [33]. NO<sub>x</sub>'lerin oluşumunu etkileyen parametreler; yanma odasındaki sıcaklık ve hava/yakıt oranıdır. Sıcaklıktaki artış ile ortamda yeterli oksijenin bulunması halinde NO<sub>x</sub> miktarı artar. Stokiyometrik karışımın bir miktar fakir tarafında ( $\lambda=1-1,1$ ) NO<sub>x</sub> oluşumu maksimum iken, karışım zengin veya fakir olunca NO miktarı da azalır [25].

Egzoz gazları içindeki NO<sub>x</sub> gazlarının % 95'i NO (azotoksit)'tir. Yanma olaylarında oluşan NO'nun Zeldovich mekanizmasına göre



şeklindeki denge reaksiyonları sonucu meydana geldiği düşünülmektedir [34].

Bu arada alevin son yanma bölgesinde NO teşekkülü başlamadan önce esas yanma reaksiyonlarının dengeye ulaştığı kabul edilebilir. Yukarıdaki mekanizma hava fazlalık katsayısı (HFK) 0,8'den büyük olan zenginlikte veya fakir karışımlar için geçerlidir. HFK  $\approx 0,8$  ise ilave olarak;



reaksiyonu önem kazanmaktadır [35].

Ayrıca bir kısım NO, egzoz sistemi içinde oksijen ile birleşerek NO<sub>2</sub> meydana getirmektedir.



NO<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> 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<sub>x</sub> konsantrasyonu da değişir. Teorik H/Y oranı için NO<sub>x</sub> konsantrasyonu ateşleme zamanına avans verdikçe yüksek yanma sıcaklığına bağlı olarak önemli derecede artmaya başlar [36].

Azot oksitler, kandaki hemoglobin ile birleşmektedir. Ciğerdeki nemle birleşerek nitrik asit oluştururlar. Oluşan asit miktarının konsantrasyonunun azlığı nedeniyle etkisi de az olmaktadır. Ancak zamanla birikerek solunum yolu hastalıkları bulunan kişiler için tehlike oluşturmaktadır [24]. Ayrıca NO<sub>x</sub>'ler asit yağmurlarına neden olmakta, aerosol ve fotokimyasal duman oluşumu ile de ozon tabakasının tahribine yol açmaktadırlar [37].

Azot oksitler içinde NO kokusuz bir gazdır. Akciğerlerin çalışmasını bozar, mukoza zarını tahriş eder ve felç yapıcı etkisi vardır. Nitrik asit oluşumuna sebep olur. Çevre koşullarında kararsızdır ve oksijenle birleşerek NO<sub>2</sub>'ye dönüşür. Maksimum işyeri atmosferi değeri (MAK) 9 mg/m<sup>3</sup> tür.

NO<sub>2</sub> ise keskin kokulu kırmızı kahverengi karışımı bir gazdır. Düşük yoğunlukta olması halinde bile akciğeri tahriş eder, dokulara ve mukoza zarına zarar verir [38].

### 3.1.4. Kurşun (Pb) ve kurşun bileşikleri

Taşıt motorlarında, sıkıştırma oranının artırılması ile ısı veriminde ve dolayısı ile motorun maksimum gücünde artış sağlamak mümkündür. Ancak benzin motorlarında sıkıştırma oranı, vuruntu olayı ile sınırlandırılmıştır. Bu nedenle daha yüksek sıkıştırma oranına sahip motorlarda kullanılmak üzere yüksek oktan sayılı yakıtlara ihtiyaç vardır. Benzinin oktan sayısının artırılması, benzini oluşturan HC türlerine ilişkin yapının düzenlenmesi ile sağlanabilmektedir. Örneğin, benzin içindeki aromatik bileşenlerin artırılması oktan sayısını arttıracaktır. Yüksek oktan sayılı, vuruntuya dayanıklı benzin eldesinde kullanılan yöntemlerden biri de yakıt içine kurşun tetraetil [Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] ilavesidir. Kurşunlu benzinin motorda yanması sonucu oluşan 0,1 ile 10 mikrometre boyutlarındaki katı partiküllerin, çalışma koşullarına göre % 20-90 kadarı egzozdan atılmakta, bir kısmı da yanma odasında, egzoz sisteminde, susturucuda, yağlama yağında ve yağ filtresinde birikmektedir. Taşıt hızı, ivmelenmesi ve egzoz gaz sıcaklığı, egzoz gazları içindeki kurşun yüzdesini etkileyen en önemli parametrelerdir. Sonuçta trafiğin yoğun olduğu bölgelerde taşıtlar tarafından üretilen kurşun bileşenleri konsantrasyonu önemli mertebelere ulaşarak insan sağlığı bakımından tehlike sınırlarını aşabilmektedir [39].

Ağır bir metal olan kurşun bileşikleri sindirim ve solunum yoluyla insan vücuduna girerek, sinir sistemi, kas dokusu ve kan dolaşımı üzerinde önemli hasarlara neden olmakta, hemoglobini üretimini azaltmakta ve beyin gelişimini etkileyerek zeka bozukluklarına neden olmaktadır [29].



Kurşun emisyonlarının tehlikesinin farkına varılmasıyla birlikte 1970 ve 1980'lerde benzin içerisinde kademeli olarak kurşun bileşikleri kaldırılmaya başlanmıştır [40].

### 3.1.5. Karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonları

Karbondioksit, renksiz bir gazdır ve 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.

Karbondioksit doğrudan insan ve çevre sağlığı üzerinde zararlı etkilere sahip değildir. Ancak yanma sonucu atmosfere en çok salınan ve sera etkisi yapan gazdır. Günümüzde bilim adamları, 1860'tan bu yana görülen yaklaşık 0,7 °C'lik küresel ısınmanın % 60'luk bölümünden karbondioksitin sorumlu olduğu kanaatinde dirler [41]. Taşıt motorunun egzozundan çıkan toplam yanma ürünleri içindeki karbondioksitin payı % 18,1'dir [42].

CO<sub>2</sub> gazı tam yanma ürünüdür. Gerçekte havadaki oksijen ve hidrokarbonlar (yakıt) karışır ve tamamen yanar, böylece CO<sub>2</sub> oluşur [43]. CO<sub>2</sub>'in sera etkisini azaltması için hedef kullanılan toplam yakıt miktarını azaltmak olmalıdır. Motorlar H/Y oranını tam olarak kontrol etmeli hem de genel verimi artırıcı şekilde tasarlanmalıdır. Örneğin aynı motor performansını üretmek için daha az yakıt kullanılmalıdır. Bunun yanında az bir performans düşüşü kabul edilebilmeli hatta gereklidir. Bu kullanılan yakıt miktarının ve dolayısıyla toplam CO<sub>2</sub> emisyonunun azalmasına sebep olacaktır [44].

### 3.2. Emisyon Ölçü Birimleri

Emisyonların atmosfer, baca veya egzoz gazı içindeki miktarı kirleticinin cinsine göre, yüzde (%), milyonda (ppm) veya birim hacimdeki kütleli miktar (mg/m<sup>3</sup>) şeklinde tanımlanır. Farklı birim kullanılmasının nedeni, ölçüm yapılan yerlerde kirletici konsantrasyonu arasında büyük farklar olmasıdır. 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'nin 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<sup>3</sup> olarak ifade edilir [26].

### 3.3. Egzoz Emisyon Düzenlemeleri

Günümüzde çevre bilincinin artmasıyla birlikte motorlu taşıtların neden olduğu kirletici emisyonların üretici firmalar tarafından asgariye indirilmesi kaçınılmaz olmuştur. Bunu sağlayabilmek için çeşitli yasal yönergeler ortaya konulmuştur. Bu sıkı yönergelere uymak için üreticiler, üretim aşamalarında ve taşıtta bir takım değişiklikler yapmaya başlamışlardır.

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<sub>x</sub> ve O<sub>3</sub> (ozon) emisyonlarında anormal artış olduğunu göstermiştir. HFK'nın 1-1,05 arasında olması silindir içi sıcaklıkları yükseltmiş ve NO<sub>x</sub> emisyonunu artırmıştır. Ayrıca NO<sub>x</sub> ve HC'nun güneş ışığı etkisiyle (fotokimyasal) O<sub>3</sub> oluşturması da artış göstermiştir. Bu nedenle ABD'de

1970 ve 1971 senelerinde çıkarılan kanunla taşıt emisyonunda HC, CO ve NO<sub>x</sub> üçlüsünün bir arada kontrolü öngörülmüştür [26].

1993 yılında Avrupa'da Euro 1 standartları yürürlüğe girmiştir. Bugün ise Avrupalı araç üreticileri, taşıtlarını Ekim 2008'de yürürlüğe giren Euro 5 normlarına uygun üretmek zorundadırlar. Ticari taşıtlardaki zararlı emisyon oranı Euro 1'den bugüne yaklaşık % 85 oranında azalmıştır. Euro 3 normuna ulaşmada motor üreticilerinin imdadına elektronik ve bilişim teknolojisi yetişmiştir. Yanma ve püskürtme süreçlerindeki iyileştirmeler ve bu süreçlerde artan kontrol, yakıt tasarrufu ile birlikte daha yüksek güce ve torka sahip motorların üretilmesine de imkan sağlamıştır. Euro 3 ile birlikte motor üreticilerinin motorlarda ek donanım olmadan yapacakları iyileştirmelerde sınıra dayanmıştır. Bu süreçte üreticiler ve mühendisler, ana ve yan sanayi laboratuvarları çözüm yolları arayıp, ortak çalışmalar yaparak yeni yöntemler geliştirmişlerdir. Tablo 3.2'de Avrupa'daki emisyon düzenlemeleri görülmektedir.

Tablo 3.2. Avrupa'daki emisyon standartları [27]

NORM	CO, g/kWh	HC, g/kWh	NO <sub>x</sub> , g/kWh
Euro 0	12,3	2,6	15,8
Euro 1	4,5	1,1	8
Euro 2	4	1,1	7
Euro 3	2,1	0,7	5
Euro 4	1,5	0,5	3,5
Euro 5	1,5	0,5	2

Egzoz emisyonlarını daha fazla azaltabilmek için her geçen gün daha kapsamlı ve bu yüzden daha pahalı çalışmalar yapılmaktadır. Amerika'daki taşıt üreticileri ise, araçları 2007 yılından itibaren geçerli olan EPA 7 standartlarına uygun üretmek zorundadırlar. Bu süreçte küreselleşme hızının artması, farklı ülkelerin, kıtaların veya siyasal birliklerin farklı normlarına uymak için üreticileri daha fazla çalışmaya zorlamıştır. Bu standartların oluşumunda Asya'da daha yaygın olan şehir ve dağıtım trafiği temel alınmaktadır. Ölçümler, yavaş seyreden ve sık dur kalk yapan araçlara göre belirlenmektedir. Buna karşılık Amerika'da daha çok otoban kullanımı göz

önünde bulundurulmaktadır. Avrupa'daki ölçüm ise bu iki kıtada yapılan ölçümlerin arasında yer almaktadır. Bütün motorlu taşıt üreticileri Amerika ve Avrupa'da aynı şartların yer almasını istemektedirler. 2010 yılından itibaren Amerika'da yürürlüğe girecek EPA 10 standardının Avrupa için de geçerli kılınması istenmektedir. Bu durum Euro 6'nın çok sıkı olmayabileceğini, bunun yerine planlanandan iki yıl önce yürürlüğe girebileceğini göstermektedir [45].

### **3.3.1. Türkiye'deki egzoz emisyon düzenlemeleri**

Türkiye'de emisyon düzenlemeleri Avrupa'daki gelişmelere göre düzenlenmektedir. 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 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 [46]. Ancak Türkiye'de henüz Euro normlarına uyulması ile ilgili sıkı denetim başlamış değildir. Üreticiler taşıt üretimini Euro 1 ile Euro 3 arasında gerçekleştirmektedirler. İthal araçlar ise Euro 3 ve daha yukarı normları karşılamaktadır. Yüksek normlu motorların istenilen biçimde ve verimde çalışması için yakıt ve yağ üretiminde de uygunluk gerekmektedir [45].

### **3.3.2. Trafikteki taşıtların egzoz emisyonunun periyodik kontrolü**

Türkiye'de 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 boşa çalışır durumda emisyon cihazı ile yapılan ölçüm sonuçları önceden belirlenmiş değerler ile karşılaştırılarak bir yıl süreli geçerli olacak emisyon pulu verilmektedir [47].

### 3.4. Kirletici Emisyonlar İçin Alınan Önlemler

Motorlu taşıtlarda egzoz emisyonlarının azaltılmasına yönelik olarak alınan önlemler, yanma öncesinde alınan önlemler, yanma sırasında alınan önlemler ve yanma sonrasında alınan önlemler olmak üzere üç kısımda toplanabilir.

#### 3.4.1. Yanma öncesinde 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 [48].

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<sub>x</sub> ve HC'ların azaltılması amaçlanmaktadır.

Benzin yakıtında oktan sayısını yükseltmek için kullanılan kurşun bileşikler 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 bulunan hidrokarbon bileşiklerine ve diğer bazı katkı maddelerine yönelinmiştir. Bunlardan bazıları, etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), metanol (CH<sub>3</sub>OH), tersiyer bütül alkol (TBA, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH), metil tersiyer bütül eter (MTBE), metilsiklopentadiyel mangan trikarbonil (MMT) gibi sıralanabilir [26].

#### 3.4.2. Yanma sırasında alınan önlemler

Çoğunlukla yapısal nitelikteki önlemlerdir. Benzin motorlarında motor tasarımına ilişkin çeşitli parametrelerin değişimi egzoz gazları içerisindeki HC, CO ve NO<sub>x</sub>

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<sub>x</sub> 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 çıkmaktadır [26].

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

### **3.4.3. Yanma sonrasında alınan önlemler**

Oluşması engellenemeyen kirletici egzoz emisyonlarının daha sonradan egzoz gazında temizlenmesini sağlayan termik reaktörler, partikül filtreleri ve katalitik konvertörler gibi art işlem yapan sistemlerdir [48].

### **3.5. Katalitik Konvertörler**

Katalitik konvertörler ilk olarak 1970'lerin ortalarında Kaliforniya'daki hava kirliliğini azaltma çalışmalarının sonucunda yönergelerle kullanılmaya başlanılmıştır. Genel anlamda katalizör kimyasal reaksiyonların hızını artıran, reaksiyon boyunca aktif olarak reaksiyona girmeyen ve reaksiyon sonunda değişmeden kalan kimyasal bir maddedir. Katalizörler motor egzozunda oldukça yavaş ilerleyen reaksiyonları hızlandırarak, emisyonların kontrol edilebilmesini sağlarlar. Egzoz gazı katalizörlerinde olduğu gibi reaksiyona giren maddelerle katalizörün farklı fazlarda bulunduğu katalizörler heterojen katalizördür. Burada katalizör katı, reaktant ve ürünler gaz formundadır [49].

Katalitik konvertörler, egzoz manifoldu ile egzoz susturucusu arasına yerleştirilen ve özel olarak tasarlanmış metal muhafaza içinde aktif katalitik malzeme içeren, susturucuya benzer şekilde içinden egzoz gazı geçen parçalardır [50]. Bir katalitik konvertör üç tabakadan oluşmaktadır. En altta katalizörün şeklini veren taşıyıcı matris(support), bunun üzerinde gözenekliği sağlayan ve özgül dış yüzeyi çok büyük olan ( $25\text{m}^2/\text{g}$ ) ara tabakası (wash coat) ve en üstte mikron mertebesinde çok ince aktif metal (platin, paladyum, rodyum vb.) tabakası (aktive catalytic layer ) bulunur. Katalitiğin etkili bir şekilde çalışması için aktif haldeki soy metaller, egzoz geçiş yoluna tekabül eden çok geniş bir yüzeye yayılırlar. HC, CO ve  $\text{NO}_x$  molekülleri taşıyıcı matrisin kanallarından geçerken, ara tabaka gözeneklerinde tutulmakta ve soy metal tabakası yüzeyinde bilinen oksidasyon ve redüksiyon tepkimeleriyle arıtılmaktadır [51].

Taşıyıcı eleman şu özelliklere sahip olmalıdır: Katalizör yüzeyinden optimum şekilde faydalanma, uzun ömür ve yüksek mekanik dayanım, düşük ısı kapasitesi ve düşük egzoz geri basıncı. Aktif katalizör kaplama çok az miktarda soy metal içermektedir ve kurşuna karşı hassastır. Egzoz gazındaki kurşun, mekanik yoldan katalizör gözeneklerini kapatıp kimyasal olarak soy metallerle birleşerek katalizörün etkinliğini ve dönüşüm verimini azaltmaktadır. Bu nedenle katalizörlerde kurşunsuz benzin tercih edilmektedir. Motora yakın olarak yerleştirilmiş bir katalizör, buradaki yüksek sıcaklıktan dolayı daha yüksek verime sahiptir. Ama dezavantaj olarak da daha fazla termal yüklenme söz konusudur. Motorun çalışma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı çoğu katalitik konvertör günümüzde şasi altına konumlandırılmaktadır [52].

### 3.5.1. Egzoz katalitik sistemleri

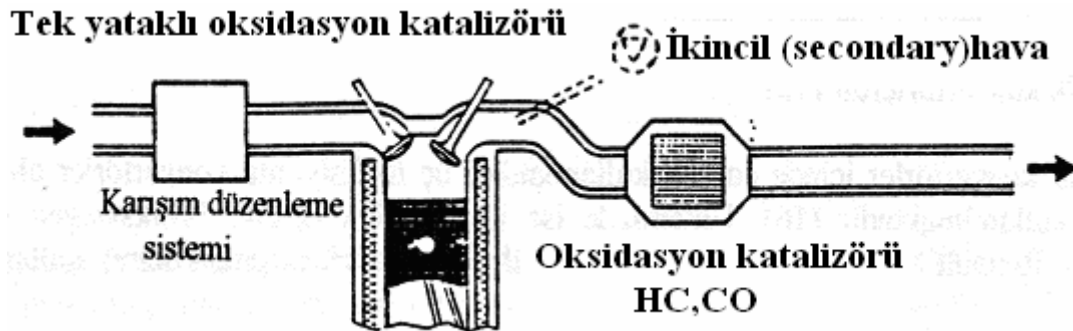
Farklı egzoz tasarımları ve uygulamaları için üç çeşit katalitik konvertör sistemi vardır [53]. Bunlar;

Oksidasyon katalitik konvertörler,  
Çift yataklı katalitik konvertörler,  
Üç yollu katalitik konvertörlerdir

Bu katalitik konvertörler içinde en çok kullanılanı üç yollu katalitik konvertörlerdir.

### 3.5.1.1. Oksidasyon katalitik konvertörler

Oksidasyon katalitik konvertörleri fazla havayla çalışır ve hidrokarbon ve karbonmonoksidi su buharı ve karbondioksite dönüştürür. Azot oksitler üzerinde etkisizdir. Yakıt enjeksiyon sistemli motorlarda oksidasyon için gerekli oksijen fakir karışım ayarıyla elde edilir. Hava fazlalık katsayısı 1'den büyüktür. Karbüratörlü motorlarda ise ikincil (secondary) hava olarak isimlendirilen hava, motor tarafından veya self indüksiyon hava supabıyla tahrik edilen santrifüj bir pompa tarafından sağlanır. Tek yataklı oksidasyon katalitik konvertörleri olarak da adlandırılan oksidasyon katalizörleri ilk olarak 1975'de Amerika'da araçlar için uygulanan egzoz gazlarına getirilen sınırlandırmaları sağlamak için kullanılmıştır. Şekil 3.1'de oksidasyon katalitik konvertörün şematik resmi görülmektedir.



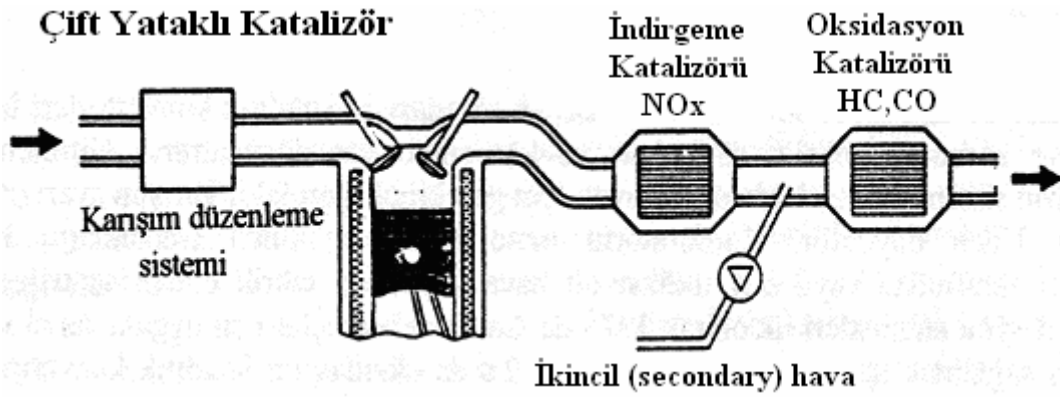
Şekil 3.1. Oksidasyon katalitik konvertörünün şematik gösterimi [53].

### 3.5.1.2. Çift yataklı katalitik konvertörler

Oksidasyon ve redüksiyon katalizörleri için iki ayrı yatak kullanılmasından dolayı bu isim verilmiştir. Bu sistem, motor zengin karışımda, lamda 0,9 civarında iken en verimli olarak çalışır. Egzoz gazı önce redüksiyon katalizörüne sonra oksidasyon katalizörüne gelir. İkisinin ortasından hava verilir. Birinci katalizörde  $NO_x$ 'ler, ikinci katalizörde 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  $\text{NO}_x$  indirgenmediğinden hava ilavesinden sonra  $\text{NO}_x$ 'in kısmi olarak yeniden oksidasyonu ile amonyak ( $\text{NH}_3$ ) üretilir. Tek yataklı üç yollu lamda kontrollü kapalı devre katalitik konvertöre göre  $\text{NO}_x$  dönüşümünde daha kötüdür. Amerikan otomobil üreticileri tarafından lamda kapalı devre kontrollü olarak dizayn edilerek sıkça kullanılmaktadır. Bu araçlarda katalitik konvertör stokiometrik karışımda kullanılarak oluşan yakıt tüketimi artışı önlenmektedir. Bununla birlikte bu tasarım çok pahalıdır ve  $\text{NO}_x$  emisyonlarında daha önce belirtilen problemleri beraberinde getirmektedir. Şekil 3.2'de çift yataklı katalitik konvertörün şematik resmi verilmiştir.



Şekil 3.2. Çift yataklı katalitik konvertörün şematik gösterimi [53].

### 3.5.1.3. TWC(Üç yollu katalitik konvertörler)

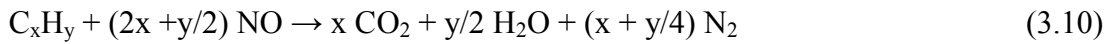
Üç yollu katalitik konvertörler lamda kapalı devre kontrol sistemiyle birlikte, katı emisyon standartlarını karşılamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Buradaki amaç, hidrokarbon, karbonmonoksit ve azotoksit gibi istenmeyen kirletici gazların kimyasal reaksiyonlar ile eşzamanlı olarak temizlenerek egzoz borusundan dışarı atılmasıdır.

Üç yollu katalitik konvertörde CO ve HC oksidasyonu ile  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesi ile  $\text{N}_2$  oluşumunda çok sayıda reaksiyon olmakla beraber bunların başlıcaları şöyledir [26].

Oksidasyon reaksiyonları



NO<sub>x</sub> indirgenmesi



Buhar değişimi (Steam Reforming)

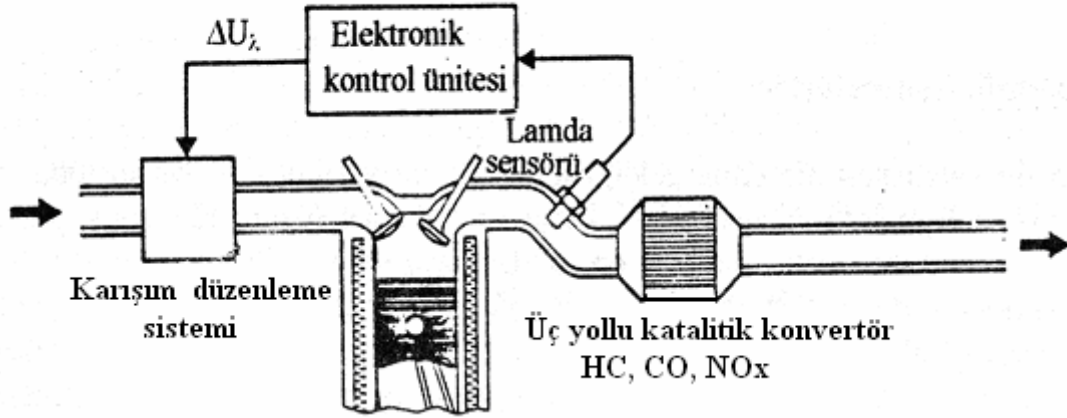


Su gaz değişimi



Bu üç emisyonun yeteri kadar düşürülmesi için motorun stokiyometrik oranda çalışması gerekmektedir. Bunun için lamda kapalı devre kontrollü sistem kullanılmaktadır. Şekil 3.3'de lamda kapalı devre kontrollü üç yollu katalitik konvertör sisteminin şematik resmi görülmektedir. Üç yollu katalizör eğer lamda kapalı devre sistemiyle birlikte kullanılmazsa, kirletici emisyonlarda yaklaşık % 50 oranında bir düşüş sağlanmaktadır.

### Tek yataklı üç yollu katalitik konvertör



Şekil 3.3. Üç yollu katalitik konvertör ve lamda sondası ile egzoz gazı emisyon kontrolünün şematik gösterimi [53].

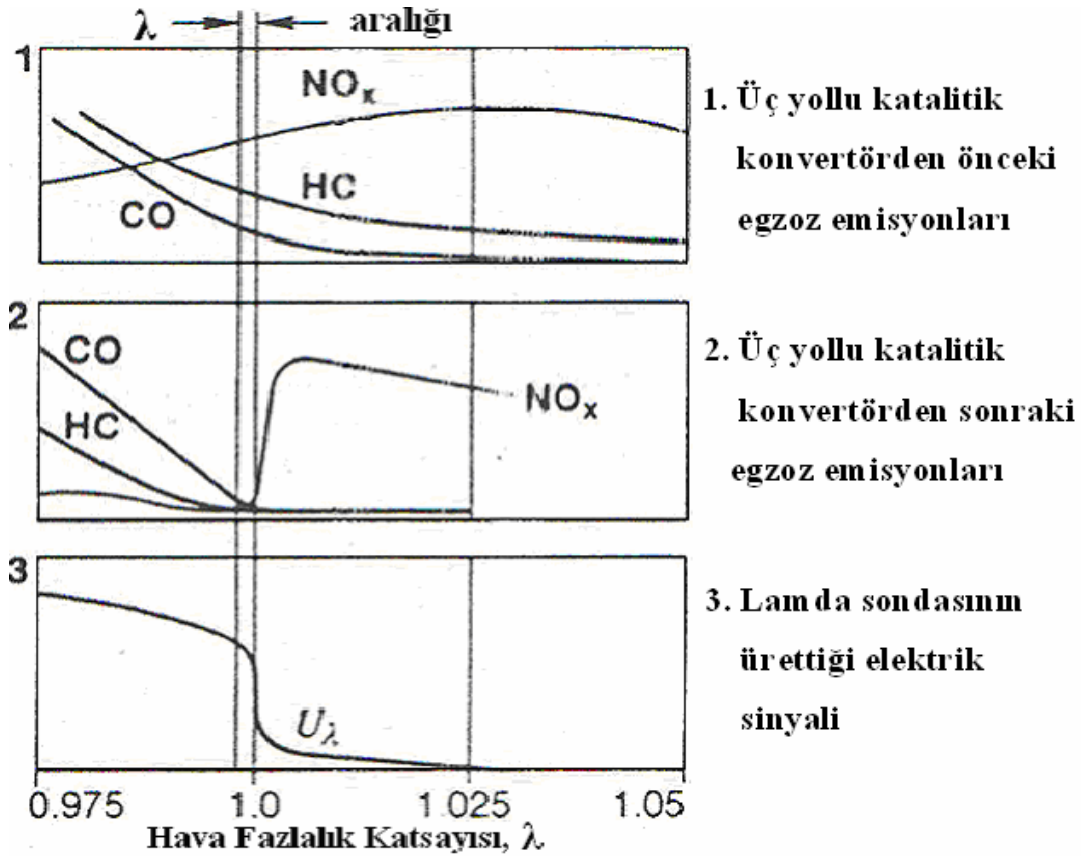
Egzoz akışında bir reaksiyonun hızlı olabilmesi için sıcak bir ortam ve geniş bir reaksiyon yüzeyi gereklidir. Konvertörler egzoz gazlarını dönüştürmesi için yeterli bir yüzey alanına sahiptir fakat aktif çalışma sıcaklığına bir anda ulaşamaz. Katalizörün sönme sıcaklığı olarak bilinen ve % 50 verimle çalıştığı sıcaklığa light off sıcaklığı denir. Katalizör, motorun ilk çalışmasından itibaren egzoz sıcaklığı yaklaşık 300°C civarında iken etkin duruma geçer. Katalizörün hızlı ısınması ve light-off sıcaklığına ulaşması için düşük bir termal atalete sahip olması gerekir. Bu durumda aktif maddeler verimli hale daha çabuk gelir. Bu süre normalde bir dakika olmalıdır fakat istenen değer 30 saniyeye kadar düşmektir. Bu durum genelde konvertörü manifoldun yakın bir yerine yerleştirmekle olur. Böylelikle sönme sıcaklığına ulaşmak için geçen süre azalır. Fakat konvertör manifolda çok yakın olursa egzoz gazlarının ısısının güvenli çalışma sıcaklığının üstüne çıkmasına ve ağır metallerin birikimine neden olur ve konvertörün ömrü kısalmıştır [51].

Günümüzde yaygın bir kullanım alanı bulan üç yollu katalitik konvertörlerin diğer sistemlere göre bazı üstünlükleri ve tercih nedenleri aşağıda sıralanmıştır [51].

- Katalizörde basınç düşüşünün oldukça az olması nedeniyle motor performansını etkilememesi,
- Ucuz olması,
- Uzun ömürlü (80000-120000 km) ve montajının kolay olması,
- Kirletici gazları % 90-99 verimlilikle gidermesi,

- e) Termal ve mekanik şoklara karşı dayanıklı olması,
- f) Geniş dış yüzeye sahip olması,
- g) Uniform akış sağlaması,
- h) Radyal yönde düşük ısı akışına sahip olması (adyabatik)

Motorun çalışması ile birlikte sıcak egzoz gazları, egzoz supabının açılmasıyla egzoz manifolduna doğru yönelirler. Egzoz gazları manifoldu takiben katalitik konvertöre girerler. Katalitik konvertörlerde egzoz gazı ile hava, konvertör içerisindeki soy metallere platin (Pt), paladyum (Pd) ve Rodyum (Rd) ile kaplanmış petek şeklindeki kanalların veya küçük bilya şeklindeki küresel (pellet) parçacıkların içerisinde geçerken karbonmonoksit ve hidrokarbonların hava içerisinde oksijenle reaksiyonları sonucunda karbondioksit ve su şekline dönüşmesini sağlarlar.  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ve  $\text{NO}_3$ ) ise  $\text{N}_2$ 'ye indirgenir. Fakat bu üç emisyonun yeteri kadar düşürülebilmesi için motorun stokiometrik oranda çalışması gerekmektedir. Bu amaçla, lamda sondası ile egzoz gazının sürekli akım hareketinden yararlanarak ortam havası ve egzoz gazı içerisindeki oksijen miktarı karşılaştırılır. Eğer bir farklılık bulunuyorsa sondada bir potansiyel fark yani gerilim oluşur ve durum ECU (Elektronik Kontrol Ünitesi)'ya bildirilir. ECU,  $\lambda > 1$  durum için karışım fakirleştiğini belirler ve aynı performans için yakıt beslemesine başlar. Eğer  $\lambda = 1$  sağlanırsa ki bu istenen durumdur sisteme bir müdahale yapılmaz.  $\lambda < 1$  için ECU motorun yakıt sarfiyatının arttığını belirler ve hemen silindirlere gönderilen yakıtı keser. ECU programının bu şekilde çalışması ile emisyonların yönergelerle sınırlandırılmış değerler içerisinde kalmaları sağlanır. Şekil 3.4'te lamda kapalı devre kontrollü sistemde, katalitik konvertör kullanımından önceki ve sonraki emisyonların lamdaya göre durumu ve lamda sondasının ürettiği elektrik sinyali görülmektedir.



Şekil 3.4. Lamda kapalı devre kontrollü sistemde lamdaya göre, katalitik konvertör kullanımından önce ve sonra emisyonların durumu ve lamda sondasının ürettiği elektrik sinyali [54].

Katalitik konvertörlerde dönüşüm verimi aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

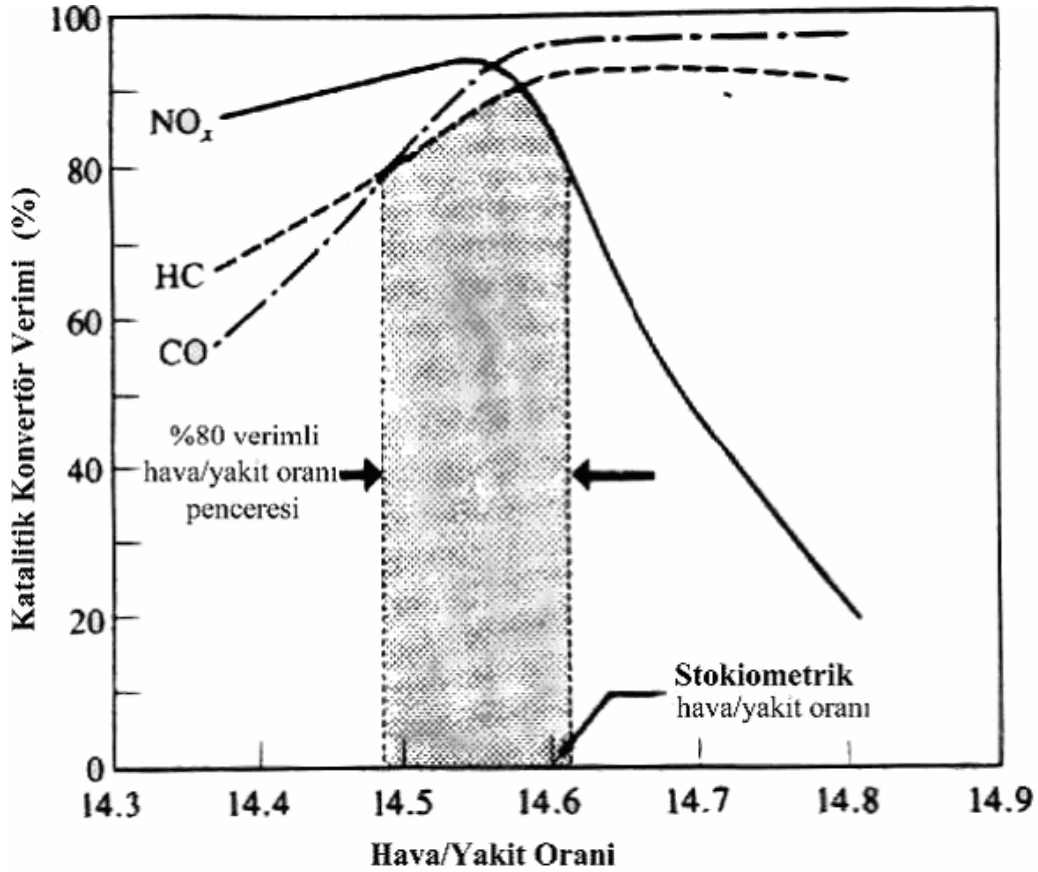
$$\eta_{cat} = (m_{in} - m_{out}) / m_{in} \quad (3.13)$$

$\eta_{cat}$ : Katalitik konvertörün verimi;

$m_{in}$ : Katalitik konvertöre giren emisyon miktarı

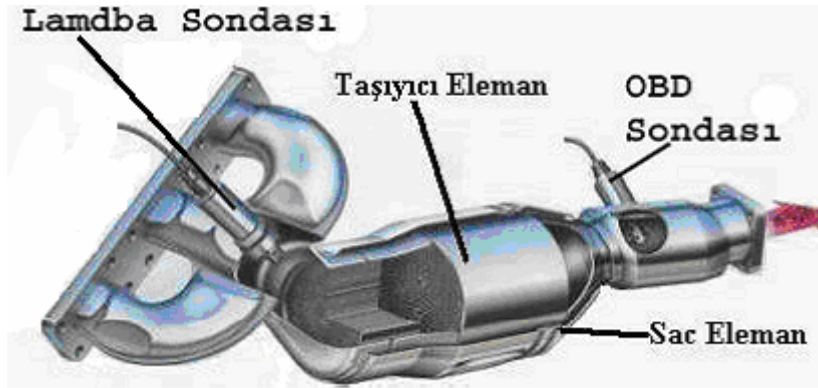
$m_{out}$ : Katalitik konvertörden çıkan emisyon miktarı

Üç yollu katalitik konvertörlerin  $NO_x$ , HC ve CO için dönüşüm verimleri hava/yakıt oranının fonksiyonu şeklindedir. Katalitik konvertörün dönüşüm veriminin hava/yakıt oranına bağlı olarak grafiği Şekil 3.5’de verilmiştir. Hava/yakıt oranının stokiometrik orana yakın olduğu dar bir pencerede bu üç kirlenici için yüksek dönüşüm verimi elde edilmektedir.



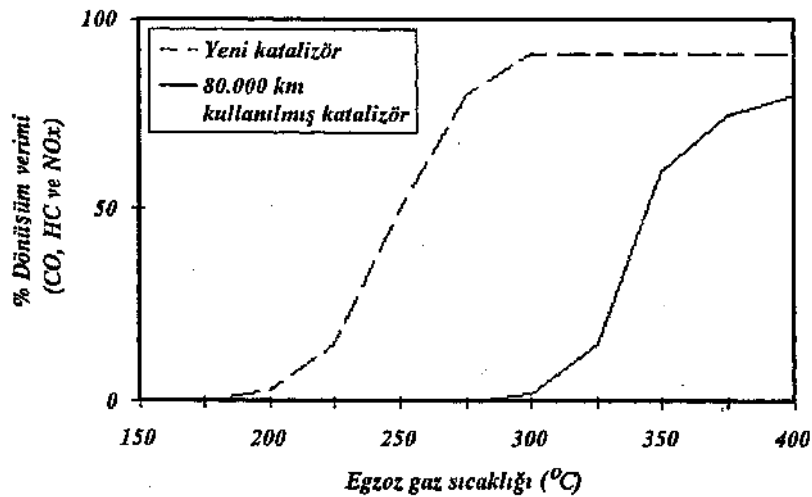
Şekil 3.5. Hava fazlalık katsayısının katalitik konvertörün dönüşüm verimine etkisi [55].

Ancak katalitik konvertörün ideal dönüşüm verimine, taşıt 80.000-100.000 km kullanıldıktan sonra ulaşamamakta ve katalizör performansı azalmaktadır. Bunun için OBD (On Board Diagnosis) sistemi geliştirilmiştir. OBD için ayrı bir oksijen sondası gerekmektedir. Böylece konvertöre giriş ve çıkıştaki sondaardan alınan sinyaller karşılaştırılarak konvertörün görevini yerine getirip getirmediği tespit edilmektedir. Eğer bir sorun varsa (tıkanıklık vb.) sürücüye bu durum bir ikaz lambası ile bildirilmektedir. Fakat bu sistemin doğru olarak çalışması için yakıt kalitesinin iyi olması şarttır. Şekil 3.6'da OBD sisteminin şekli görülmektedir.



Şekil 3.6. OBD sisteminin şekli [50].

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 bir süre kullanılmış olan katalitik konvertörlerin dönüşüm verimleri, konvertörün sıcaklığı ile doğru orantılı olarak değişmektedir [55]. Şekil 3.7’de katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi görülmektedir.



Şekil 3.7. Katalitik konvertör veriminin egzoz sıcaklığına göre değişimi [54].

### 3.5.2. Altlık sistemlerine göre katalitik konvertörler

Altlık sistemlerine göre üç çeşit katalitik konvertör vardır.

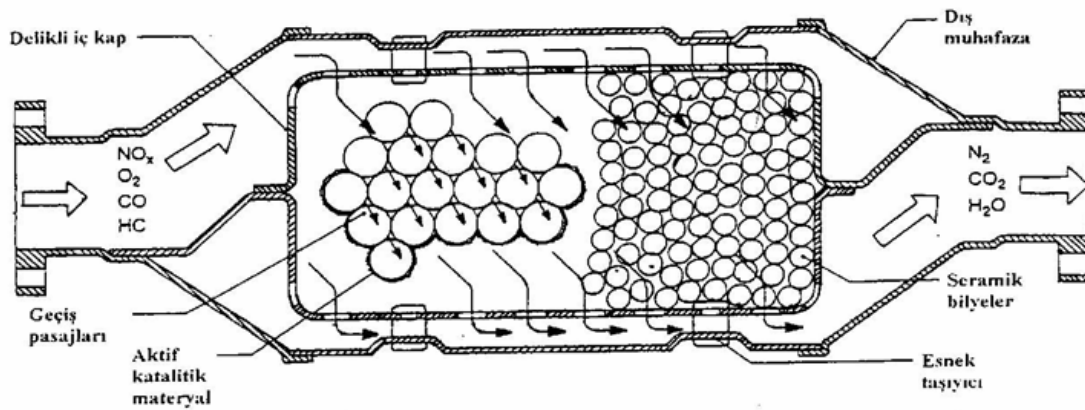
Küresel tanecikli (pelet tipi) katalitik konvertörler

Seramik petek (monolit) katalitik konvertörler

Metalik petek(monolit) katalitik konvertörler

### 3.5.2.1. Küresel tanecikli (pellet tipi) katalitik konvertörler

Pellet tipi katalitik konvertörler birbiri üzerinde duran küresel bilya tabakalarından oluşmaktadır. Bilyalar, yüksek sıcaklıklara dayanıklı magnezyum alüminyum silikat seramiklerden yapılırlar. Egzoz gazlarına maruz kalan geniş yüzeyler ve geçiş yolları, aktif haldeki katalitik madde ile kaplanmış bilyaların küresel temas yüzeyleri ile çevrelenmiştir. Bilya yüzeyindeki katalitik malzemeler aşırı ısınma neticesinde kullanılmaz hale gelirler ve bu yüzden yaklaşık olarak 3 mm çapındaki bu gözenekli aliminyum ( $Al_2O_3$ ) bilyalara  $20 \cdot 10^{-6}$  m derine kadar aktif metal olarak platin ve rodyum emdirilir. Bu seramik bilyalar, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar maruz bırakıldıklarında dahi iyi bir darbe ve absorpsiyon direncine sahip olurlar. Bilyalar, konvertör muhafazasının iç tarafında bir kaptta bulunur. Bu kabın bir yüzü reaksiyona girmemiş egzoz gazına maruz kalırken diğer yüzü temizlenmiş egzoz gazına maruz kalır. Bu şekilde yerleştirilen bilyalar yol şartlarında meydana gelen şok darbelerinden zarar gören dış kaplamaya nazaran daha az zarar görmektedir. Bu paketler çok yüksek sıcaklıklarda dahi kararlılığını koruyan magnezyum aliminyum silikat seramik malzemesinden yapılırlar. Şekil 3.8'de pellet tipi bir katalitik konvertörün yapısı görülmektedir.



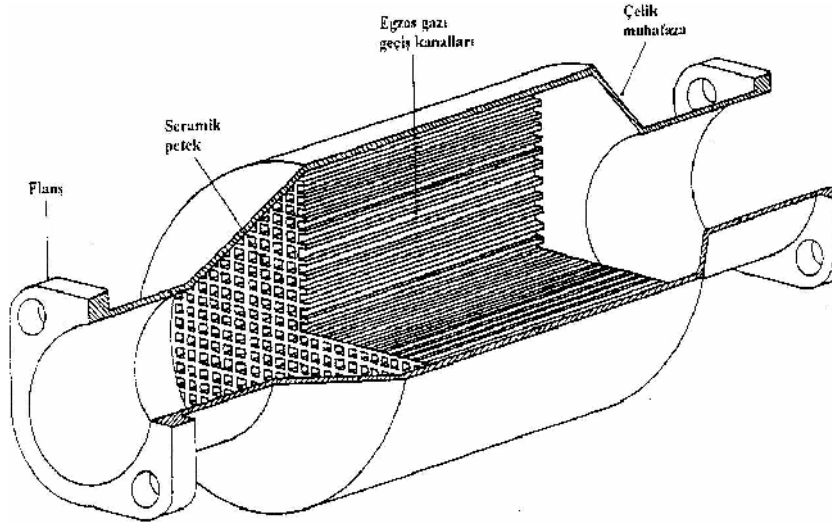
Şekil 3.8. Küresel tanecikli (pellet tipi) katalitik konvertörün yapısı [51].



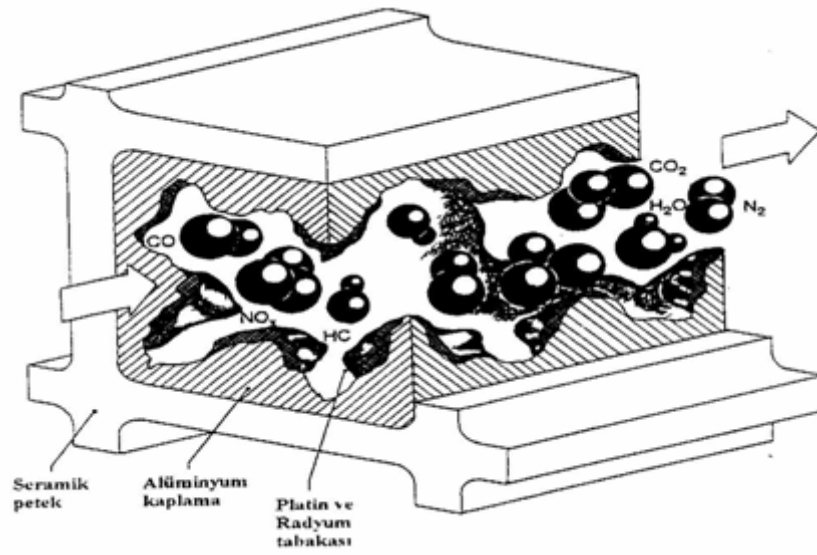
### 3.5.2.2. Seramik petek (monolit) katalitik konvertörler

Seramik tek parça katalitik konvertörler de seramik gövde, silindirik veya elips olarak seramik malzemelerden yapılmaktadır. Seramik monolit malzeme olarak en çok kordierit ( $2 \text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ) ve mullit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) kullanılmaktadır [55]. Blok içerisindeki kanallar genelde bal peteği veya kare şeklinde olup, her  $1\text{cm}^2$ 'de 60 civarında kanal bulunur. Bu kanallar  $20 \cdot 10^{-6}$  m derinliğe kadar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'den oluşan bir ara tabakası ile kaplanmıştır. Bu kaplama katalitik kanalların yüzey alan etkinliğini 700 kat kadar arttırmaktadır [49]. Aktivitesi yükselttilerek etkili dış yüzey alanı artırılır. Seramik blok üzerindeki aktivitesi yükseltilmiş yüzeyler daha sonra Platin, Paladyum ve Rodyum gibi soy metallerle kaplanır.

Seramik petek yapıları kırılgandırlar ve bu yüzden 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 3.9'da üç yollu seramik esaslı katalitik konvertörün, Şekil 3.10'da ise katalitik konvertör temas yüzeyinin (seramik peteğin) mikroskop altındaki görünümü verilmiştir.



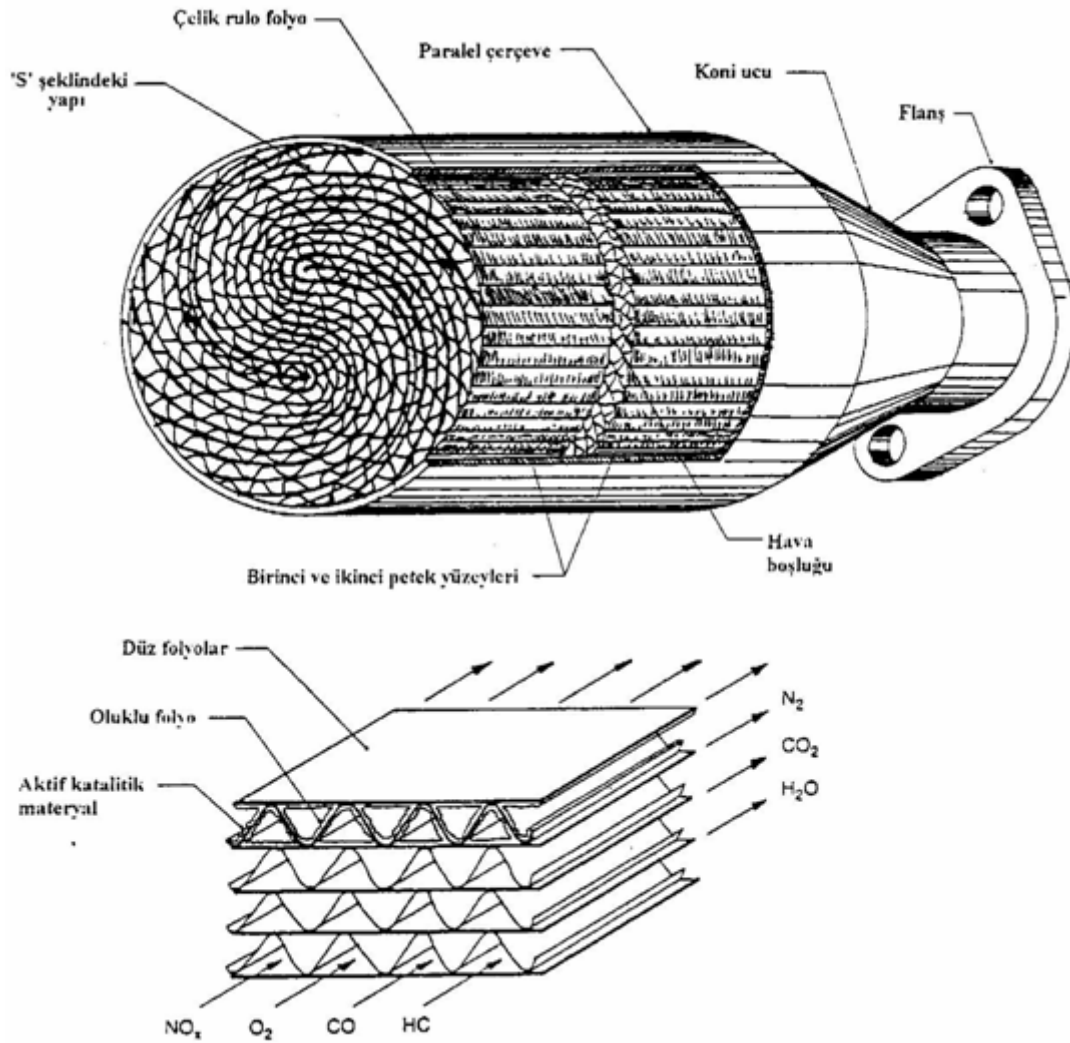
Şekil 3.9. Üç yollu seramik esaslı katalitik konvertör [51].



Şekil 3.10. Katalitik konvertörde temas yüzeyinin (seramik peteğin) mikroskopa görünümü [51].

### 3.5.2.3. Metalik petek(monolit) katalitik konvertörler

Metalik petek katalitik konvertörler çelik saçların üçgen, trapez, balıksırtı gibi belirli şekiller verilerek bükülmeleri sonucunda imal edilirler. Genellikle iki ayrı petek yüzeyi vardır ve aralarında ise küçük bir boşluk bırakılmıştır. Bu boşluk ikinci yüzeyde taze bir laminar akış oluşumunu ve egzoz gazlarının içerden kolayca akışını sağlar. Böylece kirleticiler konvertör yardımıyla kolayca zararsız hale getirilirler. Spiral yada “S” şeklindeki metalik yüzey termal genişlemenin sebep olduğu tansiyon dağıtımını daha iyi sağlar ve böylece konvertörün metalik dengesi ve ömrü artırılmış olur. Düz ve kanallı folyo arasında yüksek sıcaklığa maruz kalan temas bölgesinde katı bir lehimleme gereklidir. Metalik petek katalitik konvertörler daima birinci kademe olarak egzoz manifoldundan sonra ana katalitik konvertörden önceki kısımda bulunurlar. Egzoz manifoldundan çıkan egzoz gazlarının sıcaklıklarını düşürerek  $\text{NO}_x$  oluşumunu kısmen engellerler. Şekil 3.11’de tek parçalı metal bir katalitik konvertörün yapısı görülmektedir.



Şekil 3.11. Tek parçalı metal bir konvertörün şematik yapısı [51].

### 3.6. Zeolit Katalizörler ve Katalitik Mekanizmalar

Benzinli motorlu taşıtlardan kaynaklanan başlıca üç kirletici olan CO, HC ve NO<sub>x</sub> emisyonlarını eş zamanlı olarak yüksek oranda azaltan katalizörler TWC (üç yollu katalitik konvertörler) olarak tanımlanırlar. Üç yollu katalitik konvertörler genellikle Pt (platin), Rh (rodyum), Ir (iridyum) gibi soy metaller ve bu metallerin 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 [27].

Bazen  $\text{NO}_x$ 'in katalitik indirgenmesi için gerçekleştirilen katalitik işlem genellikle CO,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  ve üre ve farklı hidrokarbonlar gibi bazı indirgeme maddelerinin varlığında meydana gelmektedir. Bu işlem  $\text{NO}_x$ 'in seçimli katalitik indirgenmesi olarak bilinmektedir. CO ve  $\text{H}_2$ 'nin varlığında soy metallerin bazı kombinasyonları, vanadyum pentoksit, titanyumoksit, amonyak varlığında molibdenoksit, hidrokarbonlar, amonyak ve üre varlığında zeolitler gibi farklı katalizör sistemleri  $\text{NO}_x$ 'in seçimli indirgenmesinde kullanılmaktadır.

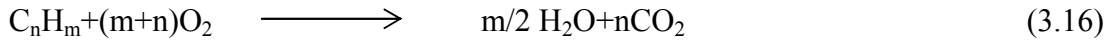
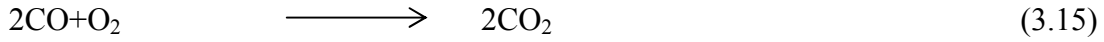
Üç yollu katalizörler benzinli motorlardan kaynaklanan üç kirleticiyi de stokiyometrik karışım olması halinde yüksek oranlarda azaltabilmektedir. Günümüzde yakıt ekonomisinin iyileştirilmesi ve bununla birlikte  $\text{CO}_2$  emisyonunun azaltılması amacıyla benzinli motorların fakir karışımda çalışması istenilir [56].

Bununla birlikte katalizör besleme gazı veya dışarıya atılan egzoz gazında gereğinden fazla oksijenin varlığı ( $\text{HFK} > 1$ )  $\text{NO}_x$ 'in adsorpsiyon bölgeleri ile  $\text{NO}_x$  bileşiklerinin bozunmasını ve  $\text{NO}_x$  dönüşüm aktivitesini düşürür. H/Y oranının fakir olarak kullanımı günümüzdeki üç yollu katalizörlerin  $\text{NO}_x$  indirgeme bölgesi dışında olduğundan üç yollu katalizör çıkışı sonrasındaki  $\text{NO}_x$  seviyesi motor egzoz çıkışıyla aşağı yukarı eşit olacaktır [12]. Bunun için burada bahsedilen mekanizmalar ağırlıklı olarak  $\text{NO}_x$ 'in azaltılmasıyla ilgili olacaktır. Motor egzozundaki  $\text{NO}_x$ 'in katalitik ayrışması seçici olmayan indirgeme, seçici indirgeme ve bozunma şeklinde olmaktadır.

### 3.6.1. Seçimsiz katalitik indirgeme (NSCR)

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 [57].

Üç yollu bir katalitik dönüştürücüde  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2$ 'ye, HC ve CO ise  $\text{CO}_2$  ve  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya dönüşürken çok sayıda ara reaksiyon gerçekleşmektedir. Bunlardan önemli olanları şu şekildedir [2].



### 3.6.2. Seçici katalitik indirgeme (SCR)

Düşük çalışma sıcaklıkları ve verimliliği gibi avantajlarından dolayı SCR en çok tercih edilen yöntemdir.

SCR teknolojisi sabit kaynak emisyonlarının indirgenmesinde 1980'den beri başarıyla kullanılmaktadır. Seçici denilmesi,  $\text{NO}_x$ 'in indirgen maddelerle katalitik indirgenme tepkimesinin, indirgen maddelerle oksijenin tepkimesine göre daha tercihli olmasındandır.

SCR sistemlerde katalizör olarak genellikle metal oksitler (örneğin vanadyum oksit), metal iyonu değişmiş zeolitler (örneğin Cu-ZSM5) ve soy metal esaslı katalizörler (örneğin Pd- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) kullanılmaktadır. Katalizör olmadan indirgen madde kullanılarak kabul edilebilir ölçüde  $\text{NO}_x$  indirgenmesi ancak 800-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleşirken, katalizör kullanıldığında ise indirgen madde ile  $\text{NO}_x$  arasındaki reaksiyon 150-550°C aralığında gerçekleşmektedir [58].

SCR sistemlerde indirgen madde olarak, dizel kurum partikülleri, hidrokarbonlar, amonyak ve üre kullanılarak  $\text{NO}_x$  indirgenmesi gerçekleştirilmektedir.

Hali hazırda SCR teknolojisinin ticari olarak uygulamalarında sadece üre/amonyak yardımcı seçici katalitik indirgeme ( $\text{NH}_3$ -SCR, üre-SCR) katalizörleri kullanılmaktadır. Bu teknoloji şu anda çoğu Avrupa ağır hizmet dizel kamyonları ve otobüs üreticileri tarafından tercih edilen bir teknoloji haline gelmiştir. Amerika'da ise hem hafif hizmet hem de ağır hizmet tipi dizel taşıt üreticileri tarafından gelecek

emisyon standartlarının karşılanması için yaygın bir kullanıma sahiptir. Hatta hafif hizmet tipi dizel araç üreticilerinden birkaçı şimdiden gelecek üretimlerinde SCR sistemlerini kullanacaklarını göstermişlerdir.

SCR katalizörlerinin diğer sistemlere göre avantajlı yanlarından birisi geniş sıcaklık aralığında çalışabilmesidir. SCR sistemleri, 200-600 °C arasında aktif çalışabilmektedirler. Şimdiki SCR sistemleri, sabit durum şartlarında % 90'nın üzerinde NO<sub>x</sub> indirgemesini başarabilmektedir [59].

Bu sisteminin en büyük dezavantajı ise, oldukça karışık bir kontrol sistemine gereksinim duymasıdır. Mobil uygulamalardaki dizel motorları çok değişken şartlarda çalışmaktadır. Kontrol sistemi, değişen çalışma şartlarına uymak için sürekli olarak enjekte edilen indirgen madde miktarını ayarlamalıdır.

SCR katalizörünün aktivitesi, uygun ön oksidasyon katalizörünün yerleştirilmesiyle büyük ölçüde artırılabilir [60].

### 3.6.2.1. Amonyak ve üre seçimli katalitik indirgeme (NH<sub>3</sub>-SCR, üre-SCR)

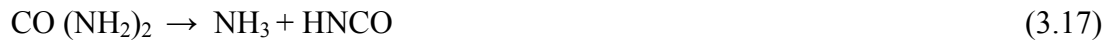
Fakir şartlarda NO<sub>x</sub>'in NH<sub>3</sub> ile seçici katalitik indirgenmesi, sabit kaynaklarda çok yaygın kullanılan bir yöntemdir. Fakat mobil taşıtlarda amonyak kullanımı ise birçok probleme neden olmaktadır. Amonyakın saf hali insanlar ve hayvanlar için çok zararlıdır. Yüksek konsantrasyonları, deri, göz ve solunum sisteminin yanmasına neden olur. Ayrıca amonyak, oldukça korozyon yapıcı ve yanıcıdır. Amonyakın hareketli araçlarda taşınması için basınçlı silindirlere gereksinim vardır.

Hareketli taşıtlarda amonyakın bu zorluklarının üstesinden gelebilmek için üre çözeltisi kullanılmaktadır. Üre çözeltisi egzoz içine enjekte edildiğinde, yüksek sıcaklıktan dolayı amonyak ve karbondioksit ayrışmaktadır. Üre çözeltisi yanıcı değildir, çok az miktarda korozyona neden olur ve deri veya göze temas ettiğinde ise çok az bir kaşıntıya sebep olur [61]. Eğer çok az miktarda üre dökülürse, çevre için bir zararı yoktur. Üre çözeltisi, % 32,5 üre ve % 67,5 su karışımıdır. Bu üre-su karışım oranıyla donma noktası -11 °C'ye düşmektedir [62].

Aslında SCR sistemlerinde indirgen madde olarak üre kullanılması durumunda da, ürenin egzozdaki hidrolizi sonucu yine amonyak oluşmaktadır. Bunun için önce ürenin hidrolizle amonyağa dönüşme reaksiyonu verildikten sonra  $\text{NH}_3$  ile  $\text{NO}_x$  arasında egzozda meydana gelen arzu edilen ve edilmeyen reaksiyonlar incelenecektir.

Üre ile SCR teknolojisinde üre, dizel motoru egzozuna katalizörden önce enjekte edilir.

Egzoz içinde üre sıcaklığın etkisi ile amonyağa ayrışır. İlk başta üre, 3.17 numaralı reaksiyondaki gibi izosiyamik asit ve amonyağa ayrışır.



Sonra, reaksiyon 3.18’de görüldüğü gibi izosiyonik asit ve su hidroliz neticesinde diğer amonyağı ve karbondioksiti oluşturmaktadır.



Reaksiyon 3.17 ve 3.18’ de 1 mol üreden 2 mol amonyak meydana gelmektedir. Ürenin moleküler ağırlığı 60 g/mol, amonyağın moleküler ağırlığı 17 g/mol dür. Bu yüzden, 1,76 gr. üreden 1 gr. amonyak elde edilir [63].

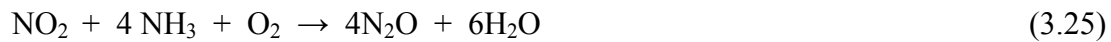
Üre ve amonyak ile SCR sistemlerinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar çok komplekstir. Amonyak, NO,  $\text{NO}_x$  ve oksijen ile birçok farklı reaksiyona girmektedir. 3.19 ila 3.20 arasındaki reaksiyonlar, azot ve suyu netice veren arzu edilen reaksiyonlardır.



NO, O<sub>2</sub> ve amonyak (NH<sub>3</sub>) arasındaki reaksiyon 3.19 numaralı reaksiyonda tarif edilmektedir. Bu en hakim reaksiyondur ve sistemde dizel partikül filtresi veya NO' i NO<sub>x</sub>'e dönüştüren başka bir katalizör yoktur. Bu reaksiyonun hakim olmasının nedeni, motor çıkışındaki NO/NO<sub>2</sub> oranının % 90'a % 10 olmasıdır. 3.20 ve 3.21 numaralı oksijen tüketilmeyen reaksiyon diğer reaksiyonlardan daha yavaştır. Fakir yanmalı dizel motorlarda bu reaksiyonlar hakim değildir. Ayrıca eğer NO<sub>2</sub> miktarı % 50'yi geçerse 3.22 numaralı reaksiyon da yavaşlar ve SCR katalizör verimliliği düşer. 3.23 numaralı reaksiyonda NO ve NO<sub>2</sub>' nin birlikte olması gerekmektedir. Ve düşük sıcaklıklarda ilk dört reaksiyondan daha aktiftir. Sonuç olarak NO/NO<sub>2</sub> oranı yarı yarıya yaklaşınca SCR sisteminin verimliliği artmaktadır [58].

Ancak, SCR katalizörlerinde, amonyak ile 3.24 ila 3.31 arasındaki birçok istenmeyen reaksiyon da meydana gelmektedir.

Aşağıda belirtilen 3.24, 3.25 ve 3.26 numaralı reaksiyonlar N<sub>2</sub>O'yu netice verir. N<sub>2</sub>O ise istenmeyen sera gazlarından. 3.24 ve 3.26 numaralı reaksiyonlar yalnızca egzoz gazındaki NO<sub>2</sub> seviyesinin % 50'yi geçtiği durumlarda gerçekleşmektedir [29]. Reaksiyon 3.26 ise 450 °C sıcaklık civarında gerçekleşir ve amonyak oksijenle N<sub>2</sub>O oluşturacak şekilde tepkimeye girer [63].



Ayrıca, dizel egzozunda oksijen fazlalığında oksijenle istenmeyen tepkimeler meydana gelir. 3.27 ve 3.28 numaralı reaksiyonlar oksijen ile su, azot ve NO' i netice veren istenmeyen reaksiyonlardır.





Reaksiyon 3.29'un neticesinde ise amonyum nitrat oluşmaktadır. Amonyum nitrat, yalnızca 200 °C'nin altında oluşur. Amonyum nitrat, katalizörün aktif maddesinin üzerinde birikerek geçici deaktivasyona yol açar [58].



Ayrıca, 200 °C'nin altında amonyum sülfatları netice veren 3.30 ve 3.31 numaralı reaksiyonlar oluşur. Bu sülfatlarda, katalizörün üzerinde birikerek deaktivasyona neden olur.



Üre ile SCR sistemlerin hareketli taşıtlarda yaygın olarak kullanılması için üre altyapısının hazırlanması gerekmektedir. Avrupa ve Amerika üre dağıtım altyapısını geliştirmekte ve üreyi “AdBlue” adı altında dağıtmaktadırlar. Avrupa’da üreticiler halen EPA ile bu teknolojinin ve uygulamasının yaygınlaştırılması üzerine çalışmalar yapmaktadır. Öncelikle tüm ülkelerde tüketiciler için üre dağıtım altyapısının kurulması ve ürenin tekrar doldurulmasının periyodik bakım aralıkları ile birlikte olması düşünülmektedir. Pratik uygulamalar için halledilmesi gereken bir diğer sorun da, üre tankının ve diğer SCR ekipmanlarının kullanımı kolay bir şekilde araçta uygun bir yere yerleştirilmesidir. Ayrıca üre depolanırken sıvının -11°C'nin altında donmasına mani olacak şekilde olması istenir.

Üre çözeltisi olmadan da araçlar normal olarak çalışmaya devam etmekte fakat emisyon sistemi NO<sub>x</sub> indirgeme isteğini karşılayamamaktadır.

SCR sistemlerde tepkimeye girmeden yayılan amonyak emisyonları “amonyak kayması” olarak adlandırılır. Üre enjeksiyon stratejisindeki kusurlar ve SCR katalizörünün deaktivasyonu amonyak kaymasına neden olur. Amonyak emisyonları bitkiler ve hayvanlar için zararlı olan zehirli bir gazdır. Ayrıca atmosfere yayılan amonyak sülfirik asit ve nitrik asit ile birleşip, amonyum sülfat ve amonyum nitrat tuzları açığa çıkarırlar. Bu maddeler partikül madde şeklindedir. Amonyak

düzenleme yapılmamış emisyonlardandır. Buna rağmen, SCR sistemleri, maksimum 5-10 ppm amonyak kaymasına izin verecek şekilde dizayn edilmelidirler [48]. Amonyak kaymasını önlemek için SCR katalizöründen sonra oksidasyon katalizörü yerleştirilebilir. Bu katalizör platin ve alüminyum oksitten yapılır. Oksidasyon katalizöründe amonyak ve oksijen bir araya gelip NO açığa çıkarır. Bu oksidasyon katalizörünün dezavantajı ise egzozdaki NO seviyesini arttırmasıdır.

Halihazırda diğer indirgen maddelerden farklı olarak üretici firmalar tarafından taşıtlarda ticari uygulaması yapılan tek sistem olan üre ile SCR katalizörleri, karışık bir kontrol sistemine gereksinim duymaktadırlar. Mobil uygulamalardaki dizel motorları çok değişken şartlarda çalışmaktadır. Kontrol sistemi, değişen çalışma şartlarına uymak için sürekli olarak enjekte edilen üre miktarını ayarlamalıdır. Enjeksiyon miktarı  $NO_x$  emisyonlarına, NO'dan  $NO_2$ 'ye dönüşüm oranına, katalizör sıcaklığına, SCR katalizörünün amonyak absorpsiyonuna, ürenin atomizasyonuna ve diğer faktörlere bağlıdır. Sonuç olarak açık devre kontrol sistemleri kullanılırsa  $NO_x$ 'in sadece % 60-80'i indirgenebilmektedir. Bu sebeple,  $NO_x$  dönüşüm verimini artırmak için kapalı devre kontrol sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemde üre enjeksiyonu, katalizör çıkışındaki  $NO_x$  ve amonyak emisyonlarının miktarına göre belirlenmektedir. Bunun için  $NO_x$  ve amonyak sensörlerine gereksinim vardır. Kapalı devre kontrol sistemiyle % 90'dan ziyade  $NO_x$  indirgeme verimine ulaşılabilir [66].

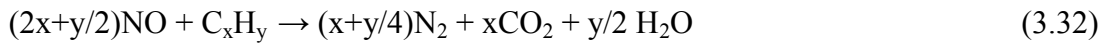
$NH_3$  (veya üre) indirgen madde olarak çok verimli olmasına rağmen ilave enjeksiyon sisteminin gerekliliği, hareketli taşıtlarda kullanımındaki ekonomikliğini ve uygulanabilirliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Fakat yine de halihazırda mevcut sistemlere kıyasla üre-SCR katalizör sistemlerinin dizel araçlar için gelecek vadeden bir yöntem olduğu düşünülmektedir [67].

### **3.6.2.2. Hidrokarbon seçimli katalitik indirgeme (HC-SCR)**

Azot oksitlerin oksijen fazlalığında mobil araçlarda taşınma tehlikesi olan amonyak yerine hidrokarbonlarla seçici indirgenmesi (HC-SCR), fakir yanmalı benzinli ve dizel motor egzozundan  $NO_x$ 'in uzaklaştırılması için umut verici bir metot olarak

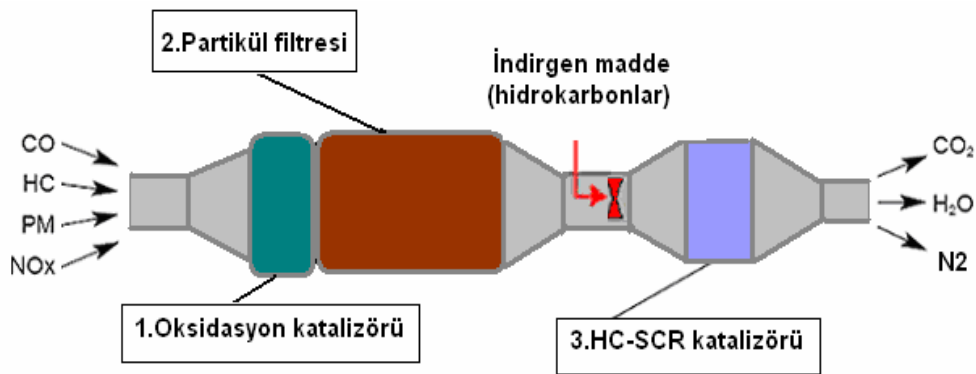
görülmektedir. Bu teknolojiye gerekli hidrokarbon yakıttan da temin edilebildiği için NH<sub>3</sub>-SCR sistemlerinde olduğu gibi ilave bir indirgen madde depolama tankı gerekmemektedir. Hidrokarbon egzoz içinde yanma sonrasında doğal olarak bulunabildiği gibi egzoz ilave olarak ta eklenebilir [68]. Benzin motorlarının egzoz gazındaki mevcut HC miktarı, NO<sub>x</sub>'in indirgenme işlemi esnasındaki SCR reaksiyonları için yeterli olmasına rağmen, dizel motorlarında katalizörden önce indirgen madde ilavesi (yaklaşık % 2-3 yakıt) gerekmektedir.

Azot oksitler katalizör yüzeyinde, hidrokarbon türleriyle 3.32 nolu genel reaksiyonla seçimli olarak indirgenir.



Bu reaksiyona göre, çeşitli kaynaklardan salınan NO<sub>x</sub>'lerin eğer uygun katalizörler geliştirilirse hidrokarbonlarla katalitik olarak indirgenebileceği söylenebilir.

HC-SCR sisteminin ön oksidasyon katalizörü ve partikül filtresiyle kombine bir şekilde kullanımı Şekil 3.12'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 3.12. Hidrokarbon yardımıyla SCR sisteminin (HC-SCR) şematik gösterimi [69].

1990'dan bu yana, NO<sub>x</sub>'in hidrokarbon ile seçimli katalitik indirgenmesi üzerine birçok çalışmalar yapılmış ve bazı muhtemel mekanizmalar önerilmiştir. Çalışmalar üç farklı katalitik sistem (metal oksit, iyon değişimi yapılmış zeolitler ve soy metal katalizörler) üzerinde yoğunlaşmıştır.

$\text{NO}_x$ 'in hidrokarbon yardımcı SCR mekanizması iki farklı şekilde izah edilebilir.

Birincisi, adsorpsiyon/ayırışma mekanizmasıdır [70]. Bu mekanizma, NO'nin aktif metal bölgesi üzerinde adsorpsiyonunu ve sonra da N (ads) ve O (ads)'ya ayırışmasını içermektedir. O (ads) hidrokarbonla  $\text{CO}_2$  oluşturacak şekilde tepkimeye girer ve iki N (ads) de birleşerek  $\text{N}_2$  oluşturur. NO, N (ads) ile birleşip  $\text{N}_2\text{O}$ 'yu oluşturur. Soy metal ve Cu-ZSM5 katalizörünün reaksiyon mekanizmasının adsorpsiyon/ayırışma mekanizmasından meydana geldiği düşünülmektedir [71]. Bu mekanizmada, aktif bölgelerdeki kimyasal durum çok önemlidir. Yapılan araştırmalar  $\text{Pt}^0$  veya  $\text{Cu}^+$ , NO'nin ayırışmasında aktif olduğunu göstermiştir [72].

Diğeri ise oksidasyon/indirgeme mekanizmasıdır. NO oksijen ile tepkimeye girerek başlangıçtaki  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$  (ads) gibi bazı ara reaktifleri oluşturur. Aynı zamanda hidrokarbon aktive olmaktadır.

Oksijenin varlığı, NO'nin  $\text{NO}_2$ 'ye okside olmasında pozitif etki göstermektedir.  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimi ise, NO'nun  $\text{NO}_2$ 'ye oksidasyonu ile büyük ölçüde iyileşmektedir [74]. Ayrıca reaksiyon sürecinde  $\text{NO}_2$ 'nin indirgeme reaksiyonlarında önemli bir rol oynadığı ispatlanmıştır.  $\text{NO}_x$  indirgeme işlemi,  $\text{NO}_2$  oluşur oluşmaz hızlı bir şekilde diğer reaksiyon ara ürünleriyle (hidrokarbon ara ürünleri) reaksiyona girmektedir [67].

$\text{NO}_x$  ve hidrokarbonun katalitik bölge üzerindeki adsorpsiyonu ve aktivasyonu başlangıç reaksiyonu için çok önemlidir. Yüksek derecede yayılmış aktif bölgeler  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde arzu edilmektedir. Katalizör yüzeyinde maksimum aktif reaksiyon bölgelerinin oluşması için katalizör hazırlama tekniğine özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir [74].

HC-SCR teknolojisinde katalizör olarak genellikle soy metaller, metal iyonu değişmiş zeolitler ve metal oksitler kullanılmaktadır.

Metal oksit destekli katalizörler zayıf su toleransı ve hidrotermal dayanıma sahiptirler. Ancak çok miktarda  $\text{Cu}^{2+}$  iyonlarını  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yapısında bulunduran Cu-

$Al_2O_3$  katalizörü  $C_3H_6$  yardımıyla SCR reaksiyonlarında hem yüksek aktivite hem de yüksek hidrotermal dayanım göstermektedir [74]. Metal oksit katalizörlerin yanı sıra yüksek aktivitesi ve diğer katalizörlere kıyasla daha geniş sıcaklık aralığında çalışmalarından dolayı zeolit esaslı katalizörlere büyük ilgi duyulmaktadır. İyon değişimi yapabilme, adsorpsiyon özelliği, düzenli kanal yapıları, moleküler elek olarak kullanılabilirlikleri, silis içerikleri, hafiflikleri ve gözenekli yapısı, zeolitlerin katalitik uygulamalarda kullanılabilmesini göstermiştir.

Zeolitler, egzoz gazındaki emisyonları azaltmada adsorpsiyon ve katalitik malzemeler olarak kullanılmaktadır. HC-SCR teknolojisinde zeolitlerin moleküler elek özelliği, hidrokarbonların oksijen ile istenmeyen oksidasyonunu bastırmak için kullanılır [76].

Zeolitler gözenekli yapısı olan malzemelerdir. Zeolit malzemelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri silisyum/alüminyum( $SiO_{4/2}$ )/( $AlO_{4/2}$ ) oranına bağlıdır. Bu iki malzemenin oranı zeolit gözenekli yapısını oluşturur. HC-SCR katalizörlerinde orta büyüklükteki gözenek yapılı zeolitler kullanılır [77].

### 3.6.3. Bozunma

Kimyasal bozunma  $NO_x$  emisyonu kontrolünde potansiyel olabilecek bir diğer mekanizmadır. 900 °C'nin altındaki sıcaklıklarda NO'nun  $N_2$  ve  $O_2$  arasında kararsız bir ilişki olduğu bilinmektedir ve NO'nun ayrışması için en istenilen ve en basit metot katalitik bozunmadır. Fakat günümüzde aktivitesi yüksek ve sürekli devam eden bozunma katalizörü bulunmamaktadır. Bunun sebebi besleme gazında bulunan veya NO'nun katalitik bozunmasıyla üretilen  $O_2$ 'nin adsorpsiyon bölgelerinde NO ile rekabet etmesinden dolayıdır. Bu yüzden katalitik aktiviteyi rejenere etmek ve yüzey oksijeninin uzaklaştırılması için yüksek reaksiyon sıcaklığı ve/veya gaz ürünler gereklidir.

Motor egzozundaki  $NO_x$ 'in çoğunu oluşturan NO'nun kimyasal bozunması (3.33) nolu eşitlikteki gibi gösterilebilir.



$\text{NO}_x$ 'in bozunması 900 °C'nin altındaki sıcaklıklarda uygundur. Fakat bir katalizör kullanılmaması halinde motor egzozunda bu reaksiyon için çok yüksek aktivasyon enerjisi gereklidir. Bir kaç katalizör 600 °C'nin altındaki sıcaklıklarda bu reaksiyonu teşvik etmektedir. Fakat bunların sadece bir kaçı pratik uygulama için yeterli aktivite veya sağlamlığa sahiptir [56].

## **BÖLÜM 4. ZEOLİTLER**

### **4.1. Zeolitlerin Tarihçesi**

Zeolit grubu mineraller 1756 yılında İsveç’li mineralog Friedrich Cronstedt tarafından keşfedilmiştir. Bu kristaller, ısıtıldıklarında yapılarında bulunan suyun çıkarken köpürmesinden dolayı yunanca “kaynayan taş” anlamına gelen zeolit adını almıştır [78].

Mineral türü olarak 1750'lerden bu yana bilinmekle beraber kristal yapıları, x-ışınları kırınımı, I.R. absorpsiyonu, nükleer manyetik rezonans, elektron spin rezonans gibi yöntemlerin geliştirilmesi sayesinde ancak 1930'larda çözümlenebilmiştir [79].

Zeolitler üzerinde yapılan ilk çalışmalar; 1840 yılında Damour zeolitini, kristal yapıda bir değişiklik olmadan tersinir olarak dehidrate olduğunu buldu. Eichorn 1858 yılında zeolit minerallerinin tersinir olarak iyon değiştirme özelliğine sahip olduğunu gösterdi. 1896 yılında Friedel dehidrate zeolitlerin alkollerini, 1909 yılında Grandjean dehidrate şabazitin amonyak, hava, hidrojen ve diğer molekülleri adsorpladığını gösterdiler. 1925 yılında Weigel ve Steinhoff ilk olarak moleküler elek etkisini rapor ettiler ve dehidrate şabazitin su, metil alkol, etil alkol ve formik asiti hızla adsorpladığını fakat aseton, eter ve benzeni kristal bünyenin dışında tuttuğunu tespit etmişlerdir. 1927 yılında Leonard X ışınlarının, minerallerinin tespitinde kullanmaya başlamasından sonra, 1930 yılında Taylor ve Pauling tarafından ilk kez zeolitlerin yapısı tanımlanmıştır. 1932 yılında ilk kez Mc Bain tarafından zeolitler için "moleküler elek" terimi kullanılmıştır. Böylece 1930'lu yılların ortalarında literatür, zeolitlerin iyon değişimi, adsorpsiyon, moleküler elek ve yapısal özelliklerini tanımış oldu. Adsorpsiyon, iyon değiştirme ve moleküler elek gibi farklı özelliklere sahip şabazit ve mordenit gibi doğal zeolit minerallerinin o yıllarda sadece volkanik kayaların çatlak ve boşluklarında

var olduğunun kabul edilmesi sebebiyle geniş çaplı endüstriyel uygulamalar için yetersiz kalacağı düşünülmüş ve bu sebeple de sentetik zeolit üretimi fikri gelişmiştir. 1949-1954 yılları arasında Union Carbide firmasının Linde bölümünde R.M.Milton ve D.W.Breck ticari öneme sahip Zeolit A, Zeolit Y ve Zeolit X olarak bilinen sentetik zeolitleri keşfettiler. 1954'de Union Carbide firması, gaz ayrımı ve saflaştırılmasında keşfettiği bu sentetik zeolitleri kullanabilecek yeni bir endüstriyel malzeme olarak düşünmüş ve ilk kez soğutucu gaz ve doğal gazların kurutulmasında kullanmışlardır [80].

#### 4.2. Zeolitlerin Temel Yapı Birimleri

Zeolit, alkali ve toprak alkali metallerin kristal yapıya sahip sulu alümina silikatları olup çerçeve silikatlar grubundadır.

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

$M_{2/n} O \cdot Al_2O_3 \cdot x SiO_2 \cdot y H_2O$  şeklindedir.

Burada;

M; herhangi bir alkali (genellikle  $Na^+$  veya  $K^+$ , nadiren de  $Li^+$  olur) veya toprak alkali kationu (genellikle  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  nadiren de  $Ba^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  olur),

n; kation değeri,

x; 2 ile 10 arasında bir sayı,

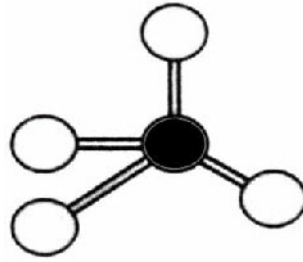
y; 2 ile 7 arasında bir sayıdır.

Zeolit türüne bağlı olarak ise y/x oranı 1 ile 5 arasında değişmektedir [81, 82].

Bütün zeolitlerin üç boyutlu yapıları,  $(SiO_4)^{-4}$  ve  $(AlO_4)^{-5}$  dörtyüzlülerinin birleşmesi ile oluşan iskeletlere sahiptir. Bu iskeletler Şekil 4.1'de görüldüğü gibi genellikle çok açık olup, kationlar 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 [81].



Silisyum iyonu +4, alüminyum iyonu +3 ve oksijen iyonu -2 değerlikli olduğundan bir silisyum iyonu kendini çevreleyen dört oksijen iyonunun ancak -4 değerini karşılar. Böylece her oksijen iyonunun -1 değerliği kalır ve başka bir silisyum iyonu ile birleşebilir. Böylece zeolit kanallı bir yapıya sahip olur. Bu boşluklar tek boyutta olabileceği gibi iki veya üç boyutta olabilir [82]. Silisyum iyonunun yerinde alüminyum iyonunun bulunduğu dörtyüzlülerin elektrik yükünün dengelenmesi ve kararlı bir kristal yapısı için ek bir artı yüke ihtiyaç vardır. Bu ek artı yük değiştirilebilir katyonlarca sağlanır [79, 83, 84].



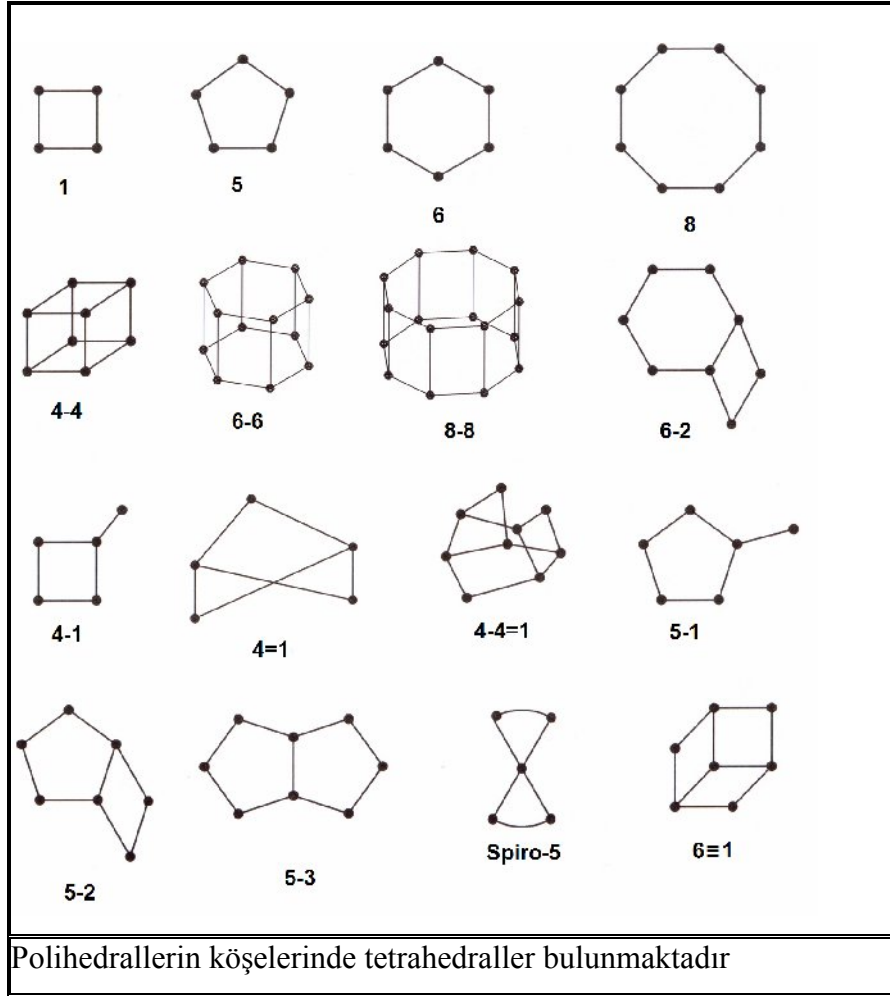
Şekil 4.1.  $\text{SiO}_4$  ve  $\text{AlO}_4$ 'den oluşan dörtyüzlü iskelet yapısı [81].

Zeolitlerin kristal yapısının temel ögesi Si ve Al tetraederlerin oluşturduğu birincil yapı üniteleri ve yüksek simetrik poliederler meydana gelir. Bu polieder ve ikincil yapı ünitelerinin üç boyutta değişik şekillerde dizilmesi ile de mikro gözeneklere (mikro boşluklara) sahip zeolit iskeleti ortaya çıkar. Şekil 4.3'de polieder ve bunları birbirine bağlayan ikincil yapı üniteleri arasında yer alan bu mikro gözenekler, mikro pencerelerle birleşip bir, iki veya üç boyutlu sistemleri ve/veya kanalları oluşturur. Bu nedenle de zeolit minerallerinin özgül ağırlığı ( $\rho = 2,0-2,2 \text{ g/cm}^3$ ) tektosilikat ailesinin diğer üyeleri olan kuvars ve feldspata ( $\rho = 2,6-2,7 \text{ g/cm}^3$ ) göre daha düşüktür. Diğer taraftan, polieder ve ikincil yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin farklılığı veya aynı yapı ünitelerinin üç boyutlu farklı şekilde bağlanmaları, değişik kristal yapısına sahip zeolit türlerinin ortaya çıkmasına olanak sağlar. Kristal yapının değişmesi ise, benzer kristal kimyasına sahip zeolit minerallerinin fizikokimyasal özelliklerinin değişmesine neden olur [85]. Örneğin; kanal ve boşluk sistemlerinin etkin gözenek çapı, her bir zeolit minerali için farklı boyuttadır ve 3-13 angstrom arasında değişir [86].

Zeolitlerin gözenek boyutları kristal yapılarına ve bir dereceye kadar içerdikleri katyonlara bağlıdır. Çoğu zeolitte kristal yapı Si-O-Al atomlarının meydana getirdiği halkalara bağlanmış gözeneklerden oluşur. Bu halkaların oluşturduğu geçit pencere olarak adlandırılır. Pencere 4 ile 12 arasında oksijen iyonu (ve eşit sayıda alüminyum ya da silisyum iyonu) içerir.

Endüstriyel önemi olan zeolitlerde pencereler 8, 10 ya da 12 elemanlı halkalardan meydana gelir. Bu pencerelerin boyutları sırasıyla 5, 6, 7 angstron dolayındadır. Dört ya da altı halkalı pencerelerden oluşan yapılar adsorplama bakımından pek önem taşımazlar. Çünkü 6 elemanlı bir pencerenin boyu da 2,5 Å kadardır. Ve ancak çok küçük moleküller (örneğin su) bu pencerelerden geçebilir [83,84].

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 [88,89]. 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 karmaşıktır. Bunların yerleri sadece tamamen bilinen zeolitlerde tanımlanır. Bilinen bir zeolit içinde bulunan katyonların sayısı iskeletin içerdigi  $(AlO_4)^{-5}$  tetrahedraların sayısıyla hesaplanır [81].



Şekil 4.2. Zeolit yapısındaki ikincil yapı birimleri [81].

### 4.3. Zeolitlerin Sınıflandırılması

Zeolit minerallerinin sınıflandırılması konusunda kesin bir fikir birliği bulunmamaktadır. Ancak, 1974 yılında Breck tarafından ikincil yapı üniteleri ve iskelet yapılarının kombinasyonu temel alınarak yapılan sınıflandırma Tablo 4.1'de gösterilmiştir. Bu grupta yer alan zeolit minerallerinden sedimanter serilerde en yaygın olanları analsim, klinoptiolit, holandit, filipsit, eriyonit, sabazit ve mordanittir.

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

Tablo 4.1. Zeolitlerin sınıflandırması [89].

GRUP	İKİNCİL YAPI ÜNİTESİ	GRUP MİNERALLERİ	POLİEDER KAFES TİPİ	KANAL YAPISI
1	Tek 4'lü Halka	Analsim Harmotom Filipsit Gismondin Zeolit-P Paulingit Lömontit Vugawaralit	$\alpha, \beta, \gamma, \delta$ (10 yüzlü)	Bir Üç Üç Üç Üç Bir İki
2	Tek 4'lü Halka	Erionit Offetit Zeolit-T Levynit Omaga Soladil	$\epsilon$ 23 yüzlü $\epsilon$ 23 yüzlü $\epsilon$ 23 yüzlü Elipsoidal 17 yüzlü 14 yüzlü $\beta$	Üç Üç Üç İki Bir Üç
3	Çift 4'lü Halka	Zeolit-A Zeolit-N-A Zeolit 2K-A		Üç Üç Üç
4	Çift 6'lü Halka	Fojasit Zeolit-X Zeolit-Y Şabazit Gmelinit Zeolit-2K-5 Zeolit-LH	$\beta$ 26 yüzlü $\beta$ 26 yüzlü $\beta$ 26 yüzlü 20 yüzlü 14 yüzlü $\alpha, \beta$ $\epsilon$	Üç Üç Üç Üç Üç Üç Bir
5	Kompleks 4-1	Natrolit Skolesit Mezalit Tomsonit Gonnardit Edingtonit		İki İki İki İki İki İki
6	Kompleks 5-1	Mordenit Dakhiorit Ferrierit Epistilbit Bikitait		İki Bir Bir Bir Bir
7	Kompleks 4-4-1	Hölandit Klinoptilolit Stilbit Brevserit	$\beta$ $\beta$	Üç Üç

minerallerinin fizikokimyasal özellikleri değişik olabilmektedir [82]. Bugün 40'tan fazla doğal ve 150'den fazla yapay zeolit türü bilinmektedir [90]. Tablo 4.2'de, zeolit minerallerinden başlıcalarının fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Zeolit Minerallerinden başlıcalarının fiziksel özellikleri [89].

İsim	Boşluk kısmı %	Ana kanal serbest açıklıkları Å	Isıl kararlılık	İyon Değişirme kapasitesi meq/g	Özgül ağırlık g/cm <sup>3</sup>	Çerçeve yoğunluğu g/cm <sup>3</sup>
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. Zeolitlerin Oluşumu ve Minerolojisi

Zeolit grubu mineralleri doğal olarak oluşmuş 40'dan fazla türe sahip olup, silikat mineralleri içerisinde en geniş grubu oluştururlar [91]. Zeolitlerin oluşum ortamları üzerine yapılan ilk çalışmalar bunların tuzlu alkali göller, alkali topraklar, derin deniz tortulları, düşük sıcaklıkta açık hidrolojik ve jeotermal sistemlere bağlı olduğunu göstermiştir [92]. Tortul kayaçlardaki zeolitlerin çoğu volkanojenik tortulların çökmesinden sonra volkanik camın gözenek suyu ile tepkimesi sonucu oluşurlar. Bunun dışında ender de olsa kil mineralleri, feldispatlar, feldispatoidler ve Al-Si jelleri de uygun koşullarda zeolitlere dönüşebilirler [93]. 1960'lardan önce zeolit minerallerinin esas olarak bazaltlarda hidrotermal damar ve oyuklarda bulunduğu belirlenmiştir. Bu oyukların çok küçük boyutta olmalarından dolayı zeolitler uygulamaya yönelik bir kaynak olarak görülmemiştir. Sonraları bu damar ve oyuklardaki minerallerin yapısal özelliklerinin tanımlanabilmiş olması ile birlikte endüstriyel kullanım alanları da araştırılmaya başlanabilmiştir. Bu yıllarda bilinen tüm zeolitler hidrotermal kökenlidir. Ancak sonraki yıllarda ilk olarak Japonya'da daha sonra Amerika ve Avrupa ülkelerinde belirli sedimanter kayaçlarda geniş bir zeolit dağılımının olduğu belirlenmiştir [91].

Zeolit türlerinin oluşmasında; kaynak malzemesi, kimyasal bileşim, ortamın pH'ı, sıcaklık, oluşum yaşı, sistemin açık ya da kapalı olması gibi etkenlerin etkili olduğu belirlenmiştir [91,92,94].

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 katalizörün 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 oluştuğu yerler şu şekilde sıralanabilir [81].

Göl diplerinde oluşan tuz alkali bileşimli zeolitler

Yüzeyler ve topraklardaki zeolitler

Deniz diplerinde oluşan zeolitler

Açık akıcı sistemlerdeki zeolitler

Hidrotermal değişim ile oluşan zeolitler

#### **4.4.1.Klinoptilolit'in yapısı ve özellikleri**

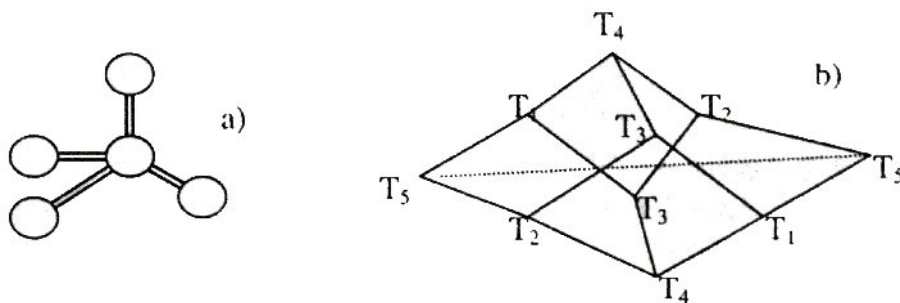
Klinoptilolit'in latince anlamı eğik hafif taştır. Çünkü monoklinik yapıda eğik düzlemler halinde kristallenmektedir [78]. İskelet yapısı açısından hölanditle aynı yapıya sahiptir. Bu nedenle ilk başta hölandit olarak adlandırılmıştır. Her ikisinin de

iskeleti 4-4-1 temel yapı biriminin bağlanmasından oluşmaktadır. Tabakalar 8 ve 10 üyeli oksijen pencereleri oluşturmak için bağlanmıştır. Bunlar da iki kanal oluşturur.

Alietti ve Boles, 1972 yılında klinoptilolitin kimyasal bileşimini ve termal özelliklerini inceledikten sonra hölandit ve klinoptiloliti birbirinden ayırmak için Si/Al oranlarına bakılması gerektiğini belirtmişlerdir. Eğer  $Si/Al < 4$  ise hölandit,  $Si/Al > 4$  ise klinoptilolit olarak adlandırmışlardır. Bundan başka daha gerçekçi bir ayırım katyon içeriklerine göre yapılabilir. Klinoptilolit alkali metal yönünden zengin ( $Na+K > Ca+Mg$ ) olduğu halde hölandit alkalın ( $Ca+Sr+Ba > Na+K$ ) yönünden zengindir. Klinoptilolit içinde sulandırılmış minerallerden dört katyon yatağı bulunur. Her zeolitin kendine has bir kimyasal ve kristalik yapısı vardır [81].

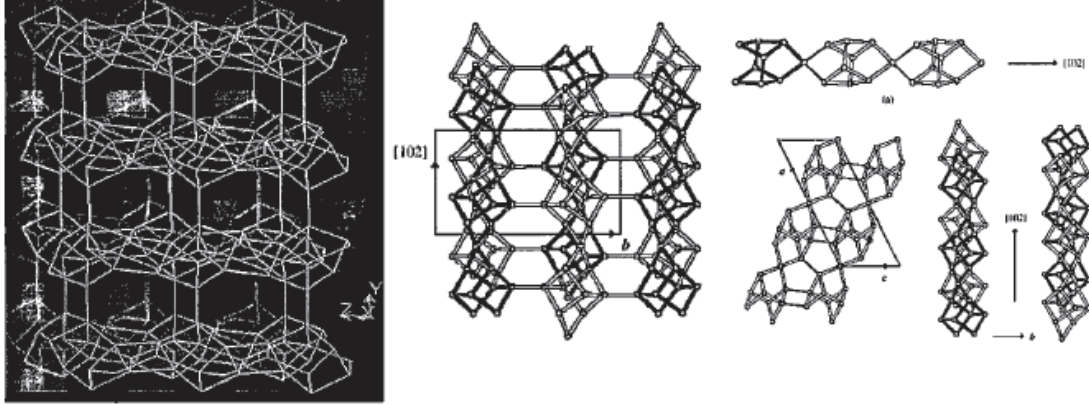
Klinoptilolit, büyük ve yüzeye yakın rezervler halinde bulunması, düşük maliyetli madencilik faaliyetleriyle işletilebilen rezervler şeklinde ortaya çıkması ve bir çok faydalı özellikler göstermesi açısından en önemli doğal zeolittir [95]. Ayrıca halen dünyada ve Türkiye’de rezerv olarak en bol olan doğal zeolit minerallerinden biridir [96].

Klinoptilolit bir tür doğal zeolit minerali olup tipik birim hücre formülü  $(Na)_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}].24H_2O$  şeklindedir. 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.



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 bağlanması [97].

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 Şekil 4.4'te görüldüğü gibi klinoptilolit kristal yapısı tamamlanmış olur [78].



Şekil 4.4. Klinoptilolit mineralinin şematik görünümü [79].

Bu kanal ve oyuklara değişebilir katyonlar ve su molekülleri yerleşmiştir [89]. Klinoptilolitteki kanallar yaklaşık  $3,9 \times 4,5 \text{ \AA}$ 'dur [18]. Katyonların iyon değiştirme kapasitesi 2,1-5,3 milieşdeğer/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. Amonyak ve diğer toksik gazları sudan ve havadan kolaylıkla adsorplayabilmektedir [96].

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 [95].

Klinoptilolit birim hücre parametreleri  $(Na,K)_6 [Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 20H_2O$  formülü için  $a:17,62 \text{ \AA}$ ,  $b:17,91 \text{ \AA}$ ,  $c:7,39 \text{ \AA}$  ve  $\beta:116,267^\circ$  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 °C civarında yapıyı terk eder. Kristal yapı ise 700-750 °C'ye kadar stabilitesini koruyabilmektedir [95-97]. Klinoptilolit'e ait bazı bilgiler Tablo 4.3'te verilmektedir.

Tablo 4.3 Klinoptilolite ait bazı bilgiler [78].

Kimyası	$(Na,K,Ca)_{2-3} Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36} \cdot 12H_2O$ Hidrat. sodyum. potasyum. kalsivum aliiminositik
Sınıfı	Silikatlar
Alt-sınıfı	Fekno silikat
Grubu	Zeolit (Hölandit)
Renk	Renksiz, beyaz, pembe, sarı, kırmızımsı ve açık kahverengi
Parlaklığı	Camsı, inci gibi
Işık geçirgenliği	Saydam, yarısaydam
Kristal sistemi	Monoklinik 2 / m
Sertliği	3,5-4 (yüzeyde daha yumuşak)
Özgül ağırlığı	2,2 (çok hafif)
Kullanımı	Kimyasal filtre, moleküler elek, kimyasal adsorban, su arıtma
Birlikte olduğu mineraller	Kalsit, aragonit, tenardit, hektorit, kuvars apofilit, opal, kil, pirit, halit, mordenit, hölandit, sabazit, analsim, erionit, terrerit, harmotome, dachiardit, filipsit ve çeşitli borat mineralleri
Bulunduğu yerler	Arizona, Nevada, Washington, Kaliforniya, Avusturya, Bulgaristan, Kolombiya, Kanada, Almanya, İtalya, Japonya, Yeni Zelanda, Çin, Hindistan

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 [95].

#### 4.5. Sentetik Zeolitler

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

Zeolit sentezi yeni hazırlanmış yüksek reaktiviteye sahip alüminasilikat jelle gerçekleştirilmektedir. Alüminasilikat jel sodyum alüminat, sodyum silikat ve sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit karışımının sulu çözeltisinden oluşmaktadır. Zeolitler, bu karışımın oda sıcaklığı ile 200 °C aralığında, atmosferik veya kendi buhar basıncı altında kristallenmesiyle sentezlenmektedir. Jel yapısı alüminat 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 alkalitesi, jel yapılarının ve zeolit fazının oluşmasında etkin rol oynamaktadır. Kristalizasyon boyunca, sodyum iyonları, alüminat ve silikat bileşenleri zeolit kristal yapısı düzene girmektedir. Yaygın olarak kabul gören çözülden kristalizasyon teorisine göre, jel, genellikle yüksek pH'daki çözelti fazı ile dengede bulunmakta, çözülden 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 çözültülerine eklenmesi ve kristalizasyon sıcaklığının 125-200 °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 °C sıcaklıkta değişen sürelerde ısıtılması ile  $AlPO_4^{4-}$  (aluminofosfatlar), 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 oktani 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 benzinin 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 [95].

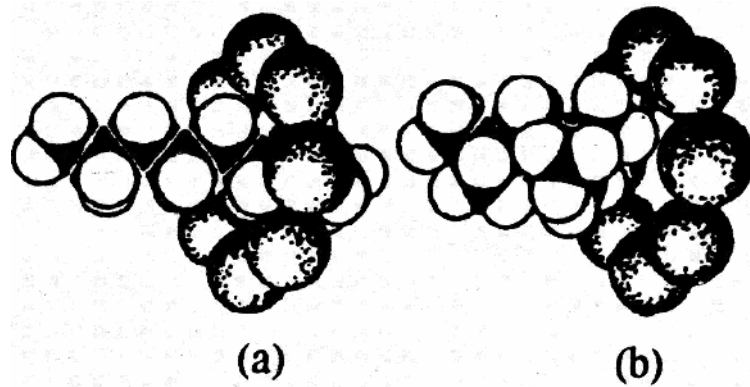
#### 4.6. Zeolitlerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Zeolit minerallerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden başlıcaları; moleküler elek, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve katalizör özellikleri olarak sıralanabilir. Her zeolit minerali için farklılıklar gösteren bu özellikler, iskelet yapısı ile kanal ve boşluk sistemlerinin katyonik bileşiminin bir fonksiyonudur. Doğal zeolitlerin tüm

ticari uygulamalarında, bu fiziksel ve kimyasal özelliklerin bir veya birkaçından yararlanılmaktadır. Burada endüstriyel ve tarımsal teknolojide en çok kullanılan moleküler eleme, adsorpsiyon, iyon değiştirme ve katalizör özelliklerinden kısaca bahsedilecektir.

#### 4.6.1. Moleküler eleme özelliği

Tetrahedraların birleşmesinden oluşan pencerelerin bazı molekülleri seçerek alma, büyük etkin moleküler boyutlardakileri ise kabul etmeme özellikleri vardır [81]. Zeolitler 350-400 °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 zeolit 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 [98].



Şekil 4.5. (a) Kanallara, doğrusal zincir hidrokarbonların girişi (b) Büyük bir zincir hidrokarbonun tutulması [98].

#### 4.6.2. Adsorpsiyon özelliği

Zeolitler küçük boşluklu eleklerle benzerler ve molekülleri yüzeyde tutma yani adsorplama özellikleri vardır. Bu adsorplama özelliği sadece zeolit 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 boşluklar ve toplam yüzey alanlarının % 90'ını geniş iç yüzey alanları kapladığı için düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu özellikleri ile sıvı ve gazların adsorplanmasında kullanılabilirler. Ancak zeolitler tekdüze bir pencere yapısına sahip olduklarından temas ettirilen karışım içinde sadece bu pencere boşluklarından geçebilecek büyüklükteki moleküllerin adsorplanması söz konusu olabilir [91,99]. Özellikle polar moleküllerin adsorplanması daha verimli olmaktadır. Bunun nedeni; zeolit kristal yapısının anyonik niteliği ve bu yapıda elektrik yükünü dengeleyen katyonların neden olduğu bir elektriksel alanın mevcut olmasıdır. Bunun sonucu olarak, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>S gibi polar moleküller polar olmayanlara oranla daha iyi adsorplanırlar. Zeolitlerde adsorpsiyon işlemi denetleyen mikro gözeneklerin alanı birkaç yüz m<sup>2</sup>/g mertebesinde olup bu zeolitler kuru ağırlıklarının % 30'una kadar gaz ve sıvı moleküllerini adsorplayabilirler. Diğer taraftan klinoptilolit ve mordenit gibi aside dayanıklı zeolitler bazı asidik gazların adsorpsiyon ile kurutulması ve arıtılmasında kullanılabilirler. Klinoptilolit ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarına göre sıcaklık artışına paralel olarak adsorpsiyon kapasitelerinin de arttığı belirlenmiştir [99].

#### 4.6.3. İyon değiştirme özelliği

Zeolitlerin, alüminosilikat anyon çatısında tutulan katyonlar, temasta olduğu çözeltideki iyonlarla yük dengesini bozmaksızın yer değiştirebilirler. İyon değişimi yolu ile, katyonların girişinden, ana zeolitın gözenek çapının değiştirilmesinde yararlanıldığı zeolit modifikasyonu konusu ilgi çekicidir. İyon değişimi yoluyla ana zeolitın gözenek veya pencere boyutlarının değişimi olanağının yanı sıra, gözeneklere yerleşen katyonların türü, sayısı ve yerleri gözenek içindeki yük dağılımını etkiler [98]. Bu durum zeolitlerin adsorplama özelliklerini de değiştirerek endüstride daha geniş bir kullanım alanı sağlamaktadır [81]. İyon değiştirmede, zeolitteki bir tek değerlikli atom sulu çözeltideki bir tek değerlikli atomla değiştirilir veya zeolitteki çift değerlikli bir atom, sulu çözeltiden iki adet tek değerlikli atomla yer değiştirir. İyon değiştiriminin miktarı, iyon değiştirme kapasitesi (IDK) ile ifade edilmektedir. IDK'nin ölçüsü gram veya 100 gram zeolit başına değiştirilebilen mol sayısıdır. Bazen mol sayısı yerine eşdeğer ağırlık da

kullanılmaktadır. İyon değiştirme kapasitelerinin gram veya 100 gram başına mili-eşdeğer olarak ifade edilmesi değişik doğal zeolitlerin iyon değiştirme kapasitelerinin kıyaslanmasına olanak tanımaktadır [78].

#### 4.6.4. Katalizör özelliği

Zeolitler, dünyanın birçok ülkesinde 1960'lı yıllardan beri katalizör olarak kullanılmaktadır. Örneğin Rusya, Amerika ve Kanada'da zeolit katalizleri yağ rafinerilerinde ayırma ve izomerizasyonda kullanılmaktadır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılabilmeleri onların moleküler elek olma ve yüksek asidik özellikleri ile ilişkilidir. Diğer bir deyişle zeolitler Brönsted ve Lewis asidi özelliği gösterirler. Zeolit mineralleri alkanların parçalanması ve izomerleşmesi, aromatik hidrokarbonların alkinlenmesi gibi karbonyum iyonunun oluştuğu tepkimeler için mükemmel katalizörlerdir. Katalitik etkinlik gösteren merkezler çoğunlukla yapıdaki katyonların bulunduğu yerler olarak gösterilebilir [91]. Zeolitlerin moleküler eleme özelliklerinden dolayı; birçok tepkimede ancak zeolit pencerelerinden geçebilen moleküller, katalitik aktivite gösterebilen yerlere ulaşır ve tepkimeye girerler. Böylece zeolitler moleköl boyut ve biçimine göre seçicilik gösterirler [87].

#### 4.7. Zeolitlerin Endüstriyel Kullanım Alanları

Zeolitlerin endüstriyel alanda kullanılabilir olduğu 1940'lı yıllarda ortaya konulmasına rağmen, o yıllarda doğada çok az miktarlarda bulunduğunun bilinmesi kullanımlarını sınırlamıştır. Ancak 1950'li yıllardan sonra denizsel ve gölsel tüflerin de zeolit içerdiklerinin saptanmasından sonra doğal zeolitlerin kullanım alanları hızla genişlemiştir. Son yıllarda önemli bir endüstriyel hammadde durumuna gelen doğal zeolitlerin, iyon değiştirme, adsorpsiyon, moleküler elek olma özelliği ve birim hacim ağırlılığının düşük olması gibi nedenlerden dolayı kullanım alanları çok yaygınlaşmıştır [100].

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 kullanılmasına 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 [101,102].

#### **4.7.1. Kirlilik kontrolü**

Son yıllarda zeolit mineralleri iyon değiştirme ve adsorpsiyon özellikleri nedeniyle kirlilik kontrolünde gittikçe artarak kullanılmaktadır [101].

##### **4.7.1.1. Radyoaktif atıkların temizlenmesi**

Amerika ve İngiltere’de filispit, klinoptilolit ve şabazit zengin tüfler radyoaktif atık sularından Cs ve Sr izotopların tutularak temizlenmesi uygulamalarında kullanılır.

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 [26]. Yapılan bir çalışmada klinoptilolitin, doğal veya Na formu, radyoaktif atık sularından Cs, Ni, Sr, Ba tutulması önerilmiştir [102].

##### **4.7.1.2. Atık suların temizlenmesi**

Doğal zeolitler atık sularından  $Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$  gibi bazı metal katyonlar ile evsel atık sularından amonyumun uzaklaştırılmasında kullanılabilir [104]. Bu amaçla en çok kullanılan zeolitler arasında uygun mineral oluşumları ve miktarları dikkate alındığında klinoptilolit, mordenit, ferrierit, şabazit, filispit ve analsim yer almaktadır [104]. ABD ve Japonya’da çoğu şehir ve endüstriyel atık suları klinoptilolit kullanılarak temizlenmektedir. Burada doğal zeolitlerin katyon

değiştirici olarak kullanımları özellikle ekonomik bakımdan önemlidir[104]. Doğal zeolitlerin metal iyonlarını seçiciliği üzerine yapılan bir çok araştırmada farklı metaller için farklı seçicilik sırası belirlenmiştir. Ayrıca yapılmış bir çok araştırmaya göre doğal zeolitlerin ön arıtımının iyon değiştirme yeteneklerini arttırdığı belirlenmiştir [105].

#### **4.7.1.3. Baca gazlarının temizlenmesi**

Doğal zeolitler petrol ve kömür yakan tesislerin baca gazlarındaki SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ve diğer kirletici gazların temizlenmesinde de kullanılabilir [92]. Mordenit ve klinoptilolitin bu alanda çok iyi sonuçlar verdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Otomobillerin katalitik egzoz filtrelerinde, fabrikaların baca gazlarının arıtılmasında doğal zeolit kullanılması konusunda her yıl yüzlerce uluslararası patent alınmaktadır.

#### **4.7.1.4. Petrol sızıntılarının temizlenmesi**

Kirlilik kontrolü uygulamalarında yeni gelişen bu alanda aktifleştirilmiş zeolit, geliştirilmiş perlit, sodyum karbonat, tartarik asit ve % 20 metilsiloksan içeren bir bağlayıcıyla peletlenmiş halde kullanılmaktadır. Özgül ağırlığı 0.5 g/cm<sup>3</sup> ve yağ adsorblama kapasitesi 0.97 g olan bu malzeme, 200 saat suda yüzebilmekte ve yüzeydeki petrolü adsorblamaktadır [106].

#### **4.7.1.5. Oksijen üretimi**

Zeolitlerin azot gazını seçimli olarak adsorblama özelliklerinden yararlanarak oksijence zenginleştirilmiş hava üretimi sağlanabilmektedir [82]. Bu yöntemle elde edilen oksijence zengin hava çeşitli amaçlarla; örneğin kömür gazlaştırılmasında kullanılabilir [91]. 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 kısımları zemin ve zemin stabilizasyonudur. Zeminde kullanılacak astar malzemenin zemini sağlamlaştırıcı, geçirgen olmayan bir yapı göstermesi istenir. Bunun için çoğunlukla, geçirgenliği az olan killeri kullanılır. Killerin zamanla şişerek jelleşmesi ve asit ortamlardan etkilenmesi nedeniyle sorunlar yaşanabilmektedir. Yapılan araştırmalar betonit türü killeri klintoptilolit 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 [27].

#### 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 [27].

##### 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 kullanılabilir. Ancak yaygın değildir [27].

##### 4.7.2.2. Doğal gazların saflaştırılması

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

Hava kirliliği sorunun çözümlenmesinde etkin bir rol oynayacak olan doğal gazın taşıtlarda kullanımında doğal gaz-zeolit ikilisi güvenli depolamada önemli bir yer alacaktır [107].

#### 4.7.2.3. Güneş enerjisinden faydalanma

Güneş enerjisinden yararlanılarak gerçekleştirilen ısıtma ve soğutma işlemleri zeolitlerin su buharı adsorpsiyon karakterine bağlı olarak meydana gelir. Güneş enerjisi, güneş panellerinde bulunan zeolit yapısından suyu atmakta kullanılır. Bir seri ısı transfer ve su depolama bileşeni kullanılarak buharlaşma ısısından gece boyunca soğuk su, yoğunlaşma ısısından ise gün boyu sıcak su elde etmek mümkündür. Küçük portatif bir soğutucu, güneş panellerinde adsorbent olarak doğal şabazit kullanılarak Tchernev tarafından geliştirilmiştir.

Güneş enerjisi ile ısıtma ve soğutmada kullanılan ilke: Güneş enerjisi ile oluşturulan desorpsiyonla zeolit su buharı izotermelerinin aşırı derecede doğrusal özellik göstermemesidir. Teorik maksimum verim, suyun buharlaşma ısısının, zeolit üzerinde adsorplanan adsorpsiyon ısısına oranı olarak tanımlanır. Bu şekilde hesaplanan maksimum teorik verimin %80'i sentetik zeolitlerden daha düşük adsorpsiyon ısısına sahip doğal zeolitler ile elde edilir. Modifiye zeolitler enerji depolamada doğal formlarına göre daha verimlidir [79,108].

#### 4.7.2.4. Petrol ürünleri üretimi

Zeolitler, petrol ve gaz üretimi ile bunların rafinasyonunda bazı özel uygulamalarda kullanılabilir. Burada genellikle, adsorpsiyon 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 kullanılabilir. Tabii gazlardan su ve CO<sub>2</sub> mordenit, şabazit ve klinoptilolit kullanılarak ayrılmaktadır. Ayrıca doğal zeolitlerden petrol rafinasyonunda yararlanılabilecek nitelikte katalizörler üretilmektedir [27].

### 4.7.3. Tarım ve hayvancılık

Zeolitler yüksek iyon değiştirme ve su tutma özelliklerinden dolayı tarım ve hayvancılıkta gübreleme ve besicilik uygulamalarında kullanılabilir. Zeolitler yüksek iyon değiştirme ve su tutma özelliklerinden dolayı tarım ve hayvancılıkta gübreleme ve besicilik uygulamalarında kullanılabilir.

#### 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 [27].

#### 4.7.3.2. Tarımsal mücadele

İyon değiştirme ve absorplama kapasitelerinin yüksekliğinden dolayı tarımsal mücadelede ilaç taşıyıcı olarak doğal zeolitler kullanılmaktadır. Özel olarak hazırlanmış olan klinoptilolit ve diatome toprağı karışımları hububat ambarlarında nem ve haşere kontrolü amacı ile pazarlanmaktadır [78].

#### 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 klinoptilolit radyoaktif kirlenmenin söz konusu olduğu topraklara ilave edilmesi ile bitki tarafından alınan  $S^{90}$  miktarının büyük ölçüde azaltıldığı da saptanmıştır [101].

#### 4.7.3.4. Besicilik

Zeolit içerikli hayvan yemlerinin, balıklarda biyokütle üretiminde artış, tavukların, domuzların ve koyunların kilo alımını desteklediği, yumurta gibi hayvansal ürünlerin kalitesini arttırdığı, bağırsaklarda bakterileri azalttığı, toksit maddelerin zararlı etkilerine karşı koyduğu gözlenmiştir. Ayrıca klinoptilolit tozu katkılı yiyeceklerle beslenmiş farelerin serumlarındaki potasyum seviyeleri diğerlerine göre % 20 oranında fazla olduğu saptanmıştır. Kandaki eritrosin, hemoglobin ve anot seviyelerinin ise değişmediği görülmüştür [109]. Bu alanda kullanılan zeolitlerin başlıcaları klinoptilolit ve mordenittir.

#### 4.7.3.5. Organik atıklarla kullanılması

Aktive edilmiş 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 [27].

#### 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 [27].

#### 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 [27].

#### 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  $\text{CaCO}_3$  ve doğal zeolit karışımı Cu-Pb alaşımlarının eritilmesinde ortaya çıkan zararlı dumanları % 90 oranında yok edebilmektedir [27].

#### 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

Doğal zeolitlerin kağıt endüstrisinde kullanılmalarının esas nedeni; yüksek parlaklık özelliğine sahip olmalarındandır. Klinoptilolit katkılı kağıt, normal kil katkılı kağıtlara göre daha tok olup, kolay kesilebilmekte ve mürekkebi daha az dağıtmaktadır. Klinoptilolit 10 mikrondan daha küçük öğütüldüğünde aşındırma endeksi % 3'den az, parlaklığı 80 civarında bir malzeme özelliği kazanır. % 28 zeolit tozu katılmış bir karışımdan klasik kağıda göre çok daha hafif kağıt üretimi mümkündür [27].

#### 4.7.5.2. İnşaat sektörü

İnşaat sektörü doğal zeolitlerin ilk kullanım alanlarından biridir. Zeolitler inşaat sektöründe, hafif yapı malzemesi olarak, aşınma ve çatlamlar gibi dış etkenlere karşı dayanıklı çimento, harç ve tuğla yapımında kullanılmaktadır. Örneğin İtalya'da puzzolan çimentosu yapımında kullanılan puzzolani tüflerinin önemli miktarlarda zeolit içerdiği 1950'li yıllardan sonra ortaya konmuştur. Özellikle Napoli kentinde bu tür çimentolar kullanılarak yapılmış binalar çoğunluktadır [94]. Diğer taraftan zeolit ilave edilen çimento karışımları ile yapılan binalarda zeolit yüksek su tutma kapasitesinden dolayı binaların dış yüzeylerinin silikon ya da katranla örtülmesi gerekli olmamaktadır [91]

#### 4.7.5.3. Sağlık sektörü

Doğal zeolitler bu alanda çeşitli şekillerde kullanılmakla birlikte, bunlar arasında en önemlisi klinoptilolit florürlü diş macunlarında parlaticı katkı maddesi olarak kullanılmasıdır. Klinoptilolitler Küba'da ülser ve ishal tedavisinde ilaç olarak kullanılmaktadır. Bu konuda alınmış patentleri bulunmaktadır. Ayrıca kesik türü yaralanmış hayvanların tedavisinde yaranın enfeksiyon kapmaması için toz olarak kullanılmaktadır [27].

#### 4.7.5.4. Deterjan sektörü

Doğal zeolitlerin deterjan üretiminde kullanılabilirliğinin incelenmesi konusunda yapılan çalışmalar, doğal zeolitlerin özellikle otomatik çamaşır makinelerinde sertliği giderme açısından yeterli olmayışı ve parçacıkların köşeli yapıda olmasından dolayı çamaşırların yıpranmasına neden olduğu sonuçlarını vermiştir. Bu elverişsizliklerin ortadan kalkması halinde doğal zeolitler de çözüm alternatifi olarak gündeme gelecektir [98].

## 4.8. Zeolit Rezervleri

### 4.8.1. Dünyadaki zeolit rezervleri

Dünya zeolit rezervlerini tam olarak tespit edilmiş rakamlarla vermek mümkün değildir. Dünyada zeolit oluşumları 1950'lerden sonra saptanmaya başlanmış ve neredeyse tüm kıtalarda yaygın olduğu görülmüştür. Yeryüzünde sedimanter kayalarda en fazla klinoptilolit oluşumları mevcut olmakla birlikte, en az onun kadar ticari değeri olan mordenit, filipsit, şabazit, erionit ve analsim minerallerine de oldukça sık rastlanmaktadır.

Zeolit üreticisi olan Küba, SSCB, ABD, Japonya, İtalya, Güney Afrika, Macaristan ve Bulgaristan ve Türkiye'nin önemli rezervlere sahip olduğu söylenebilir [97].

### 4.8.2. Türkiye'deki Zeolit Rezervleri

Türkiye' de en önemli zeolit oluşumları ise Batı Anadolu' da borat içeren Neojen gölsel basenlerinde ve çevresinde gelişmiştir [110,111]. İlk defa 1971 yılında Gölpazarı-Göynük civarında analsim oluşumları saptanmıştır. Daha sonra Ankara'nın batısında analsim ve klinoptilolit yatakları bulunmuştur. Volkan tortul oluşumlarının gözlenebildiği ülkemizde daha çok klinoptilolit ve analsim türleri yoğunlukta olup diğer türlere çok az rastlanılmıştır.

Ülkemizde 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 tuf 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 [27].

Türkiye'de tespit edilmiş olan zeolit yatakları ve türleri aşağıda verilmiştir [81].

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

Türkiye'de çeşitli bölgelerde zeolit adına alınmış ruhsat alanları bulunmaktadır. Ancak hali hazırda zeolit madenciliği yapılan belirgin bölgeler Manisa-Gördes, ve Balıkesir-Bigadiç'tir. Son yıllarda Sivas-Yıldızeli arasındaki bölgede de zeolit madencilik faaliyetine başlanmıştır [112].

#### 4.9. Zeolitlerin Üretim 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 küçük olarak 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. Türkiye'de ise İncal şirketi tarafından üretilen 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 [97].

## **BÖLÜM 5. KATALİZÖRÜN HAZIRLANMASI**

Bu çalışmada katalizör hazırlanmasında Manisa-Gördes yöresine ait klinoptilolit türü doğal zeolit kullanılmıştır. Zeolit numunesinin özellikleri belirlendikten sonra, iyon değişimine hazır hale getirmek için bir takım kimyasal işlemlere tabi tutulmuş ve katalitik etki yapması için de geçiş metallere nikel ve vanadyum ile iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. Zeolit üzerinde yapılan kimyasal işlemler Abant İzzet Baysal Üniversitesi (AİBÜ) Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Yapılan her kimyasal işlem sonrası bir miktar numune alınmış ve bu numunelerin özelliklerini belirlemek için bir takım analizler gerçekleştirilmiştir. X-Ray Fluorescence (XRF) element analizleri MTA (Maden Tetkik Arama)'da, X ışını kırınımı (X-ray Diffraction, XRD), taramalı elektron mikroskobu ( Scanning Electron Microscope, SEM) ve Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS) analizleri Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü laboratuvarlarında ve katalizör BET (Brunauer, Emmett, Teller) yüzey alanı ölçümleri ise TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir.

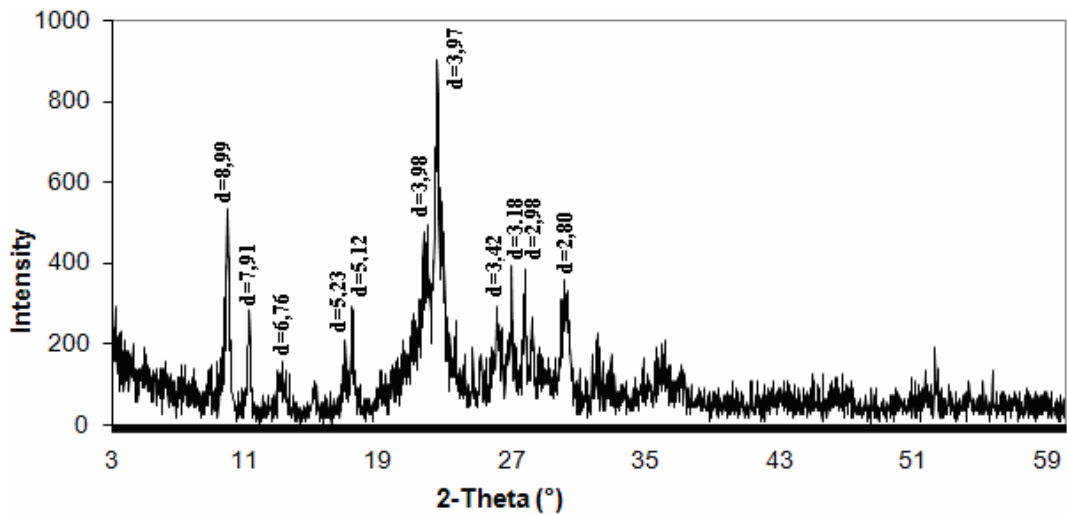
### **5.1. Numunenin Özelliklerinin Belirlenmesi**

Teknomin şirketinden temin edilen Manisa-Gördes yöresine ait doğal zeolit numunelerinin fotoğrafı Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1. Doğal zeolit numunesinin fotoğrafı

Numunenin klinoptilolit olup olmadığını tespit etmek amacıyla XRD cihazı kullanılarak kırınım desenleri elde edilmiştir. Şekil 5.2'deki ham mineral için elde edilen bu kırınım desenlerine bakıldığında d değerlerinin, Ek A'da verilmiş olan klinoptilolit'in ASTM (American Standart Testing Materials) kartındaki d değerleri ile uyduğu görülmektedir. Dolayısıyla mineralin safaya yakın klinoptilolit olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.2. Klinoptilolit numunesinin XRD deseni

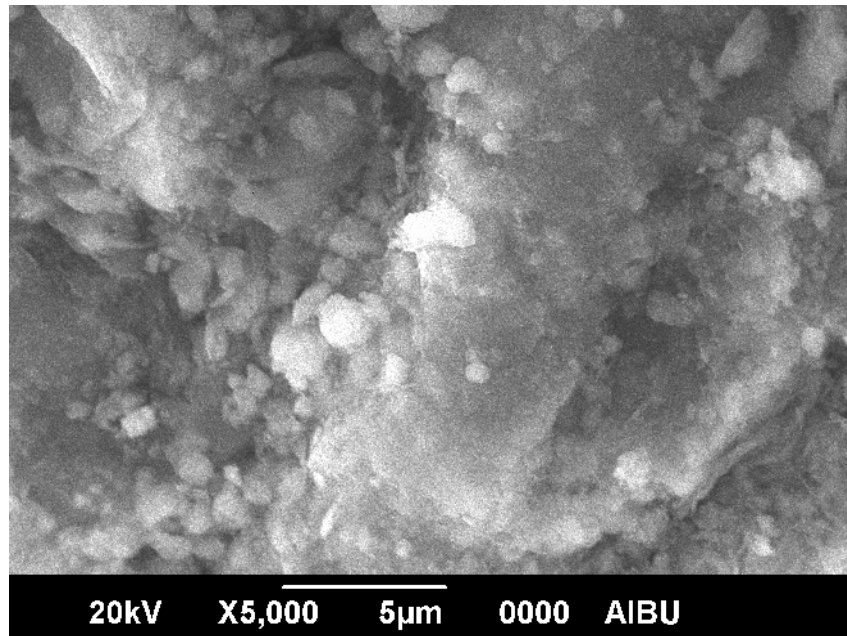
Klinoptilolit'in XRF cihazında kimyasal analizi gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Tablo 5.1'de verilmiştir. Kimyasal analizler klinoptilolit'in yapısında yer değiştirebilen

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 ısı kararlılık açısından olumlu bir özellik olarak karşımıza çıkmaktadır.

Tablo 5.1. Klinoptilolit numunesinin XRF analiz sonuçları

SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Na <sub>2</sub> O %	MgO %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	K <sub>2</sub> O %	CaO %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Si/Al oranı	Ateş Zayıyatı %
75,84	11,32	0,18	0,71	0,01	3,76	2,12	0,08	0,01	0,93	5,992	5,04

Ayrıca klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 5.3'te işlem görmemiş klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 5.3. Klinoptilolit numunesinin SEM fotoğrafı

Klinoptilolit olduğu belirlenen numunenin katalizörler için önemli bir fiziksel özellik olan yüzey alanı belirlenmesi için de BET yüzey alanı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı ölçümleri, klinoptilolit gözeneklerindeki su moleküllerinin kül fırınında 400 °C'de 6 saat ısıtılarak uçurulmasından sonra gerçekleştirilmiş ve 48,75 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir.

## 5.2. Zeolit Üzerinde Yapılan Kimyasal İşlemler

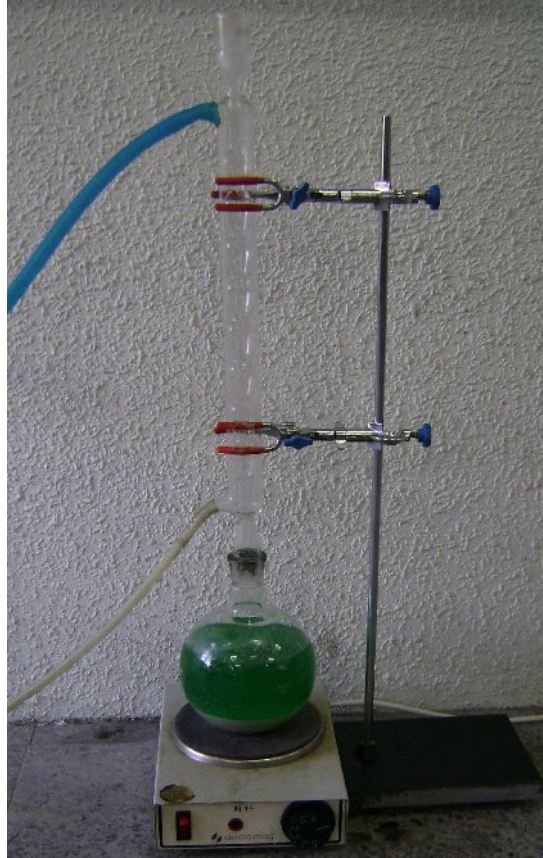
Katalizör hazırlanırken klinoptilolit üzerinde bazı ön işlemler yapıldıktan sonra nikel ve vanadyum yüklemesi gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada kullanılan araç-gereç ve kimyasal malzemeler: Çeşitli boyutlarda elekler, kül fırın, etüv fırın, hot plate, mikrodalga fırın, çeşitli laboratuvar cam malzemeleri, saf su, % 37'lik hidroklorik asit (Merck), amonyum nitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) $\cdot$ x $\text{H}_2\text{O}$  (Merck), nikel(II)klorid ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck), vanadil sülfat çözeltisi ( $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Katalizörler hazırlanırken aşağıdaki işlem basamakları takip edilmiştir. İlk dört işlem nikel ve vanadyum iyon değişimine geçmeden önce zeolit üzerinde yapılan ön hazırlıklardır. Beşinci ve altıncı işlemler neticesinde nikel ve vanadyum yüklü katalizörler hazırlanmıştır.

1. Zeolitler kırılıp elenerek 1 mm ila 1,4 mm boyutları arasına getirildi.
2. Zeolitinin yapısında bulunan su kristallerinin gözeneklerden çıkartılması amacıyla zeolitler 6 saat süreyle 400 °C sıcaklıktaki kül fırınında bekletildi.
3. Doğal zeolit içerisindeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla 2 M HCl çözeltisi (200 gr zeolit-1 lt hidroklorik asit çözeltisi ) içerisinde hot plate üzerinde 110 °C sıcaklıkta 16 saat süreyle bekletildi. Saf suyla yıkanıp kurutulduktan sonra kül fırınında 450 °C de 6 saat kalsine edildi. (HCl-Z)
4. İyon değişim kapasitesini artırmak için 1 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (amonyum nitrat) çözeltisinde 90 °C sıcaklıkta 6 saat süreyle etüv fırınında bekletildi. Saf suyla yıkanıp kurutulduktan sonra kül fırınında 450 °C sıcaklıkta 6 saat kalsine edildi. Bu işlem aynı şartlar altında iki kez tekrar edildi. ( $\text{NH}_4$ -Z)
5. Nikel yüklü katalizör hazırlamak için geleneksel iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır. Bunun için ön işlemlerden geçmiş klinoptilolit numunesi 1 N  $\text{NiCl}_2$  çözeltisinde (200 gr zeolit-750 ml  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi) hot-plate üzerinde 40 saat bekletildi (Şekil 5.4). Süzülüp saf suyla yıkandıktan sonra kül fırınında 500 °C de 6 saat kalsine edildi. Bu işlem aynı şartlar altında üç kez tekrar edildi. Böylece nikel iyon değişimi yapılmış zeolit katalizör (Ni-Z) hazırlanmış oldu.

6. Vanadyum yüklü katalizör hazırlamak için ise mikrodalga kullanılmıştır. Bunun için, ön işlemde geçmiş klinoptilolit numunesinin (dördüncü işlemde sonra) vanadyum iyon değişimini gerçekleştirmek için hazırlanan 0,3 M  $VOSO_4$  çözeltisine eklenen klinoptilolit (10 gr zeolit-100 ml  $VOSO_4$  çözeltisi) mikrodalga fırında maksimum güçte 10 dk. bekletildi (Şekil 5.5). Süzülüp saf suyla yıkandıktan sonra kül fırınında 500 °C de 6 saat kalsine edildi. Böylece vanadyum iyon değişimi yapılmış zeolit katalizör (V-Z) hazırlanmış oldu.

Bütün hot-plate işlemlerinde çözeltinin buharlaşmaması için soğutucu kullanılmıştır.



Şekil 5.4. Klinoptilolitinin  $NiCl_2$  çözeltisinde hot-plate üzerinde ısıtılması.



Şekil 5.5. Mikrodalga ile klinoptilolit vanadyum iyon değişimi

### 5.3. Analiz Sonuçları

Katalizörlerin hazırlanması esnasında yapılan her kimyasal işlem basamağından sonra klinoptilolit üzerindeki değişiklikleri görmek için bir miktar numune alınmış ve bunlar üzerinde bazı analizler yapılmıştır. Numunelerin kimyasal bileşimleri iki farklı yöntemle belirlenmiştir. Birinci yöntem, XRF, diğeri ise SEM-EDS yöntemidir. Ayrıca numunelerin XRD ve BET yüzey alanı analizleri yapılmış ve SEM fotoğrafları çekilmiştir.

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.

#### 5.3.1. XRF Analizleri

Katalizörlerin hazırlanması esnasında, klinoptilolit kimyasal bileşimindeki değişimleri görebilmek ve Si/Al oranlarını hesaplayabilmek amacıyla yapılan her işlem sonrasında numuneler alınarak MTA'da, Philips Axios XRF cihazında pres tablet yöntemiyle elementel analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Numunelerin XRF kimyasal analiz sonuçları

Bileşen	1 nolu numune	2 nolu numune	3 nolu numune HCl-Z	4 nolu numune NH <sub>4</sub> -Z	5 nolu numune Ni 1	6 nolu numune Ni 2	7 nolu numune Ni-Z	8 nolu numune V-Z
Na <sub>2</sub> O,%	0,18	0,19	0,21	0,19	0,24	0,23	0,24	0,22
MgO,%	0,71	1,11	0,71	0,71	0,69	0,7	0,69	0,33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	1132	11,71	8,6	8,61	8,58	8,59	8,47	8,03
SiO <sub>2</sub> ,%	75,84	74,11	85,08	85,03	83,56	84,89	83,71	83,58
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,%	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
K <sub>2</sub> O,%	3,76	3,96	2,12	2,1	2,13	2,14	2,09	1,49
CaO,%	2,12	2,08	0,44	0,44	0,46	0,44	0,44	0,44
TiO <sub>2</sub> ,%	0,08	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,08	0,06
MnO,%	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,%	0,93	1,1	0,36	0,37	0,35	0,34	0,32	0,37
Ni, ppm					2393	3760	5396	
V, ppm								1950
Ateş Zayıtı	5,04	5,62	2,37	2,45	3,65	2,19	3,41	4,9
Si/Al oranı	5,992	5,578	8,722	8,705	8,585	8,712	8,711	9,175

1 nolu numune: Orijinal numune.

2 nolu numune : Kül fırınında 400°C de 4 saat beklemiştir.

3 nolu numune (HCl-Z): HCl çözeltisinde hot-plate üzerinde 16 saat bekletilmiştir.

4 nolu numune (NH<sub>4</sub>-Z): Amonyum nitrat çözeltisi içinde iki defa aynı şartlarda 90 °C sıcaklıkta 6 saat bekletilip sonrasında kül fırınında 450 °C sıcaklıkta 6 saat bekletilmiştir.

5 nolu numune (Ni 1): 1N Nikel (II) klorür çözeltisinde 40 saat bekletilmiş, 500 °C 6 saat kalsine edilmiştir.

6 nolu numune (Ni 2): 5 numaralı işlem aynı şartlar altında tekrar edildi.

7 nolu numune (Ni-Z): 6 nolu numune üzerinde 5 numaralı işlem aynı şartlar altında tekrar edildi.

8 nolu numune (V-Z): 4 nolu numune 0,3 M VOSO<sub>4</sub> çözeltisinde mikrodalgada 10 dakika bekledi.

Nikel yüklü katalizör (Ni-Z) hazırlanırken geleneksel iyon değişim yöntemi kullanılmıştır. Vanadyum yüklü katalizör (V-Z) hazırlanırken ise mikrodalga ile iyon değişimi yapılmıştır. Geleneksel iyon değişim yöntemiyle zeolit 0,3 M VOSO<sub>4</sub> çözeltisinde (10 gr zeolit-100 ml çözelti) hot-plate üzerinde iki defa kırkar saat bekletildiğinde zeolit üzerinde ancak 616 ppm vanadyum kaldığı tespit edilmiştir. Mikrodalga kullanıldığında ise, zeolit aynı çözeltide (10 gr zeolit-100 ml çözelti) maksimum güçte 10 dakika bekletilince üzerinde 1950 ppm vanadyum metali kaldığı tespit edilmiştir. Mikrodalga ile hot plate ile ısıtma işlemine kıyasla kısa sürede daha yüksek enerji verildiği için daha kısa sürede daha fazla iyon değişimi gerçekleşmiştir. Vanadyum miktarının artması ve iyon değişim süresinin kısılması sebebiyle V-Z katalizörü hazırlanırken mikrodalga yöntemi tercih edilmiştir. Mikrodalga işlemleri neticesinde zeolit diğer kimyasal özelliklerinde geleneksel iyon değişim yönteminden farklı olumsuz bir değişim olmadığı gözlenmiştir. Mikrodalga yöntemi Ni-Z katalizör hazırlanırken de kullanılmış fakat klinoptilolit



numunesi 1 N  $\text{NiCl}_2$  çözeltisinde (10 gr zeolit-150 ml  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi) maksimum mikrodalga gücünde 10 dakika bekletilince zeolit üzerinde kalan nikel miktarının 784 ppm olduğu tespit edilmiştir. Geleneksel iyon değişim yönteminde ise, klinoptilolit numunesi 1 N  $\text{NiCl}_2$  çözeltisinde (200 gr zeolit-750 ml  $\text{NiCl}_2$  çözeltisi) hot-plate üzerinde üç defa kırkar saat bekletildiğinde zeolit üzerinde kalan nikel miktarının 5394 ppm olduğu görülmüştür. Bunun nedeni nikel iyon değişimi için yüksek bir enerjiye gerek duyulmamasıdır. Nikel iyon değişim işlemi için gerekli ısı miktarı vanadyum için gerekli olan ısıya göre daha düşüktür ve hot plate ile bu sıcaklık değerine ulaşılmaktadır. Bu sebeple Ni-Z katalizörünü hazırlamak için geleneksel iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır. Nikel(II) klorür çözeltisinin tazelenip iyon değişim işleminin tekrarlanması zeolit üzerindeki nikel içeriğini arttırmaktadır.

XRF analiz sonuçları, hazırlanan Ni-Z katalizöründe 5396 ppm (yaklaşık % 0,5) nikel, V-Z katalizöründe 1950 ppm (yaklaşık % 0,2) vanadyum bırakıldığını göstermektedir. Bu oranın katalizör üzerinde katalitik etki yapmak için yeterli olduğu düşünülmektedir. Şekil 5.6'da hazırlanan Ni-Z ve V-Z katalizörlerinin fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 5.6. (a) Ni-Z katalizörünün fotoğrafı (b) V-Z katalizörünün fotoğrafı

Ayrıca analiz sonuçları, özellikle HCl işleminden ve pH değeri düşük olan vanadil sülfat çözeltisiyle mikrodalga işleminden sonra, zeolit yapısındaki alimünyum

miktarının azaldığını ve buna bağlı olarak ta silisyum içeriğinin arttığını göstermektedir. Çünkü asidik ortam zeolit yapısındaki alüminyumların kopmasına (dealimünasyon) neden olmaktadır. Bu zeolit katalizörün termal karalılığı ve asit dayanımı için için arzu edilen bir durumdur. Çünkü klinoptilolitin yapısındaki  $Al_2O_3$  oranının azalması zeolit katalizörler için önemli bir değer olan Si/Al oranını etkilemektedir. Zeolit katalizörlerin asit toleransının Si/Al oranına bağlı olduğu ve daha yüksek Si/Al oranının daha yüksek asit dayanımına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca zeolit katalizörün termal ve hidrotermal dayanımı da Si/Al oranına bağlıdır. Bu da gösteriyor ki daha yüksek Si/Al oranına sahip zeolit katalizörler otomotiv egzoz emisyonları için daha uygundur. Bu yüzden her işlem sonrasında Si/Al oranları da hesaplanarak Tablo 5.2’de verilmiştir. Orijinal numunede 5,992 olan Si/Al oranı Ni-Z katalizöründe 8,711, V-Z katalizöründe ise 9,175 değerine yükselmiştir.

### 5.3.2. SEM-EDS analizleri

SEM-EDS analizi yüzeylerin element bileşimlerinin belirlenmesinde kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, elementin yüzeyinin elektron bombardımanı neticesinde yaydığı X-ray ışınları kullanılır [113]. Numunelerin SEM-EDS analizleri Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Analiz sonuçları Tablo 5.3’te verilmiştir.

SEM-EDS sonuçları ile XRF sonuçları karşılaştırıldığında, birbirinden farklı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. İki metod arasındaki bu farkın birinci nedeni numunelerin homojen olmaması, diğer nedeni ise, SEM-EDS yöntemiyle numunenin su içeriğinin belirlenememesidir. Oysa XRF yöntemiyle su içeriği detaylı bir şekilde belirlenebilmektedir. Bu yüzden SEM-EDS ile elde edilen kimyasal bileşim sonuçları sadece işlem basamaklarında numunedeki değişimi yorumlamak için kullanılabilir.

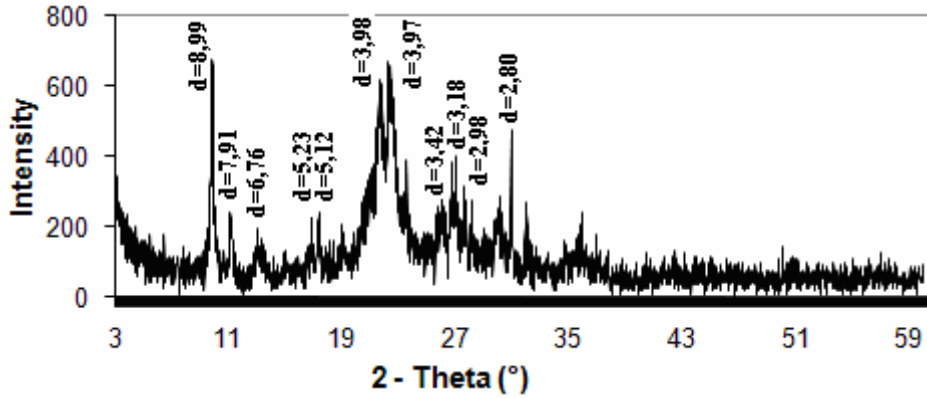
Tablo 5.3. Numunelerin SEM-EDS analiz sonuçları.

BİLEŞEN	400C'de 6 saat beklemiş numune	HCl çözeltisi ile işlem görmüş numune HCl-Z	Amonyum nitrat ile işlem görmüş numune NH4-Z	Nikel iyon değişimi yapılmış numune Ni-Z	Vanadyum iyon değişimi yapılmış numune V-Z
Na <sub>2</sub> O,wt %	0,328	0,247	0,189	0,14	0,244
MgO,wt %	0,881	0,562	0,315	0,294	0,178
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,wt %	13,206	9,214	8,934	7,927	7,236
SiO <sub>2</sub> ,wt %	79,174	86,368	87,426	88,702	89,666
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,wt %	0,01	0,01	0,01	0,052	0,031
K <sub>2</sub> O,wt %	3,334	2,328	2,144	0,812	1,194
CaO,wt %	1,878	0,379	0,145	0,535	0,161
TiO <sub>2</sub> ,wt %	0,206	0,246	0,264	0,28	0,192
MnO,wt %	0,126	0,195	0,175	0,238	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,wt %	0,827	0,451	0,398	0,576	0,588
Ni, wt %				0,546	
V, wt %					0,469
TOPLAM, wt %	100	100	100	100	100

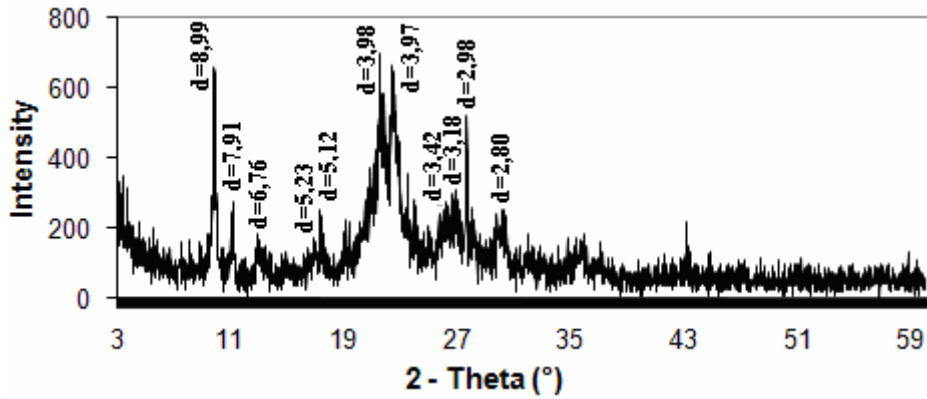
### 5.3.3. XRD analizleri

XRD analizi, 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 metodunda, X ışınlarını yansıtmadan ileri gelen öz yapısal bir kırınım dokusu oluşturması yatar. Bu özellik ile yapısal kırınım dokusunun her bir kristal için bir parmak izi niteliğinde eşsiz ve tanımlayıcı olması kırınımına neden olan yapının belirlenmesini sağlar [114].

Hem zeolitin türünün belirlenmesi, hem de yapılan işlemlerin zeolitin yapısında meydana getirdiği yapısal değişimlerin incelenebilmesi için her bir numune için AİBÜ Fizik Bölümünde Rigaku MultiFlex Plus marka XRD cihazı kullanılarak X-ışını kırınım desenleri elde edilmiş ve bunların her birisinin d değerleri, Ek A'da verilen klinoptilolitin ASTM kartındaki d değerleri ile karşılaştırıldığında birbiriyle uyduğu görülmektedir. Bu da yapılan kimyasal işlemler neticesinde klinoptilolitin kafes yapısını koruduğunu göstermektedir. Şekil 5.7'de nikel iyon değişimi yapılmış klinoptilolitin, Şekil 5.8'de ise vanadyum iyon değişimi yapılmış klinoptilolitin XRD deseni görülmektedir.



Şekil 5.7. Ni-Z katalizörünün XRD deseni



Şekil 5.8. V-Z katalizörünün XRD deseni

### 5.3.4. BET yüzey alanı

Katıların yüzey alanlarının belirlenmesinde kullanılan BET metodu Brunauer, Emmett, Teller tarafından geliştirilmiş ve genellikle azot, kripton ve argon gibi inert bir gazın bir katı üzerinde sabit sıcaklıkta fiziksel adsorpsiyonu temeline dayanmaktadır. Bu metodun ana prensibi, moleküler seviyede katalizör yüzeyinin ilk tabakasının tamamen doygunluğa ulaştığı noktayı bulmaktır [114].

Yüzey alanı ölçümleri Tubitak Marmara Araştırma Merkezinde (MAM) Micromeritics FlowSorb II-2300 cihazı ile yapılmıştır. Klinoptilolit yüzey alanı ölçümü başlangıçta gözeneklerindeki su moleküllerinin 400 °C'de 6 saat ısıtılması sonucu uçurulduktan sonra gerçekleştirilmiş ve 48,75 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. İyon

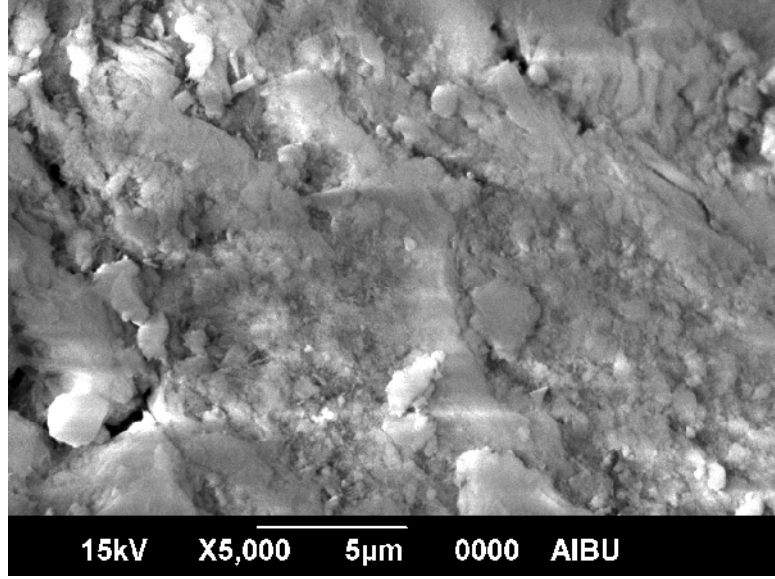
değiştirme işlemi sırasındaki her safhanın yüzey alanına etkisini belirlemek amacıyla diğer numunelerin de yüzey alanları ölçülerek Tablo 6'da verilmiştir. Analiz sonuçları, asit işleminin zeolitin yüzey alanını arttırdığı, fakat diğer işlemlerin ise yüzey alanında çok önemli bir değişim yapmadığını göstermektedir. Katalizör olarak kullanılacak nikel iyon değişimi yapılmış klinoptilolitin (Ni-Z) yüzey alanının 51,04 m<sup>2</sup>/gr, vanadyum iyon değişimi yapılmış klinoptilolitin (V-Z) yüzey alanının ise 67,17 m<sup>2</sup>/gr olduğu görülmektedir.

Tablo 5.4. BET yüzey alanı ölçüm sonuçları

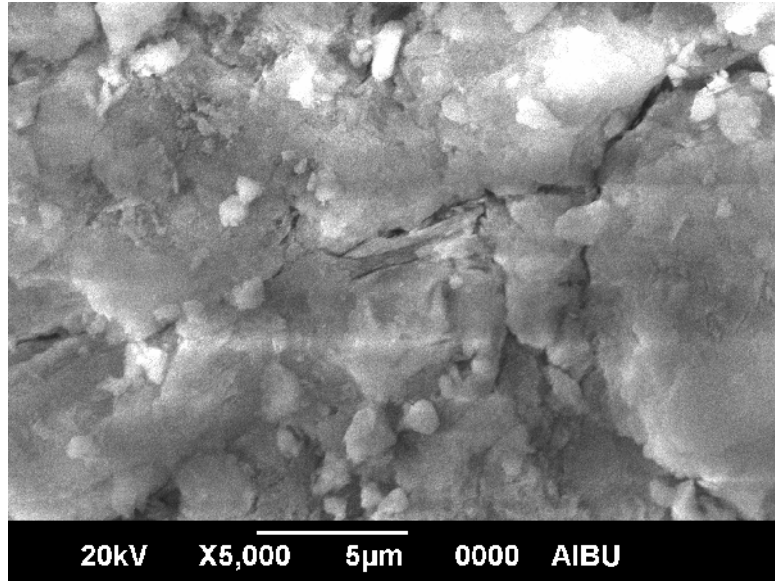
	400C'de 6 saat beklemiş numune	HCl ile işlem görmüş numune <b>HCl-Z</b>	Amonyum nitrat ile işlem görmüş numune <b>NH4-Z</b>	Nikel iyon değişimi yapılmış numune <b>Ni-Z</b>	Vanadyum iyon değişimi yapılmış numune <b>V-Z</b>
BET yüzey alanı, m <sup>2</sup> /gr	48,75±0,01	52,53±0,05	46,83±0,03	51,04±0,01	67,17±0,01

### 5.3.5. SEM analizleri

Katalizör hazırlama aşamasında alınan numunelerin yüzey yapıları AİBÜ Fizik Bölümünde Jeol 5600 LV model SEM cihazı ile incelenmiştir. Bu teknik parçacık boyutunu ve yüzey dokusunu belirleyerek yüzey yapısını keşfetmekte kullanılır. SEM analizlerinde katı numunelerin yüzeyi enerjik elektron ışınları ile ızgara biçiminde taranmaktadır [112]. Şekil 5.9'da hazırlanan Ni-Z katalizörünün, Şekil 5.10'da ise V-Z katalizörünün SEM fotoğrafları görülmektedir.



Şekil 5.9. Ni-Z katalizörünün SEM fotoğrafı



Şekil 5.10. V-Z katalizörünün SEM fotoğrafı

#### 5.4. Sonuç

Yapılan çalışmada benzinli motorlarda fakir yanma durumunda ve özellikle  $\text{NO}_x$  emisyonlarında etkili olabilecek klinoptilolit türü doğal zeolitten iki farklı tanecik tipli katalizör hazırlanmıştır. Kütleli olarak yaklaşık % 0,5 nikel ve % 0,2 vanadyum, zeolitin iyon değiştirme ve adsorpsiyon özelliğinden faydalanılarak çeşitli

kimyasal işlemler sonucunda zeolit üzerinde bırakılmıştır. XRD analizleri, kimyasal işlemler boyunca zeolitin kafes yapısında herhangi bir değişiklik olmadığını göstermiştir. Ayrıca kimyasal işlemler neticesinde orijinal numunenin yüzey alanı ve Si/Al oranında artışlar gözlenmiştir. Yüzey alanının artması hazırlanan katalizörlerin aktif bölgelerini arttırmaktadır. Si/Al oranının artması ise katalizörlerin asit toleransları ile termal ve hidrotermal dayanımlarını arttırmaktadır.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneyler Sakarya Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü Otomotiv Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

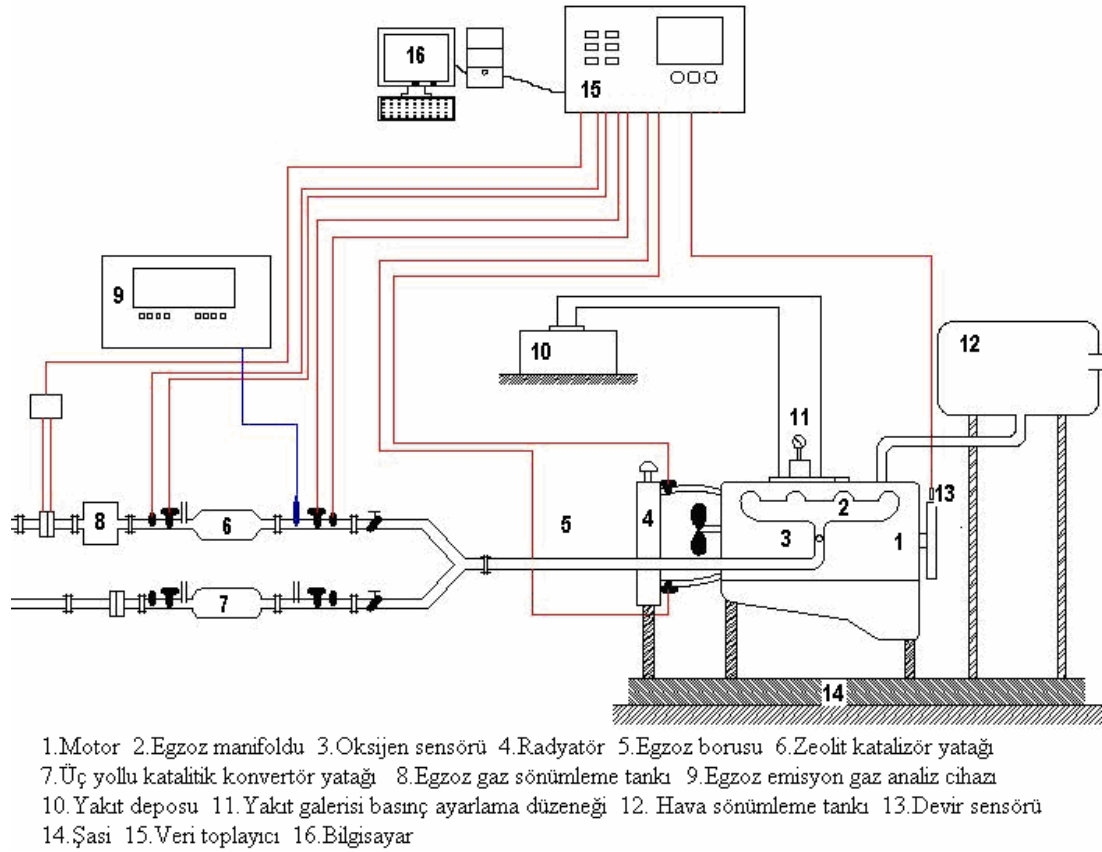
### 6.1. Deney Düzeneği

Deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 6.1'de, şematik gösterimi de Şekil 6.2'de görülmektedir. Katalizör performans deneyleri, Renault marka 4 zamanlı 4 silindirli buji ile ateşlemeli bir motorda gerçekleştirilmiştir. Emisyon değerlerinin ölçümünde MRU marka emisyon cihazı kullanılmıştır. Motor çalışma şartlarına ait veriler ise bir veri toplayıcı üzerinden bilgisayara aktarılmıştır.



Şekil 6.1. Deney düzeneğinin fotoğrafı

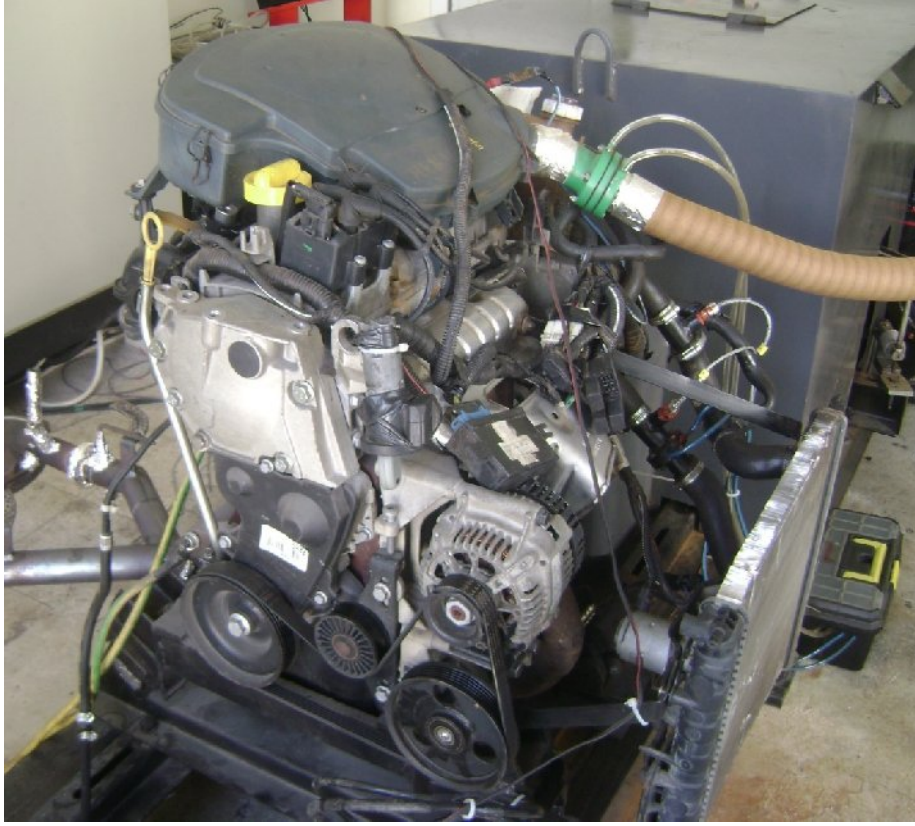




Şekil 6.2. Deney düzeneğinin şematik resmi

### 6.1.1. Deney motoru

Emisyon deneylerinde, Şekil 6.3'te resmi görülen Renault marka bir benzinli motor kullanılmıştır. Tablo 6.1'de ise deneylerde kullanılan motorun teknik özellikleri verilmiştir.



Şekil 6.3. Deney motoru

Tablo 6.1. Deneyleerde kullanılan motorun teknik özellikleri.

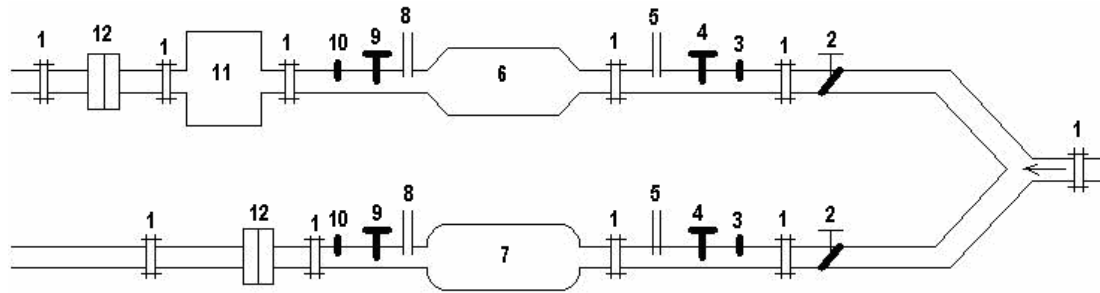
Marka ve model	RenaultE7J 634
Çalışma prensibi	4 zamanlı
Silindir sayısı	4
Silindir çapı (mm)	75,8
Silindir stroku (mm)	77
Toplam silindir hacmi (cm <sup>3</sup> )	1390
Sıkıştırma oranı	9,5/1
Maksimum Motor gücü (kW/BG)	55/70 (5500 devir/dakika'da)
Maksimum döndürme momenti (Nm)	114 (2800 devir/dakika'da)
Ateşleme Sırası	1-3-4-2
Yakıt sistemi	Çok noktalı sıralı enjeksiyon
Soğutma şekli	Su soğutmalı

### 6.1.2. Egzoz sisteminin tasarımı

Katalizör performans deneylerinin yapılabilmesi için motor egzozunda Şekil 6.4'te fotoğrafı ve Şekil 6.5'te şematik resmi görülen bazı düzenlemeler yapılmıştır.



Şekil 6.4. Egzoz sisteminin resmi



1.Flanş bağlantı elemanı 2.Egzoz debisi kontrol klepeleri 3.Katalizör girişi basınç transmitterleri 4.Katalizör girişi sıcaklık ölçüm termokupulları 5.Katalizör öncesi egzoz gaz analiz cihazı prob girişi 6.Zeolit katalizör yatağı 7.Üç yollu katalitik konvertör yatağı 8.Katalizör sonrası egzoz gaz analiz cihazı prob girişi 9.Katalizör çıkış sıcaklık ölçüm termokupulları 10.Katalizör çıkış basınç transmitterleri 11.Egzoz akışı sönmüleme tankı 12. Egzoz debisi ölçüm debimetreleri

Şekil 6.5. Egzoz üzerinde yapılan düzenlemeler

Motordan gelen egzoz borusu öncelikle bir çatal vasıtasıyla ikiye ayrılmış ve klepeler yardımıyla katalizörlerden geçen egzoz debileri kontrol edilebilir hale getirilmiştir. Çatalın bir tarafına zeolit katalizör yatağı, diğer tarafına ise aracın kendi katalizörü yerleştirilmiştir. Her iki katalizörün giriş ve çıkışlarına, sıcaklıkları ölçmek için termokupulların, katalizörün neden olduğu basınç düşmelerini ölçmek için basınç

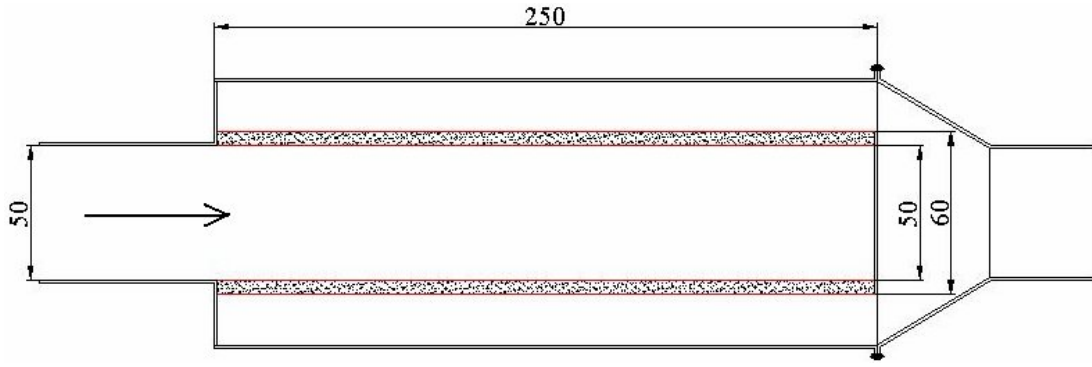
transmitterlerinin ve emisyon değerlerini ölçmek için ise egzoz emisyon probunun yerleştirileceği yerler bırakılmıştır. Termokupullar, basınç transmitterleri ve emisyon probu, test edilen katalizörün giriş ve çıkışına bağlanmaktadır. Ayrıca her iki tarafın egzoz debilerini ölçmek için katalizör yataklarından sonra orifis plakalar yerleştirilmiştir. Zeolit katalizörün bulunduğu tarafta, orifis plakalardan önce akışı düzenleyen bir sönümlenme tankı kullanılmıştır.

#### 6.1.2.1. Zeolit katalizör yatağı

Şekil 6.6’da görülen zeolit katalizör yatağı, egzoz akışı esnasında egzoz gazlarının tamamı hazırlanan zeolit katalizörlere temas edecek ve mümkün olduğu kadar az geri basınca neden olacak şekilde tasarlanmıştır. Şekil 6.7’de ise zeolit katalizör yatağının kesit resmi görülmektedir. Zeolit katalizörler 1 mm et kalınlığında ve 1 mm delik çapındaki delikli saclardan yapılmış boruların arasına yerleştirilmiştir. Egzoz borusunun ucuna bağlı delikli sac borunun çapı 50 mm, dıştaki delikli sacdan yapılan borunun çapı ise 60 mm’dir. Zeolit katalizörler bu iki delikli sac boru arasındaki 250 ml’lik boş hacme üst kısma yerleştirilen bir kapaklı kanaldan doldurulmaktadır.



Şekil 6.6. Zeolit katalizör yatağı



Şeki 6.7. Zeolit katalizör yatağı kesit resmi

### 6.1.2.2. Üç yollu katalitik konvertör

Şekil 6.8’de aracın üzerinde bulunan ve zeolit katalizörlerle karşılaştırılan aktif madde olarak platin, paladyum ve rodyum kullanılan soy metal esaslı seramik üç yollu katalitik konvertörün resmi görülmektedir.



Şekil 6.8. Üç yollu katalitik konvertör

### 6.1.3. Egzoz gaz analiz cihazı

Katalizör giriş ve çıkışlarındaki egzoz emisyon ölçümleri için Şekil 6.9’da fotoğrafı görülen MRU DELTA 1600L egzoz gaz analiz cihazı kullanılmıştır.





Şekil 6.9. Egzoz gaz analiz cihazı (MRU DELTA 1600L).

Cihazla  $\text{NO}_x$ , HC, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  emisyonları ve  $\lambda$  (lamda) değeri ölçülebilmektedir. Tablo 6.2’de cihazın ölçüm aralıkları ve hassasiyetleri görülmektedir.

Tablo 6.2. MRU DELTA 1600L egzoz gaz analiz cihazının özellikleri

Ölçüm	Ölçüm aralığı	Hassasiyet
CO (% hacimsel)	0-15,00	% $\pm 0,06$
$\text{CO}_2$ (% hacimsel)	0-20,00	% $\pm 0,5$
$\text{NO}_x$ (ppm)	0-2000	$\pm 5$
HC (ppm)	0-20000 n-hexan	$\pm 12$
$\text{O}_2$ (% hacimsel)	0-25	% $\pm 0,1$
Lamda	0- 9,99	$\pm 0,1$
Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	-40-(+650)	$\pm 1^{\circ}$

#### 6.1.4. Veri toplayıcı

Motor çalışma şartlarını gösteren bilgiler, Şekil 6.10’da resmi görülen veri toplayıcıya gelmekte ve oradan bilgisayara aktarılmaktadır. Veri toplayıcıya;

katalizör giriş ve çıkışındaki egzoz gaz sıcaklıklarını ölçen 2 adet termokupuldan, katalizör giriş ve çıkışındaki 2 adet basınç transmitterinden, egzoz debilerini ölçen 2 adet fark basınç transmitterinden ve devir sensöründen veriler gelmektedir. Veri toplayıcıya gelen bu bilgiler işlenip bilgisayara aktarılmaktadır.



Şekil 6.10. Veri toplayıcı(Data logger)

### 6.1.5. Bilgisayar

Veri toplayıcıdan toplanan veriler Şekil 6.11’de resmi görülen bilgisayara aktarılmaktadır. Visual Basic programlama diliyle yazılmış otomasyon programıyla gelen verilerden istenilen başka değerler de elde edilebilmektedir. Bilgisayar ekranında devir, katalizör giriş ve çıkış sıcaklıkları, katalizör giriş ve çıkış basınçları, egzoz gaz akış debileri ile bu değerler kullanılarak hesaplanan katalizörün neden olduğu basınç düşmesi değeri ve yüzey hızı değerleri görülmektedir. Ayrıca bu değerlerin zamana göre değişimi grafik olarak ekranda görülmektedir.



Şekil 6.11. Bilgisayar

### 6.1.6. Termokupullar

Deney esnasında katalizör giriş ve çıkışındaki egzoz gaz sıcaklığının ölçülebilmesi için 2 adet FeCu-Ni tip termokupul kullanılmış ve bunların ölçtüğü sıcaklık değerleri veri toplayıcı üzerinden bilgisayara aktarılmıştır.

### 6.1.7. Basınç transmitterleri

Katalizörlerin neden olduğu basınç düşmesini tespit edebilmek için katalizör giriş ve çıkışına Şekil 6.12’de resmi görülen iki adet Keller marka basınç transmitteri yerleştirilmiştir. Basınç transmitterlerinin teknik özellikleri Tablo 6.3’te verilmiştir.



Şekil 6.12. Basınç transmitteri [115]

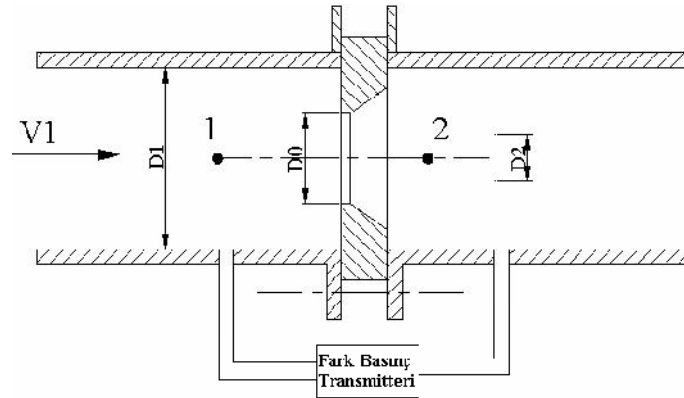


Tablo 6.3. Basınç transmitterinin teknik özellikleri [115]

Model	PR - 23R/06
Çıkış	4...20 mA
Uyarım	8...28 V
Basınç aralığı	0...0,6 bar
Hassasiyet	1 mbar
Ağırlık	60 gr

### 6.1.8. Orifis plakalar

Egzoz sistemindeki her iki katalizör yatağından geçen egzoz debilerini bulmak için Şekil 6.13'te şematik resmi görülen iki adet boru içerisinde orifis plaka kullanılmıştır. Orifis plakanın  $D_0$  değeri 25 mm ve  $D_1$  değeri ise 39 mm'dir.



Şekil 6.13. Orifis plaka

### 6.1.9. Yakıt galerisi basınç ayarlama düzeneği

Motorun değişik lamda değerlerindeki katalizör performansının test edilebilmesi için hava/yakıt karışım oranının değişik değerlere ayarlanması gerekmektedir. Fakat deney motoru enjeksiyonlu bir motor olduğundan, lamda değeri karbüratörlü motorlardaki gibi değiştirilememektedir. Bunun için aracın oksijen sensörünün soketi sökölüp yakıt galerisi basıncı, sistemin yakıt hattına eklenen basınç ayarlama düzeneği ile değiştirilerek lamda değeri istenilen değere ayarlanabilmiştir. Sistemde

bir düzenleme yapmadan önce yakıt galerisi basıncının motorun katalog değerlerinden 3 bar olduğu test edilmiştir. Motor rölantide çalışırken yakıt galerisi basıncı 3 bar iken oksijen sensörünün soketi çıkartıldığında HFK değeri 0,85'e düşmektedir. HFK değeri, yakıt galerisi basıncının arttırılmasıyla daha da düşmekte, basıncın azalmasıyla ise artmaktadır. Şekil 6.14'te yakıt galerisi basınç ayarlama düzeneği görülmektedir. Basıncın istenen değere getirilmesi için bir adet basınç ayar valfi ile valften önce yakıtın bir T bağlantı ile depoya gönderilmesini kontrol eden bir mini vana kullanılmıştır.



Şekil 6.14. Yakıt galerisi basınç ayarlama düzeneği

## 6.2. Deney Yöntemi

Deneylerde nikel yüklü ve vanadyum yüklü iki ayrı zeolit katalizörün performansları test edilmiş ve aracın kendi katalitik konvertörü ile karşılaştırılmıştır. Deneylere başlamadan önce, test edilecek zeolit katalizör, katalizör yatağına yerleştirilmiştir. Her katalizörün  $\text{NO}_x$ , HC ve CO emisyon dönüşüm verimleri motor yüksüz çalıştırılarak, farklı hava yakıt karışım oranlarında, farklı sıcaklıklarda ve farklı yüzey hızlarında test edilmiş ve grafikler halinde verilmiştir. Katalizörlerin emisyon dönüşüm verimleri, katalizör giriş ve çıkışındaki emisyon değerleri ölçülerek belirlenmiştir. Emisyon ölçümü sırasında cihazın probu ölçüm yerine takıldıktan sonra lamda değeri sabitlenene kadar beklenmiş, sabitlendikten sonra veriler kaydedilmiştir.

Katalizörler 125 ila 425 °C arasında farklı sıcaklıklarda test edilmişlerdir. Yüksek egzoz sıcaklıklarına devir artırılarak ulaşılmıştır. Katalizörün yüzey hızı, egzoz borusu üzerindeki kapama klepeleri ile katalizör yatağından geçen egzoz debisi değiştirilerek istenen değere ayarlanmıştır. Katalizörler 20000 1/h ila 100000 1/h arasında 10000 1/h aralıklarla farklı yüzey hızlarında test edilmişlerdir. Hava yakıt oranı ise, motorun oksijen sensörü sökölüp yakıt galerisinin basıncı, sisteme eklenen basınç ayar düzeneği ile değiştirilerek istenen değere ayarlanmıştır. Motor lambda değeri 0,75 ila 1,35 arasında çalıştırılarak farklı durumlarda katalizör aktivitesi test edilmiştir. Ayrıca katalizörlerin neden olduğu basınç düşmesi değişik yüzey hızlarında test edilmiştir.

### 6.3. Hesaplama Yöntemleri

Deneyler esnasında egzoz debisi, yüzey hızı, birim yüzey alan parametresi, katalizör basınç kayıpları ve katalizörlerin egzoz emisyonlarını dönüştürme verimleri hesaplanmıştır.

#### 6.3.1. Egzoz debisinin hesaplanması

Egzoz debisi, boru içerisine yerleştirilen orifis plakalar yardımıyla ölçülmüştür. Boru içerisindeki orifis plakalarda hacimsel olarak egzoz debisi 6.1'deki eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$Q = C \times A_0 \sqrt{2g \times \Delta h \left( \frac{\gamma_0}{\gamma_1} - 1 \right)} \quad (6.1)$$

Q: Hacimsel debi(m<sup>3</sup>/kg)

C: Orifis katsayısı

A<sub>0</sub>: Orifis giriş kesit alanı (m<sup>2</sup>)

g: Yerçekimi ivmesi (m/sn<sup>2</sup>) (g=9,81 m/sn<sup>2</sup>)

Δh: Basınç farkının yükseklik cinsinden karşılığı (m)

γ: özgül ağırlık (kg/m<sup>2</sup>sn<sup>2</sup>)

Orifis katsayısı (6.2)'deki eşitliğe göre hesaplanmaktadır.

$$C = \frac{m}{\sqrt{1-c_d^2} (D_0/D_1)^2} \quad (6.2)$$

m: Debi katsayısı

$c_d$ : Kesit daralma katsayısı ( $c_d=0,61$ )

$D_0$ : Orifis giriş çapı (m) ( $D_0=25\text{mm}$ )

$D_1$ : Boru iç çapı (m) ( $D_1=39\text{mm}$ )

Debi katsayısı eşitlik 6.3'teki gibi hesaplanır.

$$m = c_v \cdot c_d \quad (6.3)$$

$c_v$ : Hız katsayısı ( $c_v=0,975$ )

Egzoz gaz hacimsel debisini kütleli debiye çevirmek için egzoz gazının yoğunluğu ile çarpılması gerekmektedir. Egzoz gazının yoğunluğu  $1,4 \text{ kg/m}^3$  alınmıştır [116].

### 6.3.2. YH (Yüzey Hızı)'nin hesaplanması

$$YH = \text{Katalizör yatağından geçen egzoz debisi} / \text{Katalizör Hacmi} \quad (6.4)$$

YH: (1/h)

Katalizörden yatağından geçen egzoz debisi: (lt/h)

Katalizör hacmi: (0,25 lt)

### 6.3.3. BYAP (Birim Yüzey Alan Parametresi)'nin hesaplanması

Ni-Z ve V-Z katalizörlerinin hazırlanmasından sonra yapılan BET yüzey analizleri Ni-Z ve V-Z'nin yüzey alanlarının farklı olduğunu göstermiştir. Ni-Z'nin BET yüzey alanı  $51,04 \text{ m}^2/\text{gr}$ , V-Z'nin ki ise,  $67,17 \text{ m}^2/\text{gr}$  olarak bulunmuştur. Klinoptilolitin yoğunluğu  $2,2 \text{ gr/cm}^3$  olduğuna göre 250 ml katalizör yatağına 550 gr

Ni-Z ve V-Z yerleştirildiği bulunmuştur. BET yüzey alanları ile çarpılınca katalizör yatağına yerleştirilen Ni-Z'nin toplam yüzey alanı 28072 m<sup>2</sup>, V-Z'nin toplam yüzey alanı ise 36943 m<sup>2</sup> olarak bulunmuştur.

$$\text{BYAP} = \text{Egzoz debisi} / \text{Toplam yüzey alanı} \quad (6.5)$$

BYAP: (m/h)

Egzoz debisi: (m<sup>3</sup>/h)

Toplam yüzey alanı: (Ni-Z: 28072 m<sup>2</sup>, V-Z: 36943 m<sup>2</sup>)

### 6.3.4. Katalizörlerdeki basınç kaybının hesaplanması

Katalizörün neden olduğu basınç kaybı eşitlik 6.6'daki gibi, katalizör sonrasında ölçülen basınç değerinden, katalizör öncesinde ölçülen basınç değeri çıkartılarak hesaplanır.

$$\Delta P = P_2 - P_1 \quad (6.6)$$

$\Delta P$ : Basınç kaybı (mbar)

$P_2$ : Katalizör sonrasındaki basınç (mbar)

$P_1$ : Katalizör öncesindeki basınç (mbar)

### 6.3.5. Katalizörlerin emisyon dönüşüm verimlerinin hesaplanması

Katalizörlerin emisyon dönüşüm verimleri 6.7 nolu eşitlikteki gibi hesaplanmaktadır.

$$\eta_{\text{katalizör}} = \frac{m_{\text{giren}} - m_{\text{çıkan}}}{m_{\text{giren}}} \quad (6.7)$$

$\eta_{\text{katalizör}}$ : Katalizör emisyon dönüşüm verimi (%)

$m_{\text{giren}}$ : Katalizör öncesi egzoz emisyon konsantrasyonu (NO<sub>x</sub>, HC → ppm, CO → %)

$m_{\text{çıkan}}$ : Katalizör sonrası egzoz emisyon konsantrasyonu (NO<sub>x</sub>, HC → ppm, CO → %)

## 6.4. Regresyon Analizi

Y bağımlı ve X bağımsız değişken olmak üzere iki değişken arasındaki sebep-sonuç ilişkisini matematiksel model olarak ortaya koyan yönteme regresyon analizi adı verilir.

İki değişken arasındaki ilişki düzeyini ve yönünü belirlemeye yardım eden yönteme ise korelasyon analizi adı verilmektedir.

Regresyon analizinin uygulanması için değişkenlerin bağımlı ve bağımsız değişken olarak ayrılması ve regresyon modelinin kurulması gerekir.

**Bağımlı değişken (Dependent variable):** Değeri başka değişkenler tarafından etkilenen ve diğer değişkenlerin değeri değiştiğinde bu değişimden etkilenen değişkene bağımlı (dependent, response) değişken denir. İncelenen bir olayda etkilenen sonuç değişken bağımlı değişkendir. Bağımlı değişken genelde Y harfi ile gösterilir.

**Bağımsız değişken (Independent variable):** Değeri rasgele koşullara göre belirlenen, bağımsız olarak değişim gösteren ve başka değişkenlerin değişimi üzerine etkide bulunan değişkenlere bağımsız değişken, açıklayıcı değişken (independent, predictor variable) adı verilir. Bağımsız değişken genelde X harfi ile gösterilir.

Regresyon ve Korelasyon kavramları birbirleri içine girmiş iki kavramdır. Regresyon analizi ile korelasyon analizi birlikte ele alınırlar ve birbirlerini tamamlarlar. Verilere regresyon analizi uygulanırken korelasyon analizi de birlikte uygulanmaktadır. Fakat korelasyon analizi tek başına uygulanabilmektedir [117].

### 6.4.1. Basit doğrusal regresyon analizi

Basit doğrusal regresyonun amacı, Y ile X arasındaki bağıntıyı  $Y=a+bX$  biçiminde ifade eden modeli bulmak ve bu modelde yer alan a ve b katsayılarının önemliliğini test etmek,  $Y=a+bX$  modeline göre belirlenen Y tahmin değerlerini gözlem aralığı

içinde tahmin etmek (arakeştirim, interpolasyon) ya da gözlem aralığından bir ya da birkaç periyod önceki ve sonraki değerlerini tahmin etmek (dışsal kestirim, öteleme, extrapolasyon) için kullanılıp kullanılmayacağını belirlemektir.

Basit doğrusal regresyonda; iki değişken arasında  $Y=\alpha+\beta X$  biçiminde bir bağıntı olduğu varsayılır. Bu bağıntı n birimlik örnek verileri aracılığı ile  $Y=a+bX$  biçiminde tahmin edilir. Bu eşitliğe basit doğrusal regresyon modeli adı verilir. Bu modelde a ve b katsayıları;  $\alpha$  ve  $\beta$  parametrelerinin tahminidir. a katsayısı, sabit (intercept, constant), b katsayısı ise regresyon katsayısı, regresyon doğrusunun eğimidir. b, X' de meydana gelen bir birimlik değişimin Y' de kaç birimlik bir değişime neden olacağını belirtir.

Basit doğrusal regresyon modelinde a ve b katsayılarının tahmini EKY ( En küçük Kareler Yöntemi) ile belirlenir.

EKY' ye göre a ve b katsayıları aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$a = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \quad (6.8)$$

$$b = \frac{\sum \sum xy - (\sum x \sum y)/n}{\sum x^2 - (\sum x)^2/n} \quad (6.9)$$

n: Birim sayısı

Eğer b hesaplanmış ise a katsayısı X ve Y'nin ortalamalarından yararlanarak

$$a = \bar{Y} - b\bar{X} \quad (6.10)$$

biçiminde hesaplanır.

Belirlenen a ve b katsayıları modelde yerine konarak verilere uyan doğru denklemi  $Y=a+bX$  belirlenir.

Bir gözlemin tahmin hatası,  $e = Y - (a + bX)$  biçiminde belirlenir. Eğer model tam olarak verilere uygun ise, bu farkların tüm birimler için kareler toplamının sıfır olması beklenir. Fakat bu durum mümkün değildir. Öyleyse farkların kareleri toplamının minimum olması gerekir.

$$\sum e_i^2 = \sum (Y - (a + bX))^2 \rightarrow 0 \quad (6.11)$$

Regresyon tutarlılığı, tahminin varyansının minimum olması ile mümkündür. Tahminin varyansı ( $s^2$ ), aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$s^2 = \frac{1}{(n-2)} \left[ KT_Y - \frac{(CT_{XY})^2}{KT_X} \right] \quad (6.12)$$

$KT_Y$ : Y'nin kareler toplamı

$KT_X$ : X'in kareler toplamı

Tahminin standart hatası ise

$$s = \sqrt{s^2} \quad (6.13)$$

biçiminde hesaplanır. Verilere uyan doğrunun gerçekten tutarlı olup olmadığı regresyon analizi ile belirlenir. a ve b katsayıları, tahminin hatasını en küçük düzeyde tutacak (minimize) biçimde belirlenmelidir.

Yukarıda hesaplanan değerler aracılığı ile b' nin varyansı;

$$s_b^2 = s^2 / KT_X \quad (6.14)$$

biçiminde hesaplanır. b' nin önemliliği için ( $H_0: \beta=0$ ,  $H_1: \beta \neq 0$ ) hipotezleri,

$$t = \frac{b-0}{\sqrt{s_b^2}} \quad sd = n - 2 \quad (6.15)$$



modeli ile test edilir. sd: serbestlik derecesi

b' nin önemliliği, regresyon doğrusu eğiminin sıfırdan farklılığının testidir. b' nin sıfır olması  $Y=a+bX$  doğrusunun x eksenine paralel olmasıdır.  $b=0$  X' in Y üzerinde bir etkisinin olmadığını belirtir. b önemli ise "X' in Y üzerindeki belirleyiciliği önemlidir." yorumu yapılır.

a' nın varyansı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$S_a^2 = \left[ \frac{\sum X_i^2}{n \times K T_x} \right] S^2 \quad (6.16)$$

Sabitin (a)'nın önemliliği için, ( $H_0: \alpha=0$ ,  $H_1: \alpha \neq 0$ ) hipotezleri,

$$t = \frac{a-0}{\sqrt{S_a^2}} \quad sd = n - 2 \quad (6.17)$$

modeli ile test edilir.

a' nın önemliliği, regresyon doğrusunun merkezden geçip geçmediğinin test edilmesidir. a önemli ise X ile Y arasındaki regresyon denkleminde sabit'in mutlaka yer alması gerektiği belirtilir. Model mutlaka  $Y=a+bX$  biçiminde tahmin edilmelidir. a önemli değil ise regresyon modeline sabit değeri katmadan,  $Y=bX$  biçiminde tahmin edilmesinin sakıncalı olmayacağı anlamı çıkarılır.

Regresyon analizi, Y' nin varyansının bileşenlerine ayrılması ve bu varyans bileşenlerinin birbirlerine oranının önemliliğini belirleme işlemidir.

İki değişken arasındaki ilişkinin düzeyi Pearson korelasyon katsayısı r ile hesaplanır.

Korelasyon katsayısı r;

$$r = \frac{\sum \sum XY - (\sum X \sum Y)/n}{\sqrt{(\sum X^2 - (\sum X)^2/n)(\sum Y^2 - (\sum Y)^2/n)}} \quad (6.18)$$

Ya da Çarpımlar Toplamı ve Kareler Toplamı terimleri kullanılarak;

$$r = \frac{CT_{XY}}{\sqrt{(KT_X)(KT_Y)}} \quad (6.19)$$

şeklinde hesaplanır.

Regresyon analizi sonuçlarından yararlanılarak da korelasyon katsayısı;

$$r = \sqrt{r^2} \quad (6.20)$$

biçiminde hesaplanabilir. Burada  $r^2$ ,

$$r^2 = RKT/KTY \quad (6.21)$$

biçiminde hesaplanır.

RKT: Regresyon kareler toplamı

KTY: Y'nin kareler toplamı

Korelasyon katsayısının önemliliği, t testi ile test edilir.

$$t = \frac{a\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad sd = n - 2 \quad (6.22)$$

t test istatistiğinin önemliliği  $sd=n-2$  serbestlik dereceli t dağılımının kritik değerlerine göre ( $t_{\alpha, sd}$ ) belirlenir.  $\alpha=0.05, 0.01, 0.001$  için değerlendirme sonucu; olasılık( $P$ ) $>0.05$  ise, iki değişken arasında önemli ilişki olmadığı;  $P \leq 0.05$  ise, değişkenler arasında önemli düzeyde ilişki olduğu, biçiminde değerlendirilir [117].

### 6.4.2. Polinomial regresyon

Bağımlı ve bağımsız değişken arasındaki bağıntının belirlenmesinde bağımsız değişkenin 1., 2. vs. üslerinin modele katılması modelin belirleme gücünü artırabilir. Bu yaklaşıma polinomial regresyon adı verilir.

Polinomial regresyonda model;

$$Y=b_0+b_1X+b_2X^2+b_3X^3+\dots+b_kX^k \quad (6.23)$$

biçiminde kurulabilir.

Bu modele X'in dışında diğer değişkenlerin birinci ya da k'inci üsleri katılarak model geliştirilebilir.

SPSS'de veri setinden sadece iki değişken alınarak değişkenler arasındaki en uygun matematiksel bağıntının tipini ve matematiksel yapısını tahmin etmek için Curve Estimation seçeneğinden yararlanılmaktadır. SPSS'de Curve Estimation tahmini yapmak için Ana Regression>Curve Estimation seçeneği tıklanır. Ekranda görülen variable alanına bağımlı değişken taşınır. Models alanında istenilen modellerle ilgili seçimler yapılır. Ekranda linear(doğrusal), logaritmik, quadratic(ikinci dereceden), kübik(üçüncü dereceden), invers, sigmoidal, compound, power, vb. modeller yer almaktadır. Bu modellerden birisi seçilir. Eğer veri setinde yer alan değişkenler ikili olarak ele alınıp bağıntılar araştırılacak ise her defasında bağımlı bağımsız değişken seçimleri değiştirilerek uygulama yapılmalıdır [117].

Bu çalışmada deney sonuçlarının regresyon analizini yapmak için SPSS 15.0 paket programı kullanılmıştır. En uygun matematiksel modeli bulmak için Curve Estimation seçeneği tıklanmış ve tüm modeller seçilmiştir. Ekranda görünen model özeti ve parametre tahminleri tablosundan R<sup>2</sup> değeri en yüksek olan modelin en uygun matematiksel model olduğu belirlenmiştir.

Analiz sonuçlarının nasıl okunduğuna göstermek amacıyla Şekil 6.15'te örnek olarak Ni-Z katalizörü için HFK ile NO<sub>x</sub> dönüştürme verimi arasındaki matematiksel bağıntıyı belirlemek için yapılan regresyon analizinin model özeti ve parametre tahminleri sonuç sayfası verilmiştir. Bu tabloya bakarak, bağımlı ve bağımsız iki değişken arasında hangi matematiksel modele uyan bir bağıntı olduğu, bağımsız değişkenin bağımlı değişkene ne oranda etki ettiği ve bulunan matematiksel bağıntının istatistiki açıdan önemli olup olmadığı anlaşılmaktadır.

Değişkenler arasındaki bağıntıyı açıklayan en uygun modeli belirlemek için R<sup>2</sup> değeri en yüksek olana bakılmıştır. R<sup>2</sup> değeri 0,853 ile en yüksek quadratic(ikinci dereceden denklem) modelde çıktığı için en uygun model olduğu belirlenmiştir.

Model Summary and Parameter Estimates

Dependent Variable: NiZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Linear	,007	,099	1	14	,738	22,204	-3,654		
Logarithmic	,000	,000	1	14	,991	18,393	-,142		
Inverse	,006	,084	1	14	,776	21,774	-3,415		
Quadratic	,853	37,739	2	13	,000	-219,824	474,636	-228,610	
Cubic	,851	37,240	2	13	,000	-142,705	242,134	,000	-73,383
Compound	,005	,067	1	14	,800	19,826	,833		
Power	,000	,004	1	14	,930	16,370	,046		
S	,011	,154	1	14	,701	3,073	-,279		
Growth	,005	,067	1	14	,800	2,987	-,182		
Exponential	,005	,067	1	14	,800	19,826	-,182		
Logistic	,005	,067	1	14	,800	,050	1,200		

The independent variable is HFK.

Şekil 6.15. Model özeti ve parametre tahminleri sonuç sayfası

Şekildeki parametre tahmin bölümünde quadratic modelde, Constant değeri : -219,82, b1 değeri: 474,636, b2 değeri: -228,610 olduğu için, HFK ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında;

$$\text{Verim} = -219,824 + 474,636.HFK - 228,610.HFK^2 \quad (6.24)$$

ikinci dereceden matematiksel denkleme uyan bir bağıntı olduğu anlaşılmaktadır.

Quadratic modelin  $R^2$  değeri: 0,853 çıkmıştır. Bu değer, bulunan modelin değişkenler arasındaki bağıntıyı açıklayıcılık yüzdesinin % 85,3 olduğunu ifade etmektedir. Yani HFK  $NO_x$  dönüşüm verimine % 85,3 oranında etkilemektedir.

Yine quadratic modelin Significance (önem derecesi) değerinin 0,000 olduğu görülmektedir. Bu değer % 5 önem düzeyinden küçük olduğu için bulunan formülün istatistiki açıdan önemli olduğu anlaşılmaktadır. Yani elde edilen formül mevcut veriyi en iyi şekilde açıklayan matematiksel modeldir. Bu formülü kullanarak ölçme yapmadığımız veriler hakkında da gerçeğe en yakın tahminlerde bulunabiliriz.

## **BÖLÜM 7. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA**

Bu kısımda hazırlanan Nikel-Zeolit katalizör ve Vanadyum-Zeolit katalizörün benzinli motor emisyonlarından NO<sub>x</sub>, HC ve CO üzerindeki katalitik etkisi incelenmiş ve grafikler halinde sunulmuştur. Öncelikle Ni-Z ve V-Z katalizörlerin deney motorunun üzerinde bulunan üç yollu katalitik konvertör ile karşılaştırılmasının yapılabilmesi için TWC öncesi ve sonrasındaki emisyon değerleri ve dönüşüm verimleri verilmiştir. Daha sonra Ni-Z ve V-Z katalizörlerinin öncesi ve sonrasındaki emisyon değerleri ve dönüşüm verimleri mukayeseli olarak verilmiştir. Her bir emisyon için hava fazlalık katsayısı, sıcaklık, yüzey hızı ve birim yüzey alan parametresinin fonksiyonu olarak emisyon konsantrasyonundaki ve dönüşüm verimindeki değişim eğrileri çizilmiştir. Ayrıca zeolit katalizörlerin neden olduğu basınç düşmesinin grafiği, yüzey hızına bağlı olarak verilmiştir. Son kısımda ise, deney sonuçlarını istatistiki açıdan analiz etmek amacıyla SPSS programı kullanılarak yapılan regresyon analiz sonuçları verilmiştir.

### **7.1. TWC'nin Egzoz Emisyonları Üzerindeki Katalitik Etkisi**

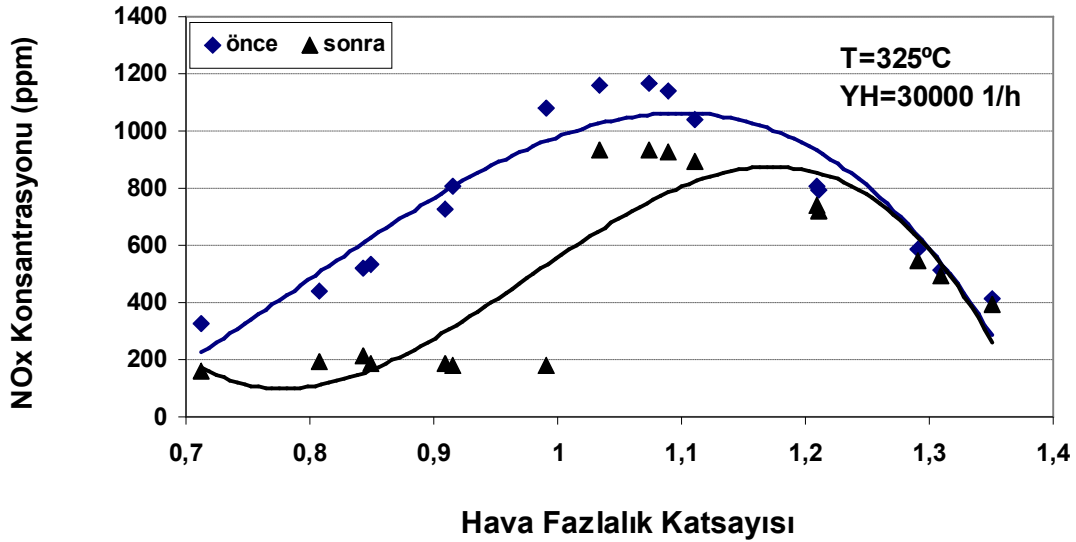
TWC'nin benzinli motorlardaki başlıca zararlı emisyonlardan NO<sub>x</sub>, HC ve CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi incelenmiştir.

#### **7.1.1. TWC'nin NO<sub>x</sub> emisyonları üzerindeki katalitik etkisi**

TWC'nin benzinli motor egzoz emisyonlarından NO<sub>x</sub> üzerindeki katalitik etkisi, hava fazlalık katsayısı ve sıcaklığa bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyon konsantrasyonları ile dönüşüm verimi grafikleri çizilerek incelenmiştir.

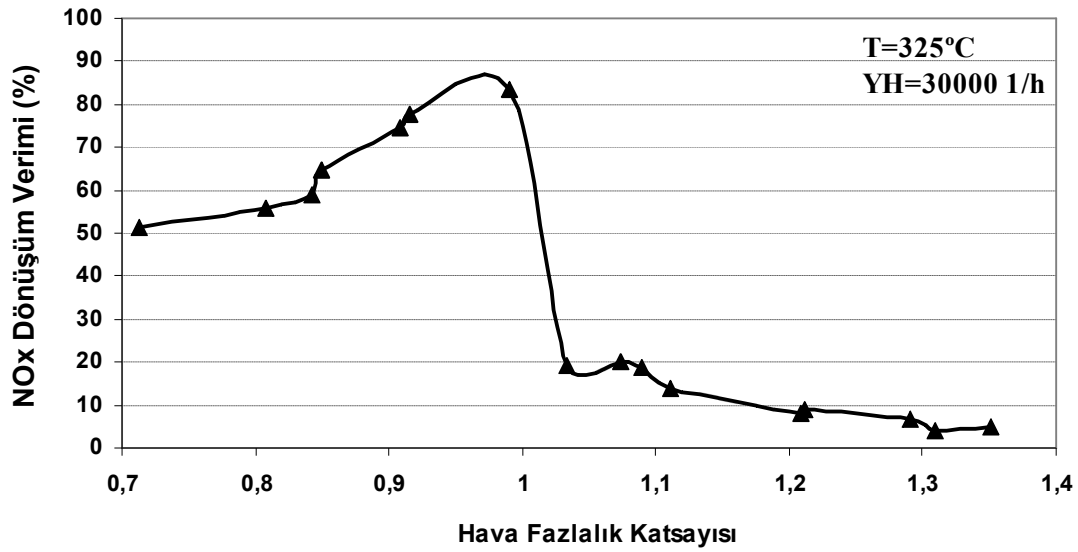
### 7.1.1.1. HFK'ya göre NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim

Egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabit tutulup, HFK 0,7 ila 1,4 arasında değiştirilerek TWC öncesi ve sonrasında ölçülen NO<sub>x</sub> emisyon değerlerinin grafiği Şekil 7.1'de verilmiştir.



Şekil 7.1. HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim

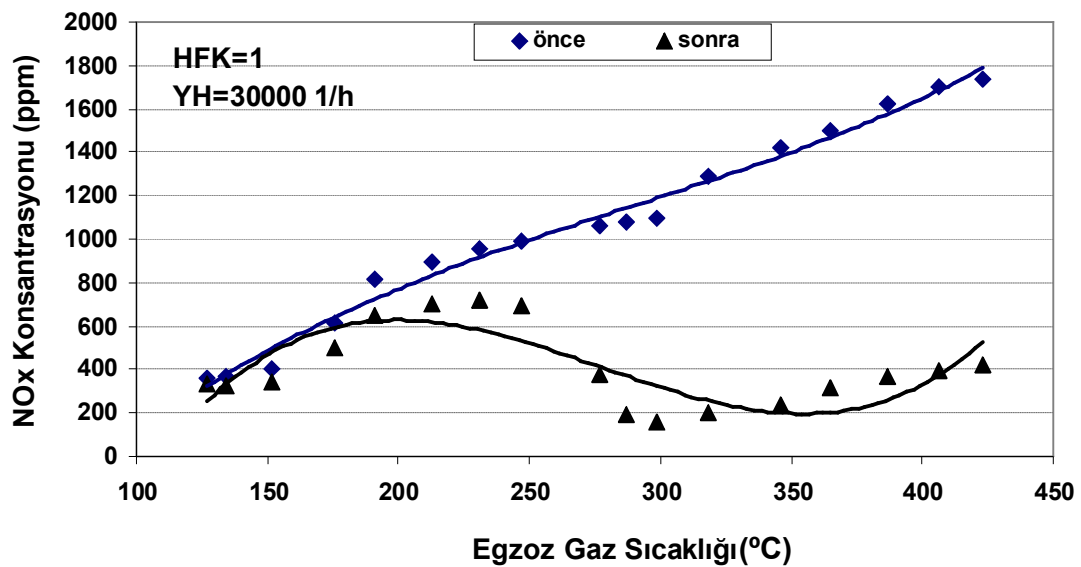
Şekil 7.2'de ise, egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabitken HFK değişimine göre TWC'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi görülmektedir. HFK 0,9 ila 1 arasında iken dönüşüm verimi % 80'nin üzerindedir. HFK 0,991 iken dönüşüm verimi % 84'e kadar çıkmaktadır. Fakat karışım fakirleşip egzoz gazındaki oksijen miktarı arttıkça verim hızla düşmekte ve HFK 1,034 iken % 19' kadar düşmektedir. Bu durum TWC'nin en büyük problemidir. Bunun sebebi, karışım fakirleşince egzoz gazında artan oksijen miktarının NO<sub>x</sub>'in indirgenmesinde kullanılan hidrokarbon emisyonlarıyla oksitlenip indirgen maddeyi azaltmasıdır. Karışım oranı zengine kaydıkça da verim düşmekte ancak fakir karışımındaki gibi şiddetli olmamaktadır.



Şekil 7.2. HFK'ya göre TWC'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim

#### 7.1.1.2. Sıcaklığa göre NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim

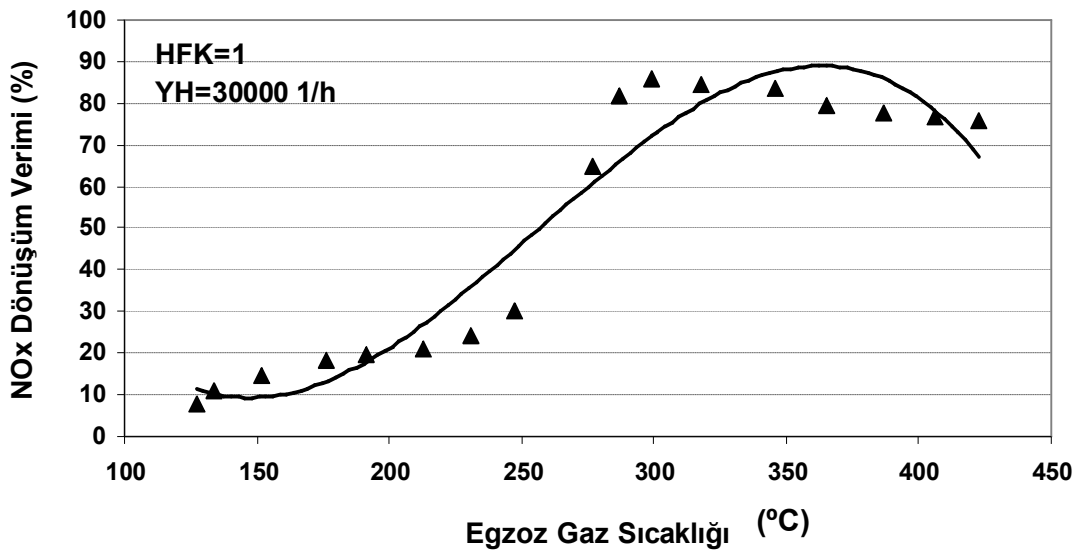
TWC'nin sıcaklık fonksiyonu olarak NO<sub>x</sub> emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125°C ila 425°C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.3'te egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.3. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim



Şekil 7.4'te ise egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimindeki değişim eğrisi görülmektedir. Grafikten düşük sıcaklıklarda TWC'nin katalitik aktivitesinin çok düşük olduğu görülmektedir. Egzoz gaz sıcaklığı  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında iken verim % 10'nun altına düşmektedir.  $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde verim hızla artmakta ve maksimum dönüşüm verimine  $299\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 86 olarak ulaşılmaktadır. Sıcaklık artışı devam ettikçe verimin hafifçe düşmeye başladığı görülmektedir. Sıcaklık  $423\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye çıktığında verimin % 75'e düştüğü görülmektedir. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıklarda  $\text{NO}_x$  konsantrasyonunun artması ve buna mukabil indirgen madde olarak kullanılan HC'nun azalması gösterilebilir. Sonuçlar maksimum dönüşüm veriminin yarısına ulaşılan sıcaklık noktasının (light-off temperature)  $260\text{ }^\circ\text{C}$  olduğunu göstermektedir.



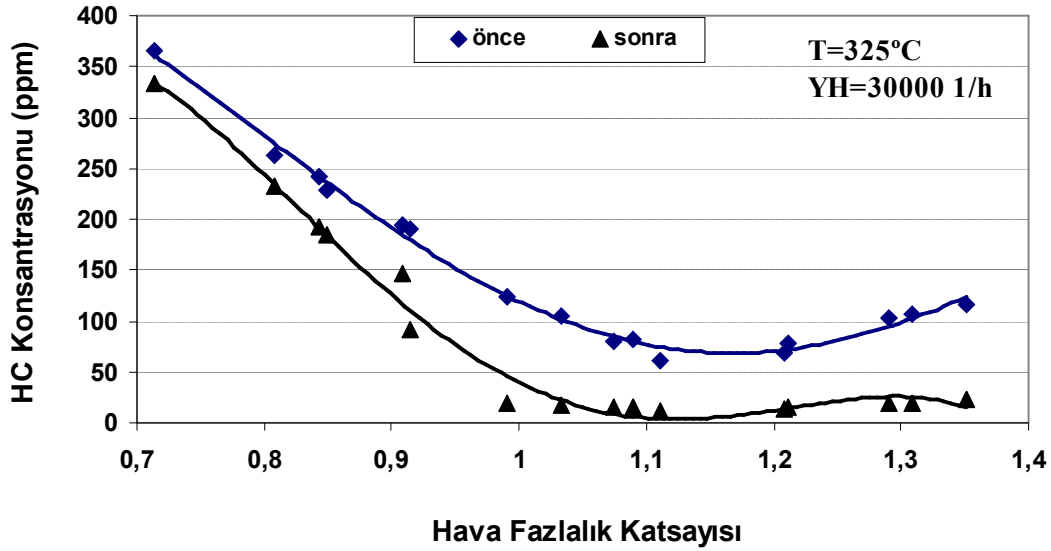
Şekil 7.4. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimindeki değişim

### 7.1.2. TWC'nin HC emisyonları üzerindeki katalitik etkisi

TWC'nin benzinli motor egzoz emisyonlarından HC üzerindeki katalitik etkisini görmek için, hava fazlalık katsayısı ve sıcaklığa bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrası HC emisyon konsantrasyonları ile dönüşüm verimi grafikleri çizilmiştir.

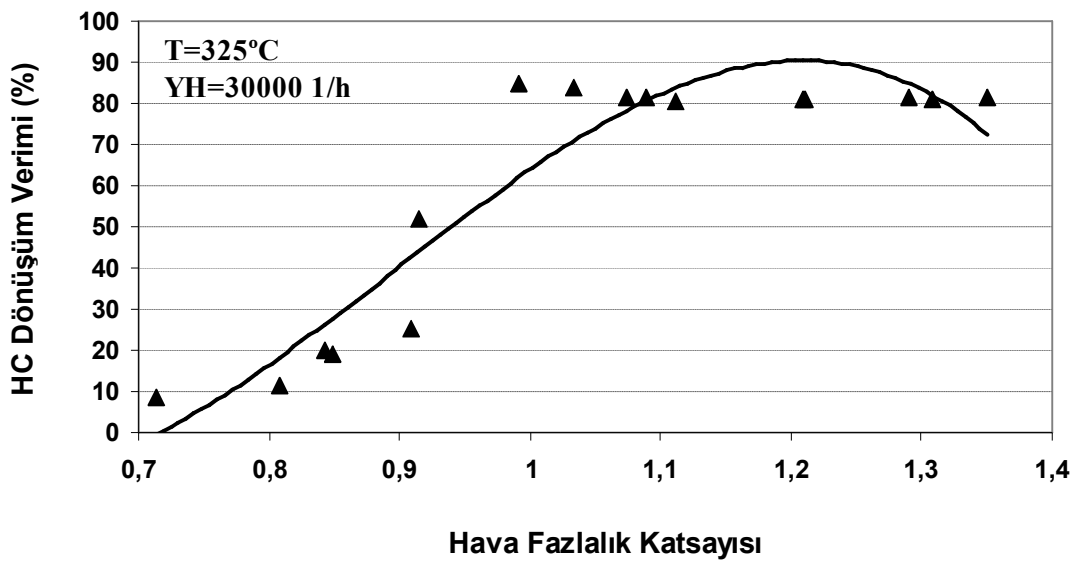
### 7.1.2.1. HFK'ya göre HC emisyonlarındaki değişim

Egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h' de sabitken TWC öncesi ve sonrasındaki HC emisyon değerleri HFK'nın fonksiyonu olarak Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.5. HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki HC konsantrasyonundaki değişim

Şekil 7.6'da ise, egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h' de sabitken HFK değişimine göre TWC'nin HC dönüşüm verimi görülmektedir.

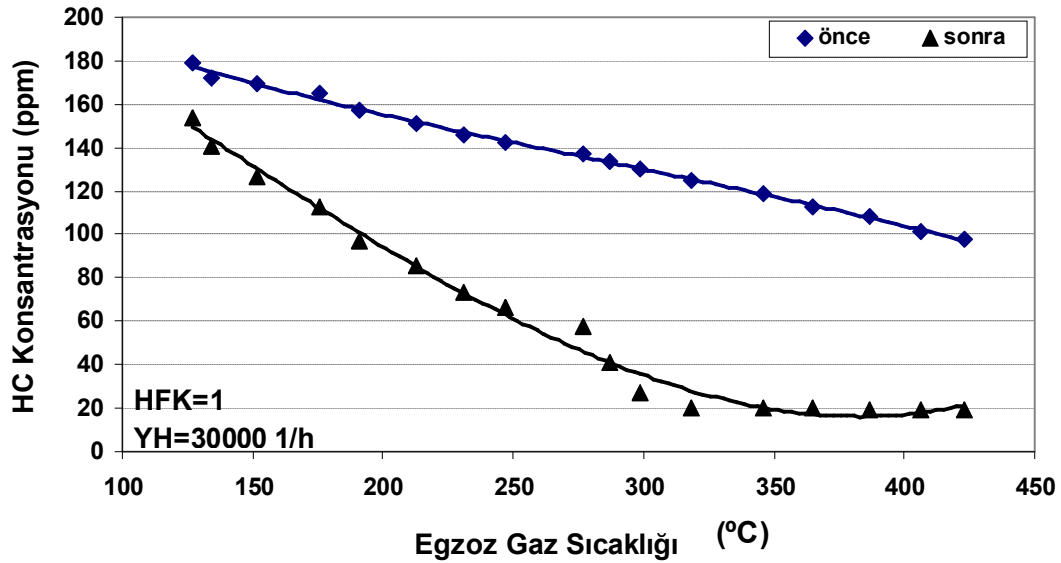


Şekil 7.6. HFK'ya göre TWC'nin HC dönüşüm verimi eğrisi

Sonuçlardan HFK 1'in altında iken HC dönüşüm veriminin düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni zengin karışım bölgesinde egzoz gazı içerisindeki oksijen miktarı az olduğundan HC'ların TWC üzerinde oksitlenmelerinin yetersiz olmasıdır. HFK 1 civarında iken HC dönüşüm verimi maksimum seviyeye ulaşmaktadır. HFK 0,991 iken dönüşüm verimi % 85 civarındadır. Fakir karışım bölgesinde ise,  $\text{NO}_x$  emisyonlarının aksine olarak TWC'nin HC dönüşüm verimi azalmadan yüksek kalmaya devam etmektedir.

### 7.1.2.2. Sıcaklığa göre HC emisyonlarındaki değişim

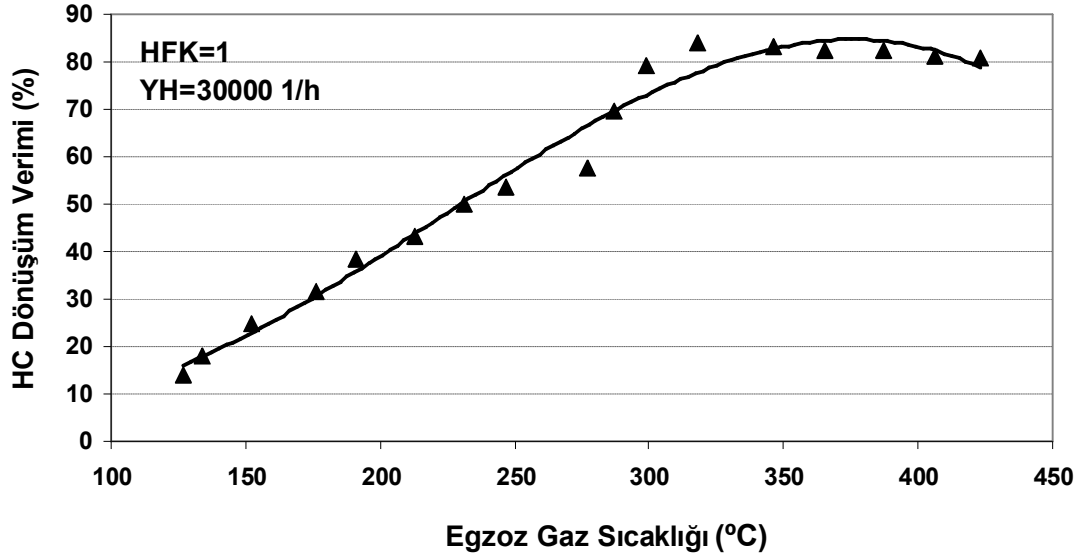
TWC'nin sıcaklık fonksiyonu olarak HC emisyonları üzerindeki katalitik etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125 °C ila 425 °C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.7'de egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.7. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki HC konsantrasyonundaki değişim

Şekil 7.8'de ise egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin HC dönüşüm verimi eğrisi görülmektedir. Grafikten düşük sıcaklıklarda TWC'nin katalitik aktivitesinin düşük olduğu görülmektedir.  $\text{NO}_x$  emisyonlarında olduğu gibi sıcaklık 200 °C'nin üzerine çıkınca verim hızla artmakta ve maksimum HC dönüşüm verimine 318 °C'de % 84 olarak ulaşılmaktadır. Verim, daha yüksek sıcaklıklarda da çok az bir düşüşle

maksimum seviye civarında kalmaktadır. Maksimum dönüşüm veriminin yarısına ulaşılan sıcaklık noktasının (light-off temperature) 210 °C olduğu görülmektedir.



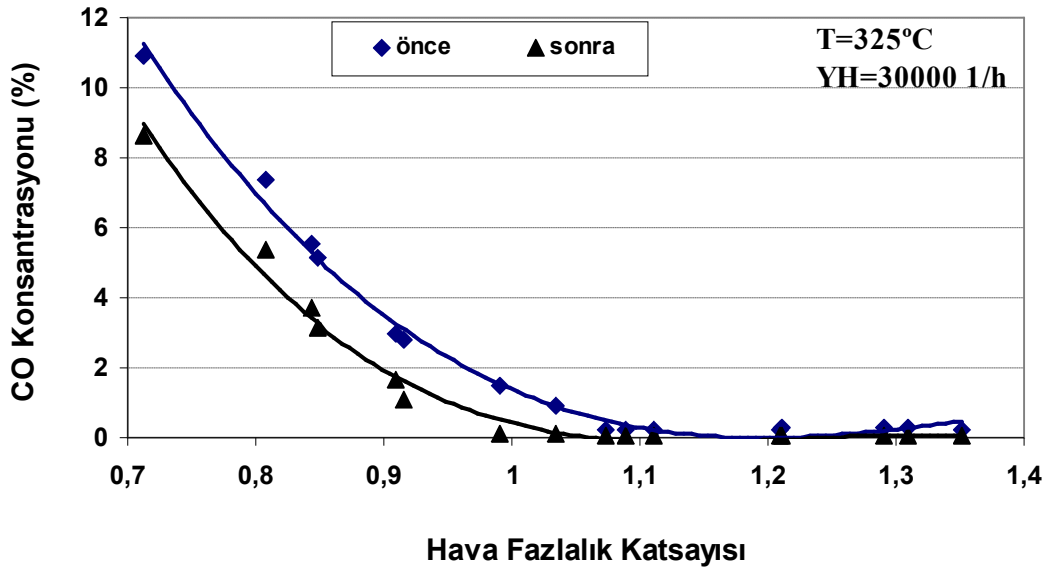
Şekil 7.8. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin HC dönüşüm verimindeki değişim

### 7.1.3. TWC'nin CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi

TWC'nin benzinli motor egzoz emisyonlarından CO üzerindeki katalitik etkisi, hava fazlalık katsayısı ve sıcaklığa bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrası CO emisyon konsantrasyonları ile dönüşüm verimi grafikleri çizilerek incelenmiştir.

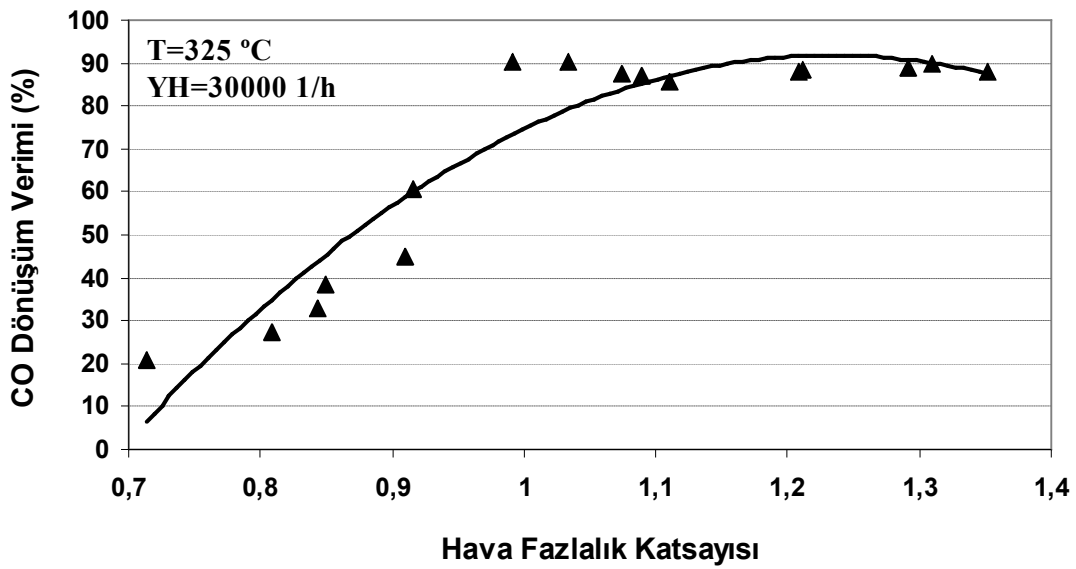
#### 7.1.3.1. HFK'ya göre CO emisyonlarındaki değişim

TWC öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerleri egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h' de sabit tutularak, HFK'nın fonksiyonu olarak Şekil 7.9'da verilmiştir.



Şekil 7.9. HFK'ya göre TWC öncesi ve sonrasındaki CO konsantrasyonundaki değişim

Şekil 7.10'da ise, egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabitken HFK değişimine göre TWC'nin CO dönüşüm verim eğrisi görülmektedir.



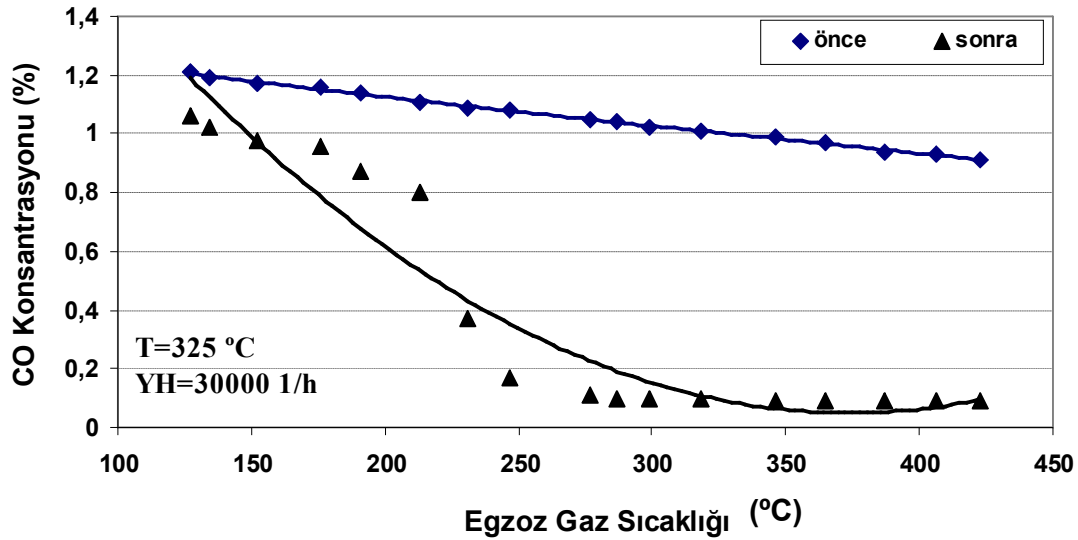
Şekil 7.10. HFK'ya göre TWC'nin CO dönüşüm verimi eğrisi

Grafikten HC emisyonlarında olduğu gibi HFK 1'in altında iken TWC'nin CO dönüşüm veriminin düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, yine HC emisyonlarında olduğu gibi zengin karışım bölgesinde egzoz gazı içerisindeki

oksijen miktarının az olması ve CO'lerin TWC üzerinde oksitlenmelerinin yetersiz olmasıdır. HFK 1 civarında iken CO dönüşüm verimi %90'lara çıkmakta ve lamda değeri arttıkça verim azalmadan yüksek kalmaya devam etmektedir.

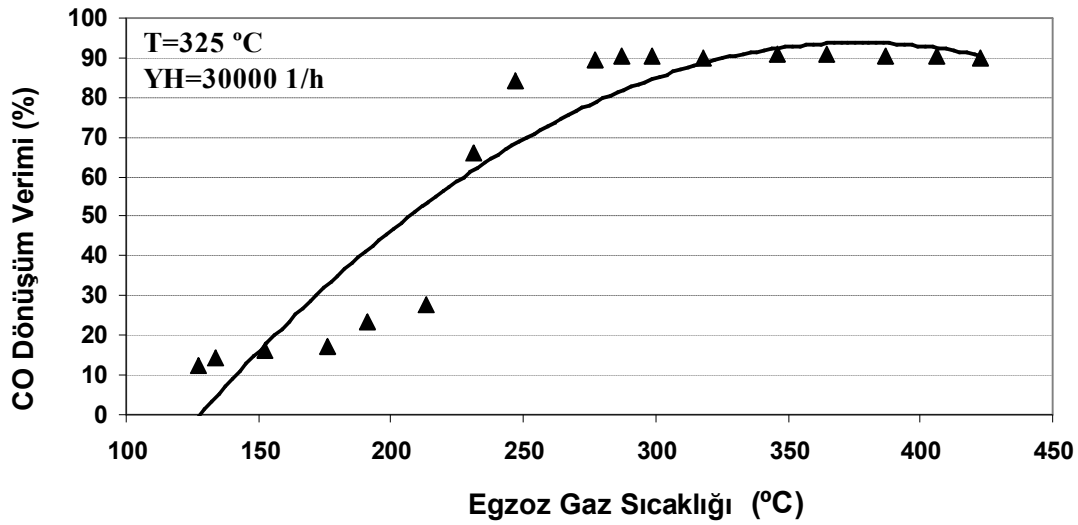
### 7.1.3.2. Sıcaklığa göre CO emisyonlarındaki değişim

TWC'nin sıcaklığa bağlı olarak CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125 °C ila 425 °C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.11'de egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.11. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC öncesi ve sonrasındaki CO konsantrasyonundaki değişim

Şekil 7.12'de ise egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin CO dönüşüm verimi eğrisi görülmektedir. Grafikten düşük sıcaklıklarda TWC'nin katalitik aktivitesinin düşük olduğu görülmektedir. Yine 200 °C'nin üzerinde verim hızla artmakta ve maksimum CO dönüşüm verimine 287 °C'de % 90 olarak ulaşılmaktadır. Verim daha yüksek sıcaklıklarda da düşmeden maksimum seviye civarında kalmaktadır. Maksimum dönüşüm veriminin yarısına ulaşılan sıcaklık noktasının (light-off temperature) 220 °C olduğu görülmektedir.



Şekil 7.12. Egzoz gaz sıcaklığına göre TWC'nin CO dönüşüm verimindeki değişim

## 7.2. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin Egzoz Emisyonları Üzerindeki Katalitik Etkisi

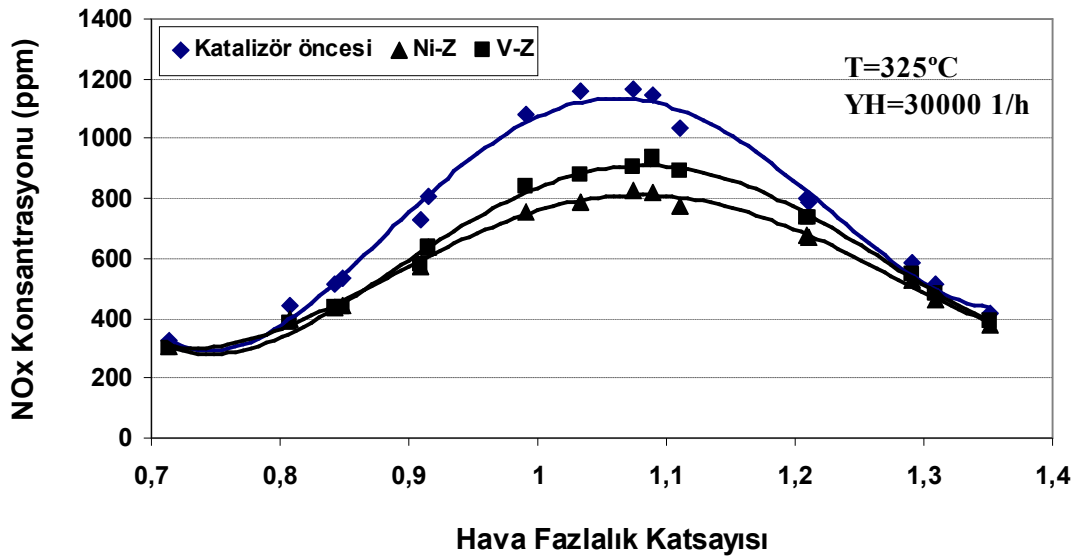
Ni-Z ve V-Z katalizörlerin benzinli motorlardaki başlıca zararlı emisyonlardan  $\text{NO}_x$ , HC ve CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi incelenmiştir.

### 7.2.1. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin $\text{NO}_x$ emisyonları üzerindeki katalitik etkisi

Ni-Z ve V-Z katalizörlerin benzinli motor egzoz emisyonlarından  $\text{NO}_x$  üzerindeki katalitik etkisi, hava fazlalık katsayısına, sıcaklığa, yüzey hızına ve birim yüzey alan parametresine bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrasındaki  $\text{NO}_x$  emisyon değerleri ile dönüşüm verimi grafikleri çizilerek incelenmiştir.

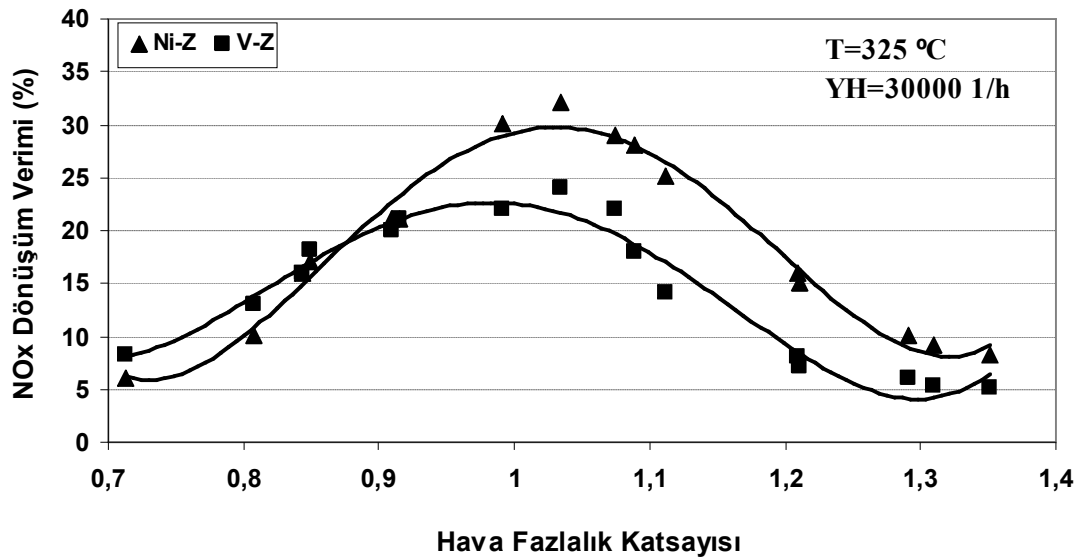
#### 7.2.1.1. HFK'ya göre $\text{NO}_x$ emisyonlarındaki değişim

Egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h' de sabit tutulup, HFK 0,7 ila 1,4 arasında değiştirilerek Ni-Z ve V-Z katalizörlerin öncesi ve sonrasında ölçülen  $\text{NO}_x$  emisyon değerleri Şekil 7.13'te verilmiştir.



Şekil 7.13. HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> konsantrasyonundaki değişim

Şekil 7.14'te ise, egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabitken HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimleri görülmektedir.



Şekil 7.14. HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimlerindeki değişim

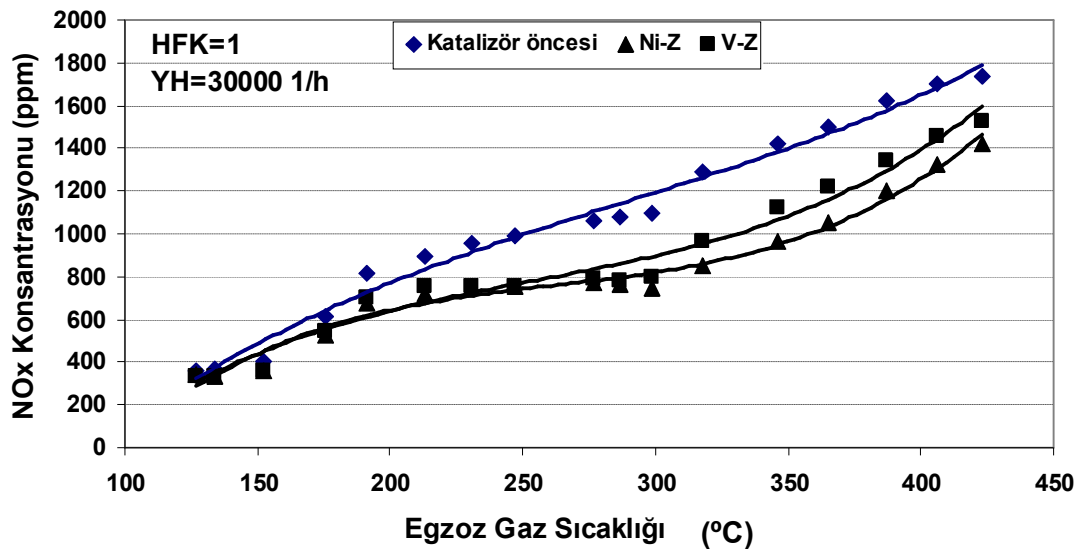
Grafikten de anlaşılacağı gibi her iki katalizör için de zengin karışım bölgesinde katalitik aktivite oldukça düşüktür. HFK 1 ile 1,1 arasında iken dönüşüm verimi maksimum seviyeye ulaşmıştır. HFK 1,034 iken dönüşüm verimi Ni-Z için % 32, V-Z için ise % 24'tür. Dönüşüm verimlerinin tepe noktaları her iki katalizör için de TWC'den çok düşük olmasına karşın TWC'nin aksine fakir karışım bölgesinde de



aktiviteleri devam etmektedir. Fakir bölgede zeolit katalizörlerde verimdeki düşüşün TWC'ye kıyasla daha az olmasının sebebi, zeolit katalizörlerin oksijen fazlalığında  $\text{NO}_x$ 'i hidrokarbonla seçici olarak indirgemesinden kaynaklanmaktadır. Yani zeolit üzerine adsorplanan  $\text{NO}_x$ 'ler oksijen yerine hidrokarbonlarla tepkimeye girmektedirler. V-Z katalizörünün Ni-Z katalizörüne kıyasla daha düşük bir dönüşüm verimine sahip olduğu görülmektedir. Çünkü V-Z katalizöründeki vanadyum miktarı (% 0,2), Ni-Z katalizöründeki nikel miktarına (% 0,5) göre daha düşüktür. Ni-Z ve V-Z'nin maksimum  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimlerinin TWC'ye göre düşük olmasının sebebi olarak ise, kullanılan klinoptilolit türü doğal zeolitin gözeneklerinin ve kanal yapılarının sentetik zeolite ve TWC'nin wash-coat'ına kıyasla çok düzenli olmaması gösterilebilir. Bir de aktif madde olarak kullanılan nikel ve vanadyumun TWC'de  $\text{NO}_x$  indirgenmesinde kullanılan rodyuma nispetle daha az aktif olmasının verimin düşüklüğünde rol oynadığı düşünülmektedir.

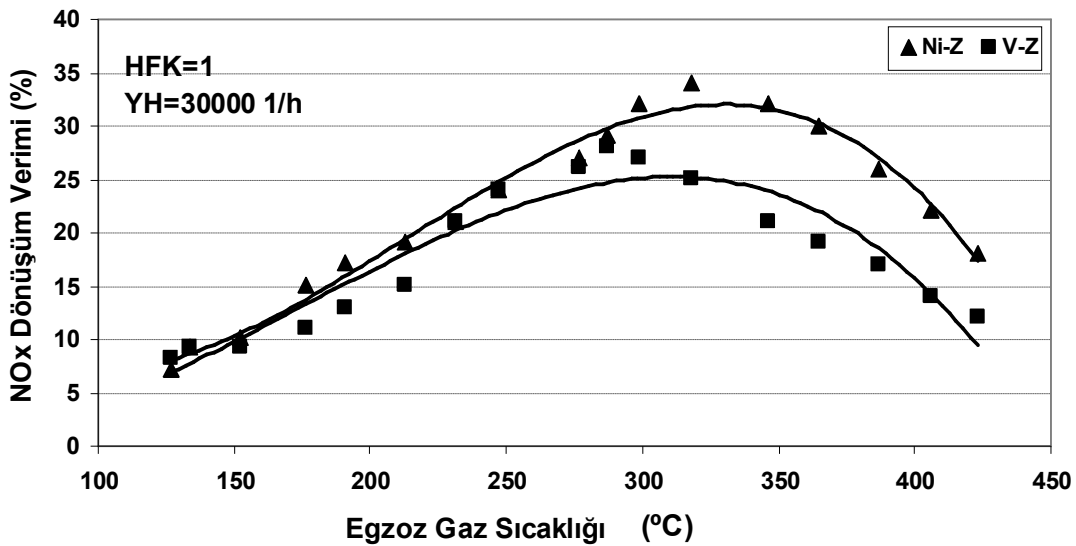
#### 7.2.1.2. Sıcaklığa göre $\text{NO}_x$ emisyonlarındaki değişim

Ni-Z ve V-Z'nin sıcaklık fonksiyonu olarak  $\text{NO}_x$  emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125 °C ila 425 °C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.15'te egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki  $\text{NO}_x$  emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.15. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki  $\text{NO}_x$  emisyonlarındaki değişim

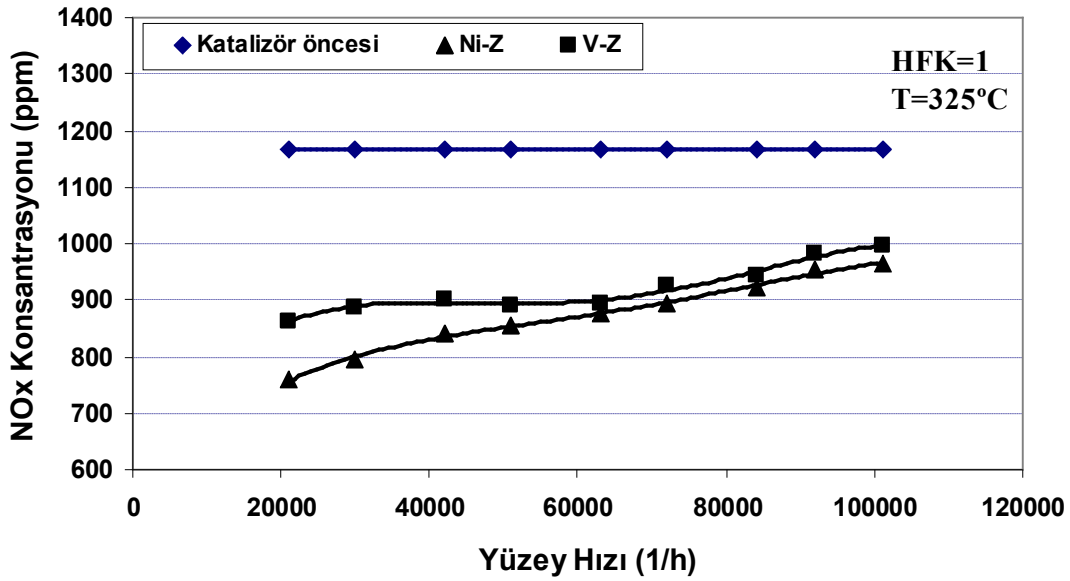
Şekil 7.16’da ise egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z’nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Katalizörlerin aktif hale gelmesi için belirli bir sıcaklık değerine ulaşılması gerektiği için her iki katalizörün de düşük sıcaklıklarda katalitik aktivitesinin çok düşük olduğu görülmektedir. Her iki katalizör için de 200 °C’nin üzerinde verim artmaktadır. Maksimum dönüşüm verimine Ni-Z ile 318 °C’de % 34, V-Z ile ise 287 °C’de % 28 olarak ulaşılmaktadır. V-Z’nin Ni-Z katalizöre kıyasla daha düşük sıcaklıklarda maksimum dönüşüm verimine ulaştığı görülmektedir. Tepe noktalardan sonra sıcaklık yükselmeye devam ettikçe NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi her iki katalizör için de azalmaktadır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda egzoz gazı içerisindeki NO<sub>x</sub> konsantrasyonu artmakta ve indirgen madde olarak kullanılan HC ve CO emisyonları azalmaktadır.



Şekil 7.16. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z’nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimleri

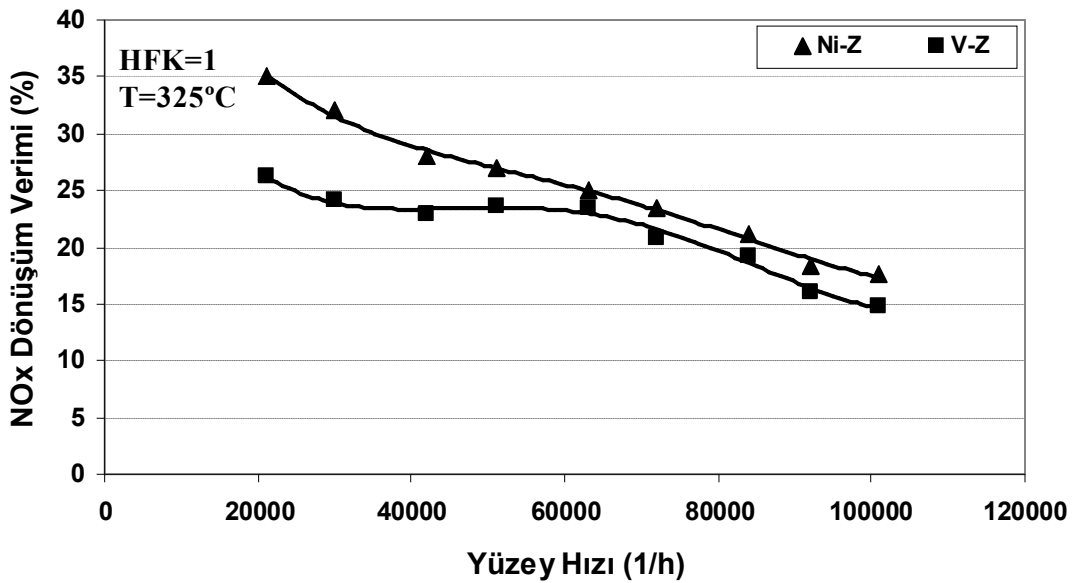
### 7.2.1.3. Yüzey hızına göre NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim

Ni-Z ve V-Z’nin yüzey hızının fonksiyonu olarak NO<sub>x</sub> emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1’de, sıcaklık 325 °C’de sabit tutularak yüzey hızı 20000 1/h ila 100000 1/h arasında değiştirilmiştir. YH değişimleri egzoz borusu üzerindeki klepeler yardımıyla zeolit katalizör yatağı üzerinden geçen egzoz debisi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Şekil 7.17’de yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.17. Yüze hıza göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim

Şekil 7.18’de ise yüze hıza göre Ni-Z ve V-Z’nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim görölmektedir. Grafikten Ni-Z ve V-Z ’nin dönüşüm veriminin yüze hızından fazlasıyla etkilendiği görölmektedir. Yüze hızı 21000 1/h’den 101000 1/h’ye yükseldiğinde Ni-Z’nin dönüşüm verimi % 35’ten % 17’ye, V-Z’nin dönüşüm verimi de % 27’den % 15’e düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni yüksek yüze hızlarında egzoz gazlarının zeolit katalizörlere temas süresinin ve dolayısıyla da reaksiyon süresinin azalmasıdır.



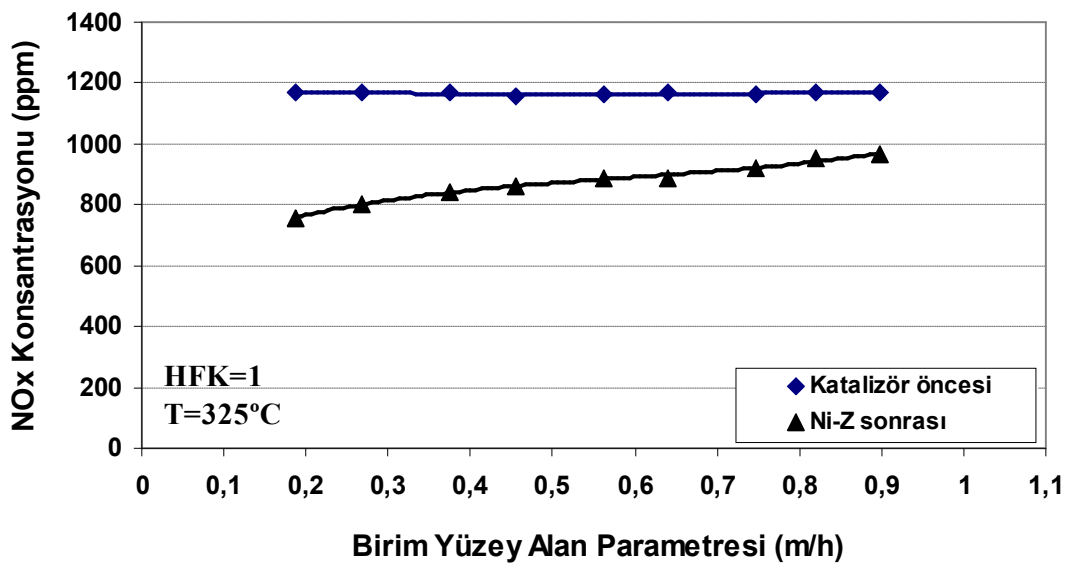
Şekil 7.18. Yüze hıza göre Ni-Z ve V-Z’nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim

#### 7.2.1.4. BYAP'ne göre NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim

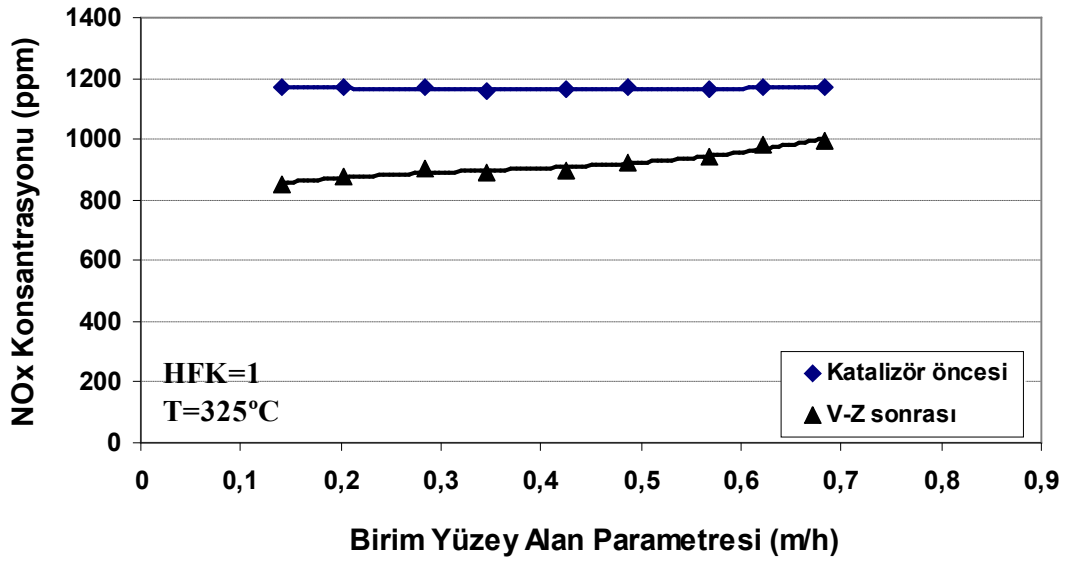
Ni-Z ve V-Z katalizörlerinin hazırlanmasından sonra yapılan BET yüzey analizleri Ni-Z ve V-Z'nin yüzey alanlarının farklı olduğunu göstermiştir. Katalizör yatağındaki Ni-Z'nin toplam yüzey alanı 28072 m<sup>2</sup>, V-Z'nin toplam yüzey alanı ise 36943 m<sup>2</sup> olarak bulunmuştur. Hacimsel egzoz debisinin toplam yüzey alanlarına bölünmesi ile bulunan BYAP'a göre katalizörün aktiviteleri test edilmiştir.

Ni-Z ve V-Z'nin BYAP'nin fonksiyonu olarak NO<sub>x</sub> emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1'de, sıcaklık 325 °C'de sabit tutularak BYAP değeri, Ni-Z için 0,187 ile 0,899 arasında, V-Z için ise 0,142 ile 0,683 arasında değiştirilmiştir. BYAP değişimleri egzoz borusu üzerindeki klepeler yardımıyla zeolit katalizör yatağı üzerinden geçen egzoz debisi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Şekil 7.19'da BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim eğrileri, Şekil 7.20'de ise V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.

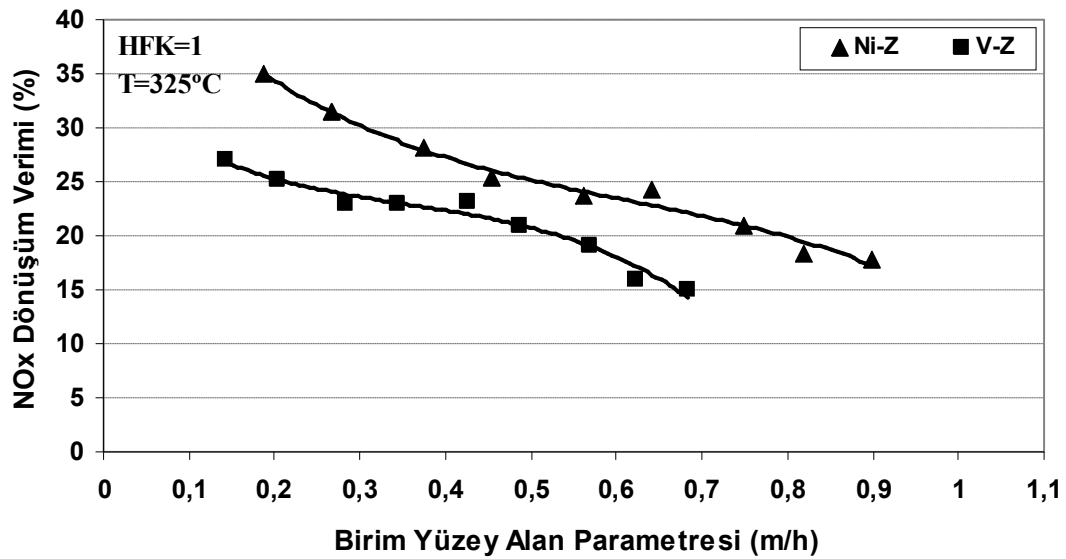
Şekil 7.21'de ise BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Deney sonuçları yüzey hızında olduğu gibi BYAP değeri artınca Ni-Z ve V-Z'nin dönüşüm verimlerinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 7.19. BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> dönüşüm verimindeki değişim



Şekil 7.20. BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişim



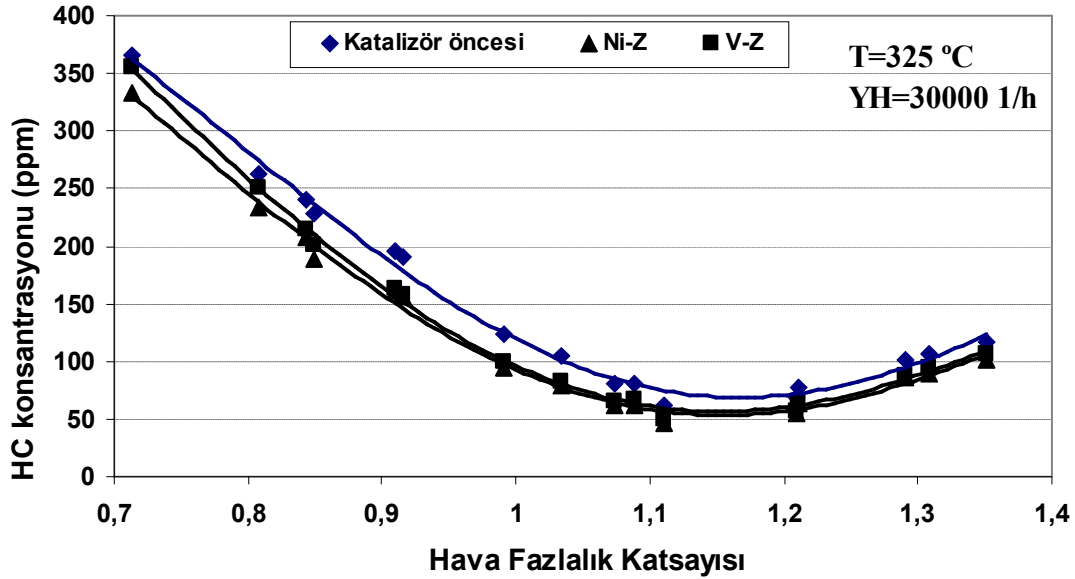
Şekil 7.21. BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin NO<sub>x</sub> dönüşüm verimleri

### 7.2.2. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin HC emisyonları üzerindeki katalitik etkisi

Ni-Z ve V-Z katalizörlerin benzinli motor egzoz emisyonlarından HC üzerindeki katalitik etkisi, hava fazlalık katsayısına, sıcaklığa, yüzey hızına ve birim yüzey alan parametresine bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrasındaki HC emisyon değerleri ile dönüşüm verimi grafikleri çizilerek incelenmiştir.

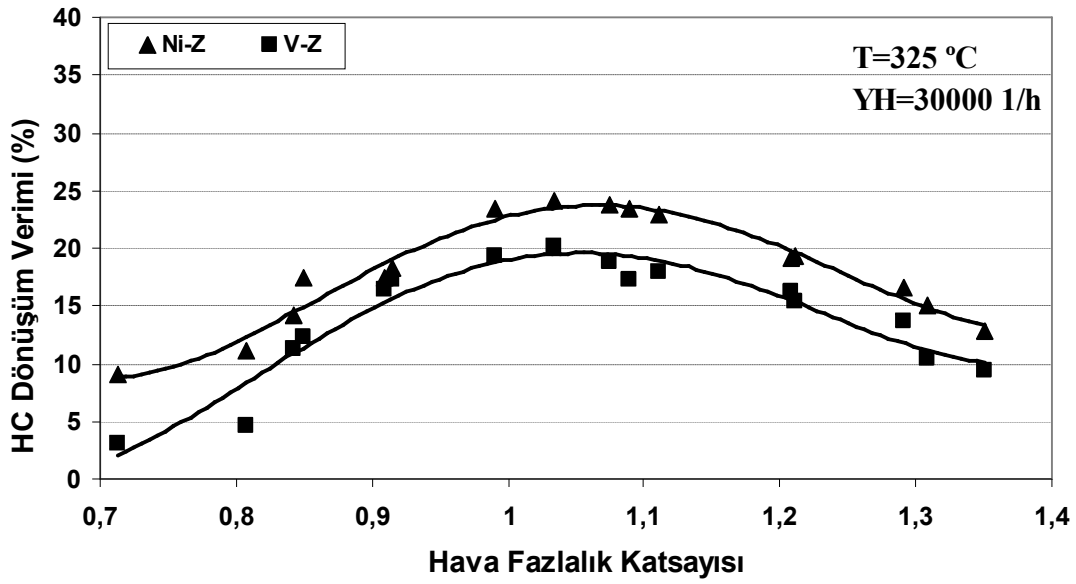
### 7.2.2.1. HFK'ya göre HC emisyonlarındaki değişim

Egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabit tutulup, HFK 0,7 ila 1,4 arasında değiştirilerek Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasında ölçülen HC emisyon değerleri Şekil 7.22'de verilmiştir.



Şekil 7.22. HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasında ölçülen HC emisyon değerleri

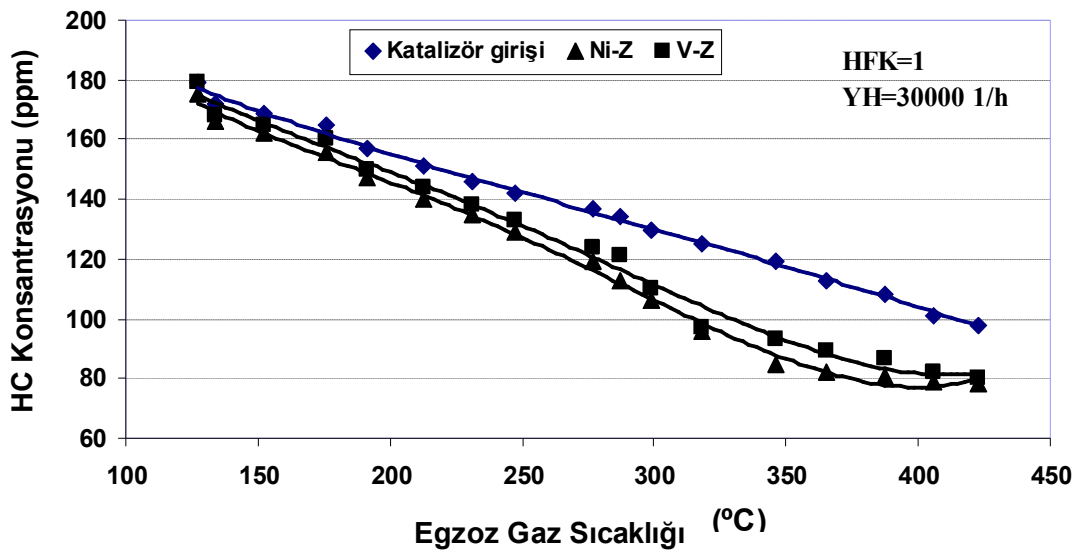
Şekil 7.23'te ise, HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri görülmektedir. Grafikten de anlaşılacağı gibi HFK 1 ila 1,1 arasında iken her iki katalizör için de HC dönüşüm verimi maksimum seviyeye ulaşmaktadır. HFK 1,034 iken dönüşüm verimi Ni-Z için % 24, V-Z için ise % 20'dir. Maksimum dönüşüm verimlerinin her iki zeolit katalizör içinde TWC'ye kıyasla düşük olduğu görülmektedir. Düşük lamda değerlerinde, egzoz gazı içerisinde HC'nu oksitleyecek oksijen konsantrasyonu yetersiz olduğundan, her iki zeolit katalizör de TWC'ye benzer bir şekilde düşük HC dönüşüm verimine sahiptir. HFK değeri 1,1'in üzerine çıkınca TWC'den farklı olarak verim her iki zeolit katalizörde de azalmaktadır. Çünkü zeolit katalizörler oksitlenme katalizörlerinden ziyade indirgeme katalizörü olarak çalışmaktadır. HC'nun azaltılması NO<sub>x</sub> indirgenmesinde indirgen madde olarak kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla HFK 1,1'in üzerinde iken NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi azaldığından HC dönüşüm verimi de azalmaktadır.



Şekil 7.23. HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri

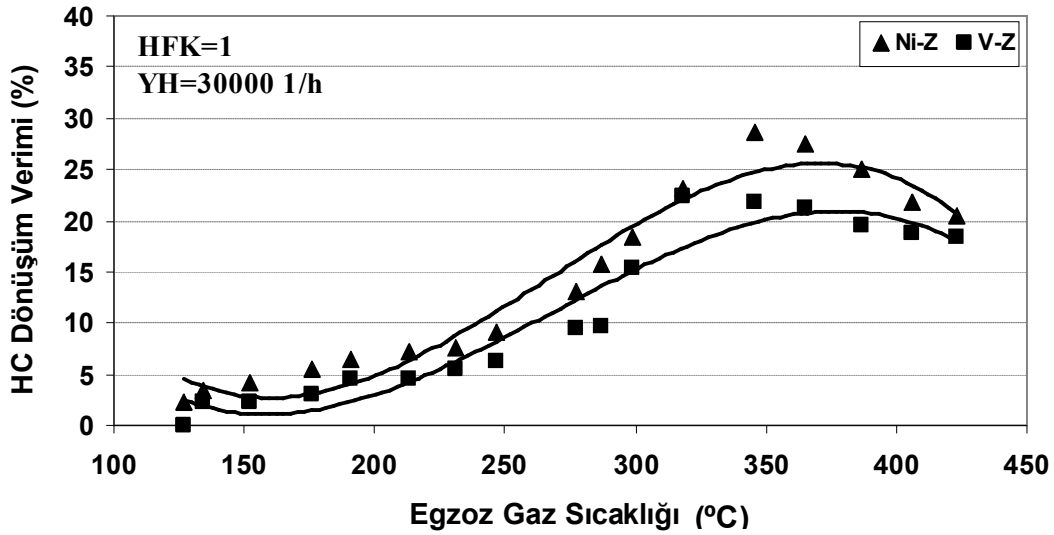
#### 7.2.2.2. Sıcaklığa göre HC emisyonlarındaki değişim

Ni-Z ve V-Z'nin sıcaklığa bağlı olarak HC emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125 °C ila 425 °C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.24'te egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.24. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim

Şekil 7.25'te ise egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Deney sonuçları her iki katalizörün de düşük sıcaklıklarda katalitik aktivitesinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artmasıyla birlikte HC dönüşüm verimi de artmaktadır. Maksimum dönüşüm verimine Ni-Z ile 346 °C'de % 28, V-Z ile ise 318 °C'de % 22 olarak ulaşılmaktadır. V-Z katalizörü ile maksimum HC dönüşüm verimine Ni-Z'ye kıyasla yine daha düşük sıcaklıklarda ulaşılmaktadır. NO<sub>x</sub> emisyonlarına kıyasla her iki zeolit katalizör de, maksimum HC verimine daha yüksek sıcaklıklarda ulaşmıştır. Tepe noktalardan sonra sıcaklık yükselmeye devam ettikçe her iki katalizörün HC dönüşüm veriminde hafif bir azalma gözlenmiştir.

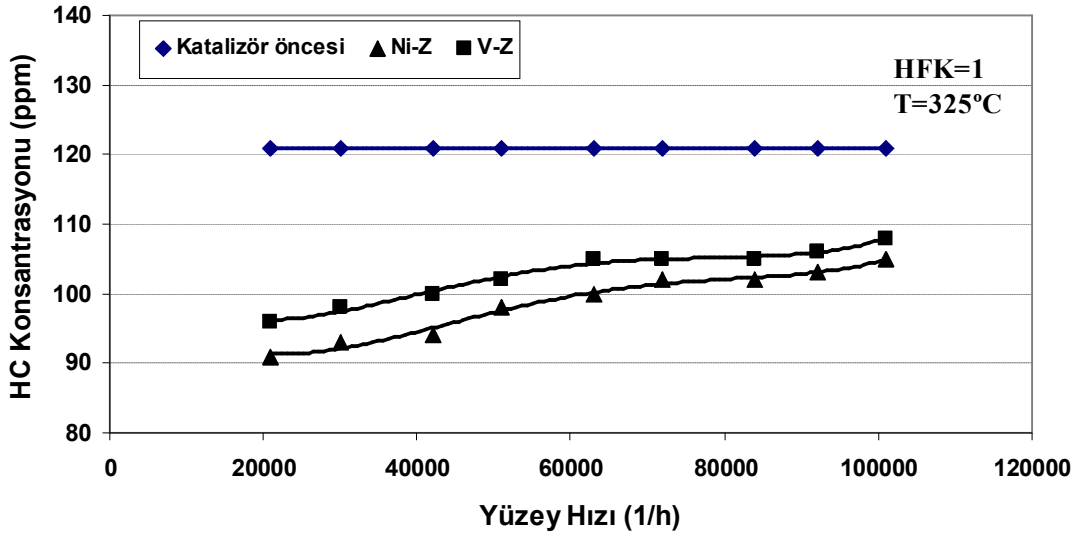


Şekil 7.25. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimindeki değişim

### 7.2.2.3. Yüzey hızına göre HC emisyonlarındaki değişim

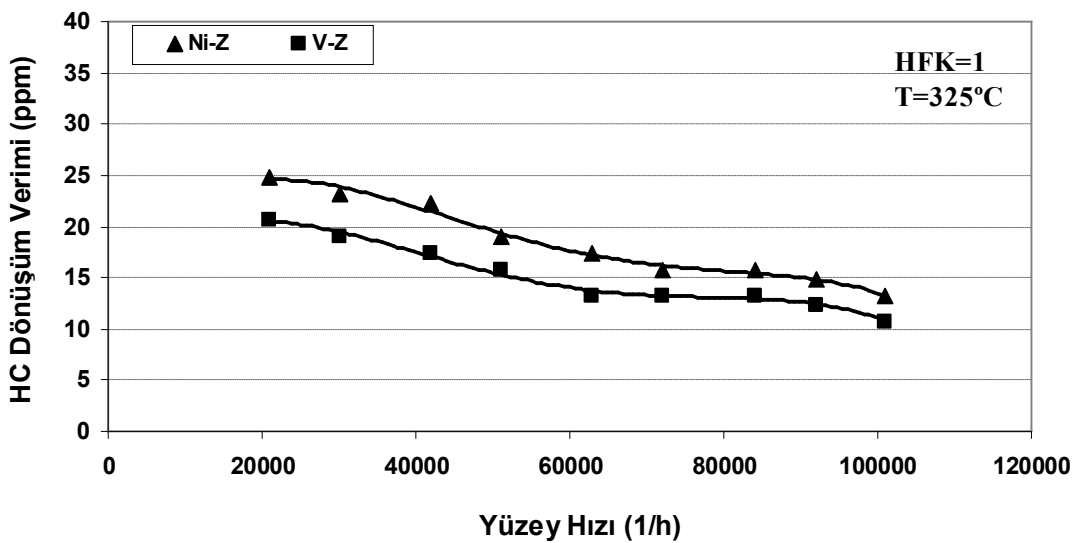
Ni-Z ve V-Z'nin yüzey hızının fonksiyonu olarak HC emisyonları üzerindeki etkisi, HFK 1'de, sıcaklık 325 °C'de sabit tutulup yüzey hızı 20000 1/h ila 100000 1/h arasında değiştirilerek incelenmiştir. YH değişimleri egzoz borusu üzerindeki klepeler yardımıyla zeolit katalizör yatağı üzerinden geçen egzoz debisi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Şekil 7.26'da yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.





Şekil 7.26. Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki HC emisyonu değerleri

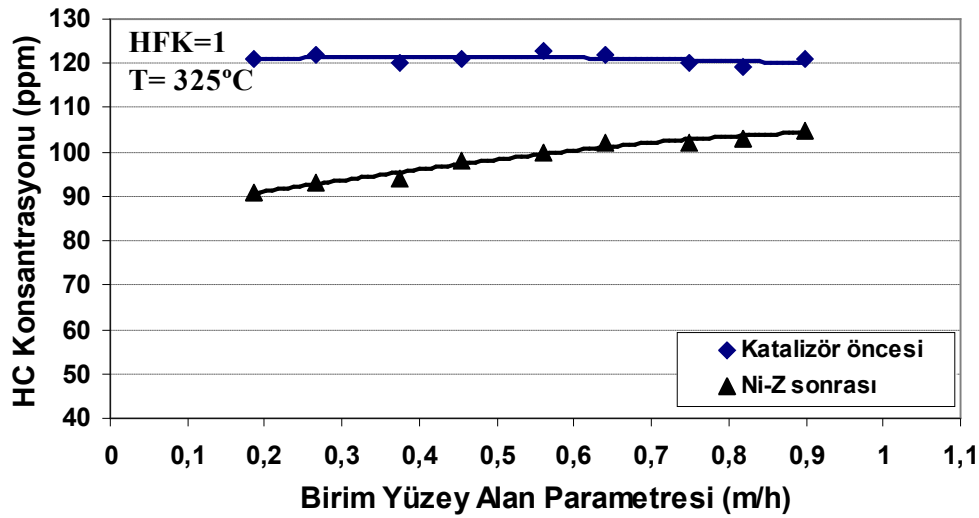
Şekil 7.27’de ise yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z’nin HC dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Ni-Z ve V-Z ’nin HC dönüşüm veriminin yüzey hızından fazlasıyla etkilendiği görülmektedir. Yüzey hızı 21000 1/h’den 101000 1/h’ye yükseldiğinde Ni-Z’nin dönüşüm veriminin % 25’ten % 13’e, V-Z’nin dönüşüm veriminin de % 20’den % 10’a düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeninin yüksek yüzey hızlarında egzoz gazlarının zeolit katalizörlere temas süresinin ve dolayısıyla da reaksiyon süresinin azalması olduğu düşünülmektedir.



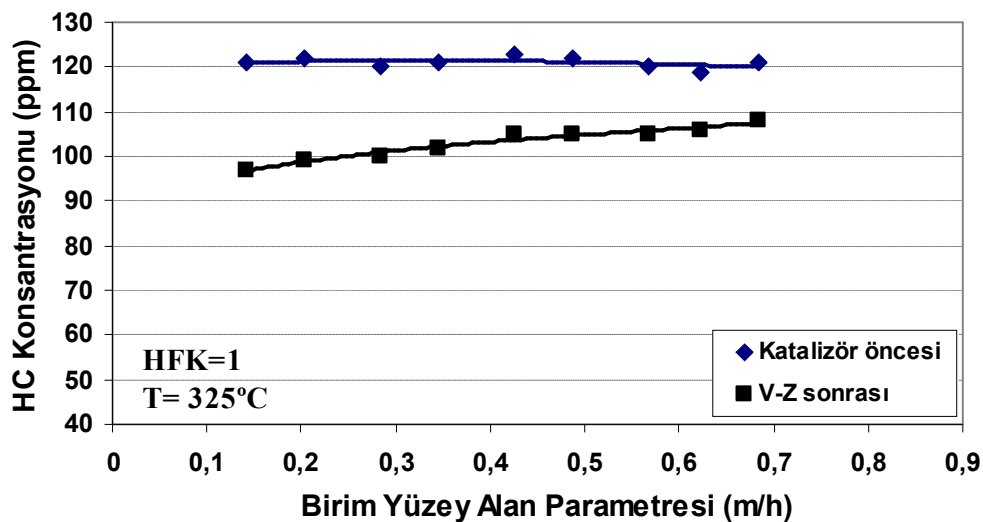
Şekil 7.27. Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z’nin HC dönüşüm verimleri

#### 7.2.2.4. BYAP'ne göre HC emisyonlarındaki değişim

Ni-Z ve V-Z'nin BYAP'nin fonksiyonu olarak HC emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1'de, sıcaklık 325 °C'de sabit tutularak BYAP değeri, Ni-Z için 0,187 ila 0,899 arasında, V-Z için ise 0,142 ila 0,683 arasında değiştirilmiştir. BYAP değişimleri egzoz borusu üzerindeki klepeler yardımıyla zeolit katalizör yatağı üzerinden geçen egzoz debisi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Şekil 7.28'de BYAP'a göre Ni-Z'nin Şekil 7.29'da ise, BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki HC emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.

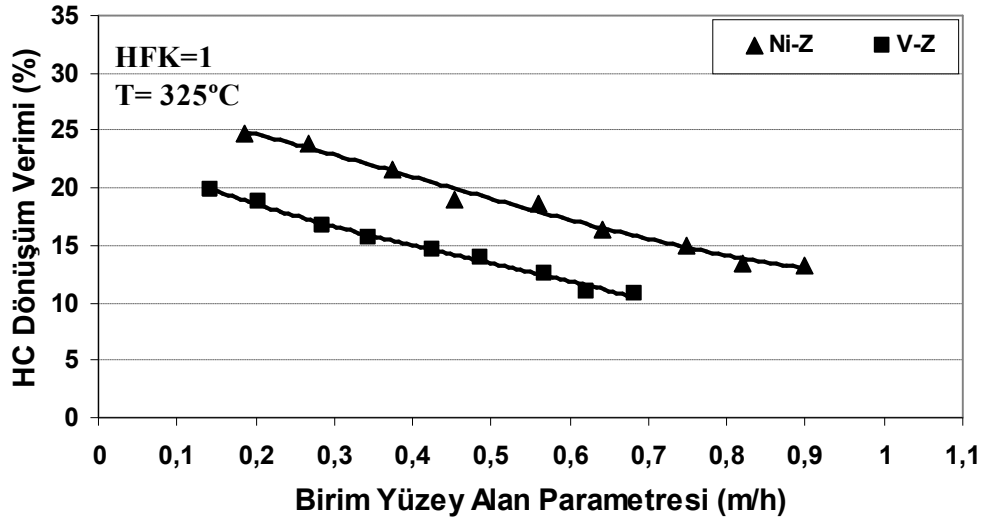


Şekil 7.28. BYAP'a göre Ni-Z'nin öncesi ve sonrasındaki HC emisyonu değişim eğrileri



Şekil 7.29. BYAP'a göre V-Z'nin öncesi ve sonrasındaki HC emisyonu değişim eğrileri

Şekil 7.30'da ise BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Dene sonuçları yüzey hızında olduğu gibi BYAP değeri artınca da Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimlerinin azaldığını göstermektedir.



Şekil 7.30. BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin HC dönüşüm verimleri

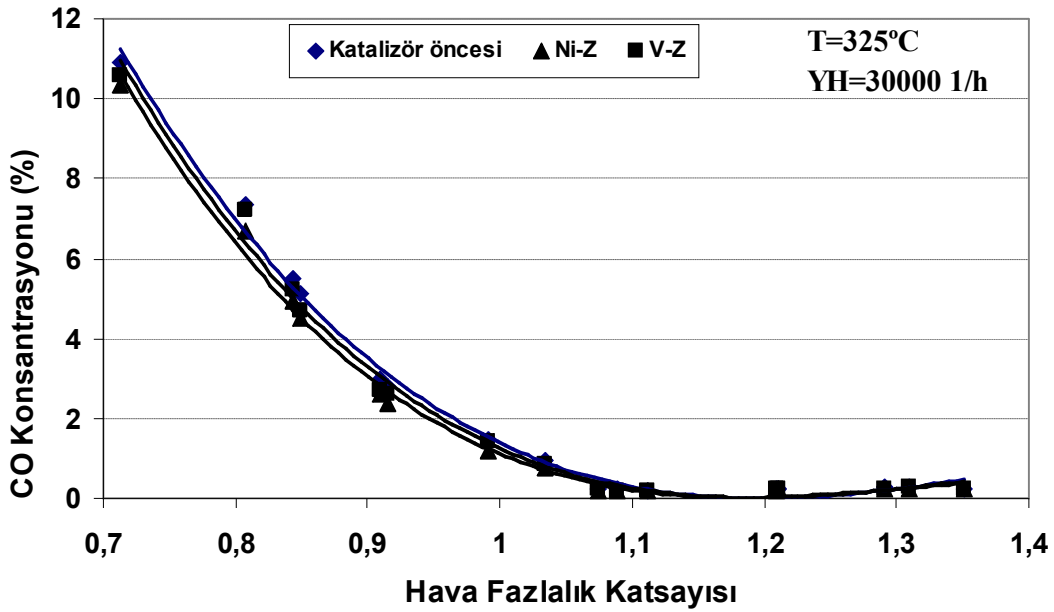
### 7.2.3. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerin CO emisyonları üzerindeki katalitik etkisi

Ni-Z ve V-Z katalizörlerin benzinli motor egzoz emisyonlarından CO üzerindeki katalitik etkisi, hava fazlalık katsayısına, sıcaklığa, yüzey hızına ve birim yüzey alan parametresine bağlı olarak katalizör öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerleri ile dönüşüm verimi grafikleri çizilerek incelenmiştir.

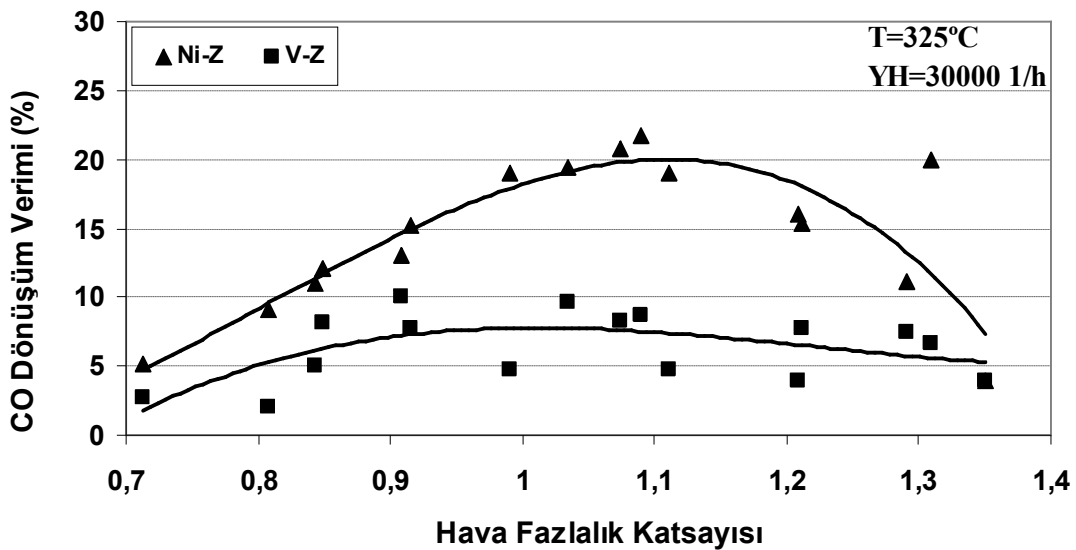
#### 7.2.3.1. HFK'ya göre CO emisyonlarındaki değişim

Egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h' de sabit tutulup, HFK 0,7 ila 1,4 arasında değiştirilerek Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasında ölçülen CO emisyon değerleri Şekil 7.31'de verilmiştir.

Şekil 7.32'de ise, egzoz gaz sıcaklığı 325 °C 'de ve yüzey hızı 30000 1/h'de sabitken HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimleri görülmektedir.



Şekil 7.31. HFK'ya göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerlerindeki değişim



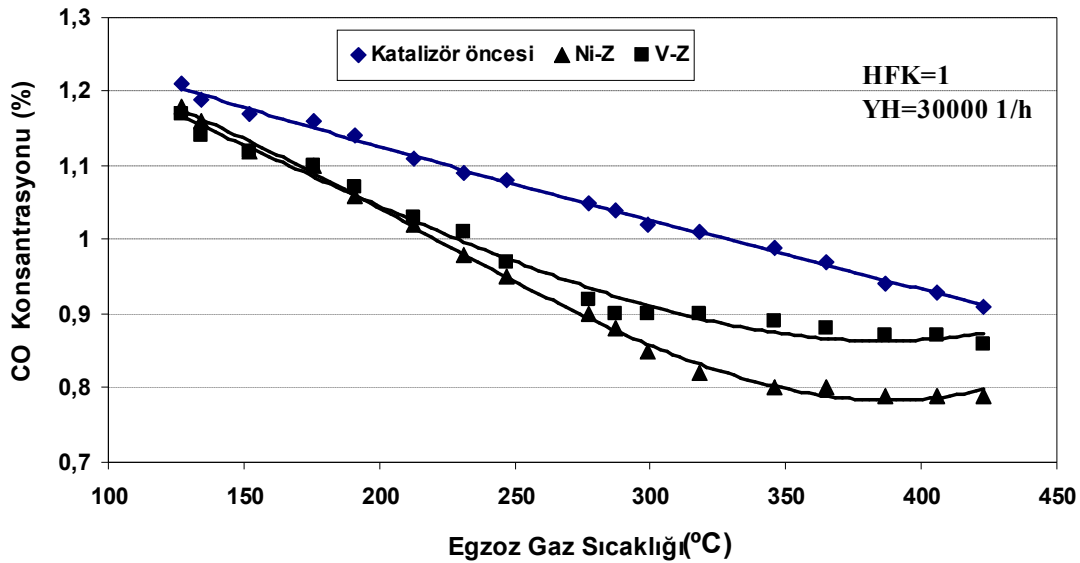
Şekil 7.32. HFK değişimine göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimleri

Deney sonuçları, HFK 1 ila 1,1 arasında iken CO dönüşüm veriminin ulaşılan maksimum seviye civarında kaldığını göstermektedir. Ni-Z katalizörü ile HFK 1,089 iken maksimum CO dönüşüm verimine % 21 olarak ulaşılmıştır. V-Z katalizörü ile ise, HFK 1,034 iken maksimum CO dönüşüm verimine % 10 olarak ulaşılmıştır. Maksimum dönüşüm verimlerinin her iki katalizör içinde TWC'ye kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Düşük lamda değerlerinde, egzoz gazı içerisinde CO'ı oksitleyecek oksijen konsantrasyonu yetersiz olduğundan, her iki zeolit katalizör de

TWC'de olduğu gibi düşük CO dönüşüm verimine sahiptir. HFK değeri 1,1'in üzerine çıkınca TWC'den farklı olarak verim az da olsa her iki zeolit katalizörde de azalmaktadır. Çünkü zeolit katalizörler oksitlenme katalizörlerinden ziyade indirgeme katalizörü olarak çalışmaktadır. CO'nun azaltılması da aynı HC emisyonlarında olduğu gibi, indirgen madde olarak kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla HFK 1,1'in üzerinde iken NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi azaldığından CO dönüşüm verimi de azalmaktadır.

### 7.2.3.2. Sıcaklığa göre CO emisyonlarındaki değişim

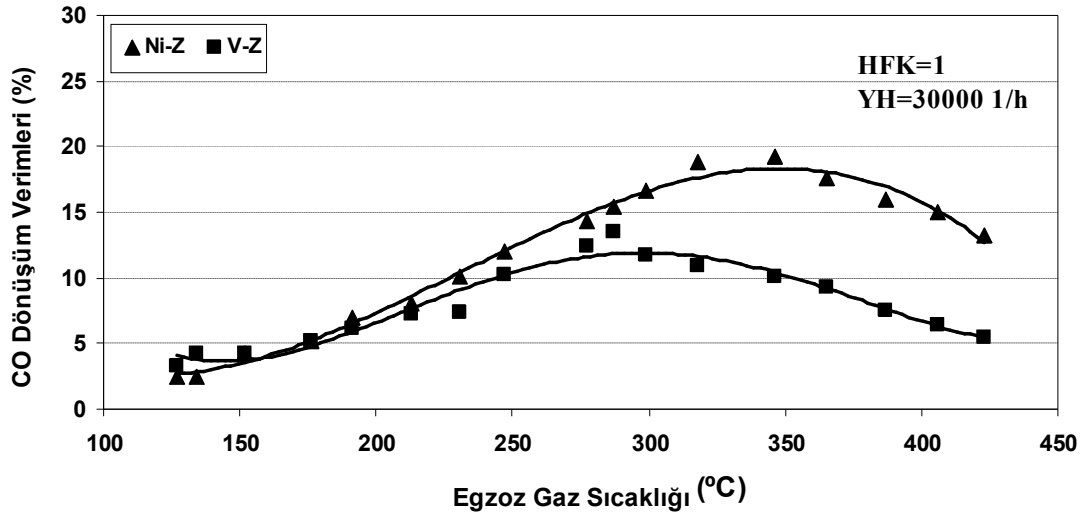
Ni-Z ve V-Z'nin sıcaklığa bağlı olarak CO emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1, YH 30000 1/h'de sabit tutularak sıcaklık 125 °C ila 425 °C arasında değiştirilmiştir. Şekil 7.33'te egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



Şekil 7.33. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyon değerleri

Şekil 7.34'te ise egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimindeki değişim görülmektedir. Deney sonuçları her iki katalizörün de düşük sıcaklıklarda katalitik aktivitesinin çok düşük olduğunu göstermektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte katalizörlerin CO dönüşüm verimi de artmaktadır. Maksimum dönüşüm verimine Ni-Z ile 346 °C'de % 19, V-Z ile ise 287 °C'de % 13 olarak

ulaşmıştır. Yine V-Z'nin Ni-Z katalizöre kıyasla daha düşük sıcaklıklarda maksimum dönüşüm verimine ulaştığı görülmektedir. Tepe noktalardan sonra sıcaklık yükselmeye devam ettikçe CO dönüşüm veriminin her iki katalizör için de azalmaya başladığı gözlenmiştir.

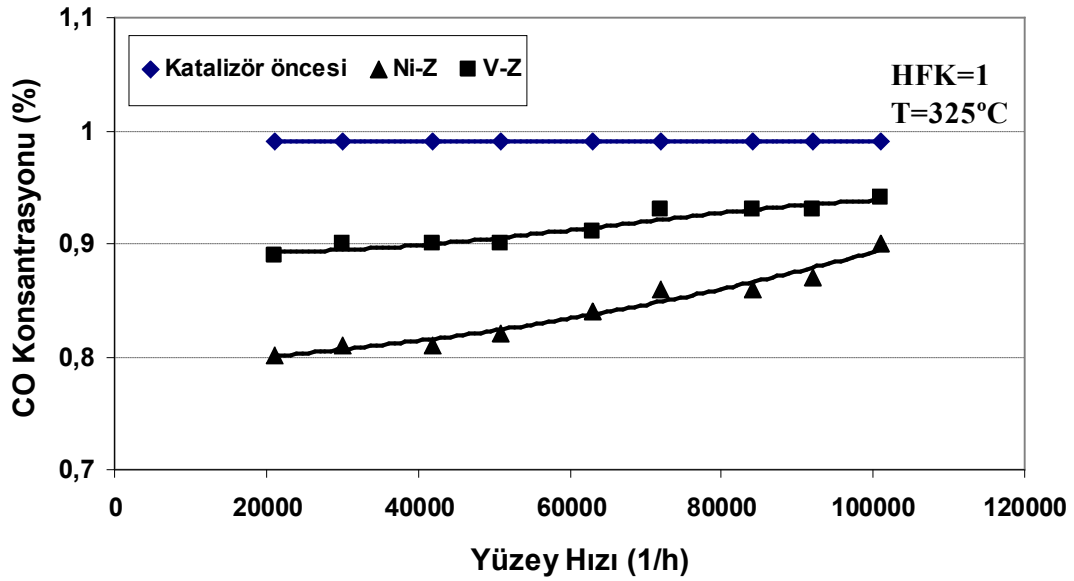


Şekil 7.34. Egzoz gaz sıcaklığına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimlerindeki değişim

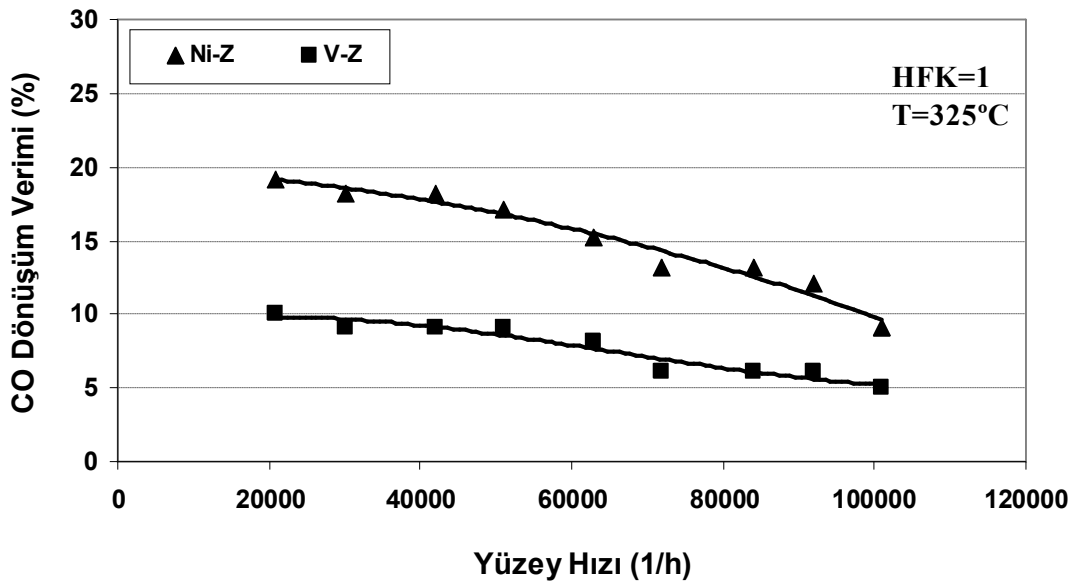
### 7.2.3.3. Yüzey hızına göre CO emisyonlarındaki değişim

Yüzey hızı 21000 1/h ila 101000 1/h arasında değiştirilerek Ni-Z ve V-Z'nin yüzey hızının fonksiyonu olarak CO emisyonları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu esnada HFK 1'de, sıcaklık 325 °C'de sabit tutulmuştur. Şekil 7.35'te yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.

Şekil 7.36'da ise yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimindeki değişim eğrileri görülmektedir. Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimleri de, diğer emisyonlarda olduğu gibi yüzey hızından fazlasıyla etkilenmektedir. Yüzey hızı 21000 1/h'den 101000 1/h'ye yükseldiğinde Ni-Z'nin dönüşüm veriminin % 19'dan % 9'a, V-Z'nin dönüşüm veriminin de % 10'dan % 5'e düştüğü gözlenmiştir. Bunun başlıca sebebi olarak, yüksek yüzey hızlarında egzoz gazlarının zeolit katalizörlere temas süresinin kısa olması ve dolayısıyla da reaksiyon için yeterli sürenin kalmaması gösterilebilir.



Şekil 7.35. Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim

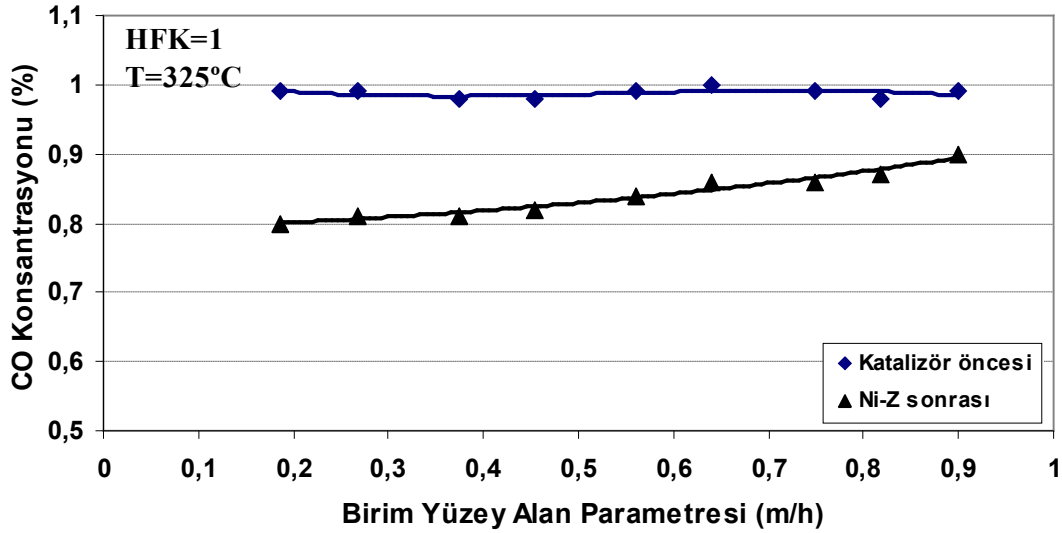


Şekil 7.36. Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimindeki değişim

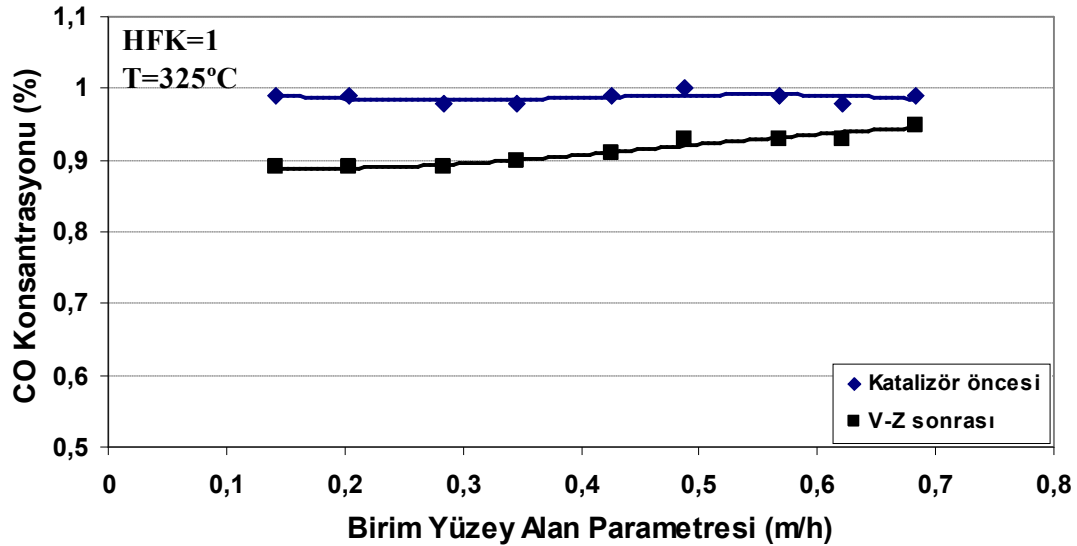
#### 7.2.3.4. BYAP'ne göre CO emisyonlarındaki değişim

Ni-Z ve V-Z'nin BYAP'nin fonksiyonu olarak CO emisyonları üzerindeki etkisini görebilmek amacı ile HFK 1'de, sıcaklık 325 °C'de sabit tutularak BYAP değeri, Ni-Z için 0,187 ile 0,899 arasında, V-Z için ise 0,142 ile 0,683 arasında değiştirilmiştir. BYAP değişimleri egzoz borusu üzerindeki klepeler yardımıyla zeolit katalizör

yatağı üzerinden geçen egzoz debisi değiştirilerek kontrol edilmiştir. Şekil 7.37’de BYAP’a göre Ni-Z’nin Şekil 7.38’de ise BYAP’a göre V-Z’nin öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim eğrileri görülmektedir.



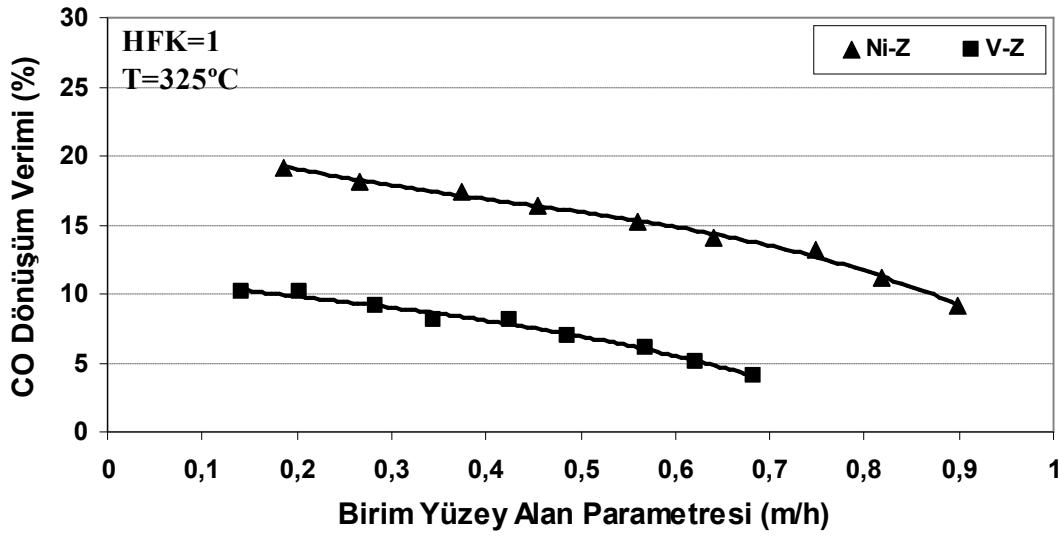
Şekil 7.37. BYAP’a göre Ni-Z’nin öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim



Şekil 7.38. BYAP’a göre V-Z’nin öncesi ve sonrasındaki CO emisyonlarındaki değişim

Şekil 7.39’da ise BYAP’a göre Ni-Z ve V-Z’nin CO dönüşüm verimindeki değişim eğrileri görülmektedir. Sonuçlar yüzey hızında olduğu gibi, Ni-Z ve V-Z’nin CO dönüşüm verimlerinin de BYAP değerinin artmasıyla azaldığını göstermektedir.

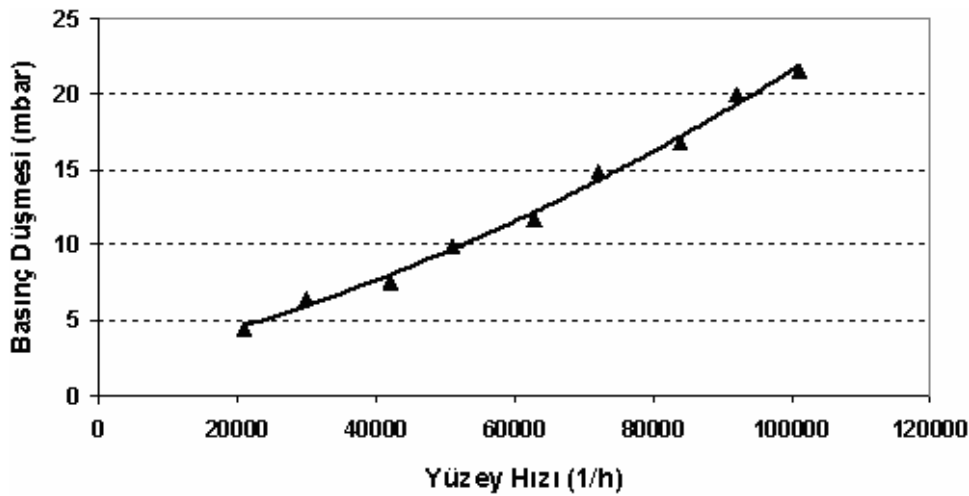




Şekil 7.39. BYAP'a göre Ni-Z ve V-Z'nin CO dönüşüm verimindeki değişim

### 7.3. Ni-Z ve V-Z Katalizörlerindeki Basınç Düşmesi

Ni-Z ve V-Z katalizörlerin neden olduğu basınç kaybı yüzey hızı değişimine göre hesaplanmıştır. Ni-Z ve V-Z katalizörleri her ikisi de klinoptilolit kullanılarak hazırlanmış 1 mm çapında tanecik tip katalizörler olduğundan aynı miktarda bir basınç düşmesine neden olmaktadır. Şekil 7.40'ta yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z katalizörlerin neden olduğu basınç kaybındaki değişimin grafiği görülmektedir. Grafiğe göre yüzey hızının artmasıyla basınçtaki düşmenin arttığı görülmektedir. 101000 1/h yüzey hızında meydana gelen basınç düşmesi 21,543 mbar'dır.



Şekil 7.40. Yüzey hızına göre Ni-Z ve V-Z katalizörlerin neden olduğu basınç kaybı

## 7.4. Deneysel Sonuçlarının İstatistiksel Olarak Analizi

Ni-Z, V-Z ve TWC katalizörlerinin egzoz emisyon gazlarını dönüştürme verimleri ile HFK, sıcaklık ve yüzey hızı gibi bağımsız değişkenler arasındaki sebep-sonuç ilişkisini matematiksel model olarak ortaya koymak amacı ile SPSS programı kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi yapılırken aynı zamanda değişkenler arasındaki ilişki düzeyini ve yönünü belirlemek amacıyla yapılan korelasyon analizi de birlikte yapılmıştır. En uygun matematiksel modeli bulmak için, önce tüm olası modeller seçilerek regresyon analizi yapılmış ve sonuçlar arasında  $R^2$  değeri en yüksek olan modelin iki değişken arasındaki bağıntıyı açıklayan en iyi regresyon modeli olduğu saptanmıştır. Tüm deneysel sonuçları için yapılan regresyon analizleri neticesinde, seçilen en uygun matematiksel modellerin model özetleri ve parametre tahminlerini gösteren tablolar Ek B’de toplu halde verilmiştir. Bulunan matematiksel modellerin tahmini değerleri ve bu tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki hata payları ise Ek C’de tablolar halinde verilmiştir.

### 7.4.1. Ni-Z katalizörünün regresyon analiz sonuçları

#### 7.4.1.1. NO<sub>x</sub> emisyonları için

Ni-Z katalizörü için SPSS programında yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.1’deki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -219,824 + 474,636.HFK - 228,610.HFK^2 \quad (7.1)$$

HFK: Hava Fazlalık Katsayısı

$$R^2 = 0,853, \text{ Sig.}(\text{önem derecesi}) = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.2’deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 22,531 - 0,364.T + 0,002.T^2 - 3,86.10^{-6}.T^3 \quad (7.2)$$

T: Egzoz gaz sıcaklığı (°C)

$$R^2 = 0,983, \text{Sig} = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için yüzey hızı ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.3'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 45,159 - 0,001.YH + 6,48.10^{-9}.YH^2 - 3,19.10^{-14}.YH^3 \quad (7.3)$$

YH: Yüzey Hızı (1/h)

$$R^2 = 0,993, \text{Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.1.2. HC emisyonları için

Ni-Z katalizörü için yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile HC dönüşüm verimi arasında 7.4'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -87,154 + 154,723.HFK - 45,575.HFK^3 \quad (7.4)$$

$$R^2 = 0,768, \text{Sig.} = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile HC dönüşüm verimi arasında 7.5'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 62,238 - 0,869.T + 0,004.T^2 - 4,88.10^{-6}.T^3 \quad (7.5)$$

$$R^2 = 0,954, \text{Sig.} = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için yüzey hızı ile HC dönüşüm verimi arasında 7.6'daki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 29,869 + 8,41.10^{-10}.YH^2 \quad (7.6)$$

$$R^2 = 0,974, \text{Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.1.3. CO emisyonları için

Ni-Z katalizörü için yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile CO dönüşüm verimi arasında 7.7'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -87,673 + 148,420.HFK - 42,233.HFK^3 \quad (7.7)$$

$$R^2 = 0,737, \text{Sig.} = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile CO dönüşüm verimi arasında 7.8'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 16,875 - 0,286.T + 0,002.T^2 - 2,42.10^{-6}.T^3 \quad (7.8)$$

$$R^2 = 0,990, \text{Sig.} = 0,000$$

Ni-Z katalizörü için yüzey hızı ile CO dönüşüm verimi arasında 7.9'daki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 99,931 - 2,1.10^{-5}.YH - 7,97.10^{-10}.YH^2 \quad (7.9)$$

$$R^2 = 0,963, \text{Sig.} = 0,000$$

## 7.4.2. V-Z katalizörünün regresyon analiz sonuçları

### 7.4.2.1. NO<sub>x</sub> emisyonları için

V-Z katalizörü için SPSS programında yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.10'daki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -122,296 + 288,709.HFK - 146,445.HFK^2 \quad (7.10)$$

$$R^2 = 0,808, \text{Sig.} = 0,000$$

V-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.11'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 2,619 - 0,088.T + 0,001.T^2 - 2,42.10^{-6}.T^3 \quad (7.11)$$

$$R^2 = 0,900, \text{Sig.} = 0,000$$

V-Z katalizörü için yüzey hızı ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.12'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 30,207 + 5,21.10^{-9}.YH^2 - 3,72.10^{-14}.YH^3 \quad (7.12)$$

$$R^2 = 0,961, \text{Sig.} = 0,001$$

### 7.4.2.2. HC emisyonları için

V-Z katalizörü için yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile HC dönüşüm verimi arasında 7.13'teki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -115,760 + 247,470.HFK - 114,848.HFK^2 \quad (7.13)$$

$$R^2 = 0,666, \text{Sig.} = 0,001$$

V-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile HC dönüşüm verimi arasında 7.14'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 46,296 - 0,663.T + 0,003.T^2 - 3,69.10^{-6}.T^3 \quad (7.14)$$

$$R^2 = 0,936, \text{Sig.} = 0,000$$

V-Z katalizörü için yüzey hızı ile HC dönüşüm verimi arasında 7.15'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 27,424 + 3,64.10^{-9}.YH^2 - 1,44.10^{-14}.YH^3 \quad (7.15)$$

$$R^2 = 0,972, \text{Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.2.3. CO emisyonları için

V-Z katalizörü için yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile CO dönüşüm verimi arasında 7.16'daki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -65,804 + 142,756.HFK - 67,240.HFK^2 \quad (7.16)$$

$$R^2 = 0,676, \text{Sig.} = 0,001$$

V-Z katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile CO dönüşüm verimi arasında 7.17'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 4,406 - 0,083.T + 0,001.T^2 - 1,28.10^{-6}.T^3 \quad (7.17)$$

$$R^2 = 0,893, \text{Sig.} = 0,000$$

V-Z katalizörü için yüzey hızı ile CO dönüşüm verimi arasında 7.18'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 8,975 + 8,71 \cdot 10^{-5} \cdot YH - 2,52 \cdot 10^{-9} \cdot YH^2 + 1,27 \cdot 10^{-14} \cdot YH^3 \quad (7.18)$$

$$R^2 = 0,929, \text{ Sig.} = 0,003$$

### 7.4.3. TWC katalizörünün regresyon analiz sonuçları

#### 7.4.3.1. NO<sub>x</sub> emisyonları için

TWC katalizörü için SPSS programında yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.19'deki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 53,610 + 95,364 \cdot \text{HFK} - 104,340 \cdot \text{HFK}^2 \quad (7.19)$$

$$R^2 = 0,669, \text{ Sig.} = 0,001$$

TWC katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi arasında 7.20'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 171,683 - 2,548 \cdot T + 0,012 \cdot T^2 - 1,59 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (7.20)$$

$$R^2 = 0,927, \text{ Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.3.2. HC emisyonları için

TWC katalizörü için yapılan regresyon analiz sonuçlarına göre HFK ile HC dönüşüm verimi arasında 7.21'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = -338,349 + 518,889 \cdot \text{HFK} - 115,113 \cdot \text{HFK}^3 \quad (7.21)$$

$$R^2 = 0,869, \text{ Sig.} = 0,000$$

TWC katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile HC dönüşüm verimi arasında 7.22'deki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 19,414 - 0,370.T + 0,003.T^2 - 5,08.10^{-6}.T^3 \quad (7.22)$$

$$R^2 = 0,981, \text{ Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.3.3. CO emisyonları için

TWC katalizörü için yapılan regresyon analizi HFK ile CO dönüşüm verimi arasında 7.23'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğunu göstermektedir.

$$\eta = -284,580 + 461,846.HFK - 102,667.HFK^3 \quad (7.23)$$

$$R^2 = 0,904, \text{ Sig.} = 0,000$$

TWC katalizörü için egzoz gaz sıcaklığı ile CO dönüşüm verimi arasında 7.24'teki üçüncü dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\eta = 22,707 - 0,716.T + 0,006.T^2 - 8,91.10^{-6}.T^3 \quad (7.24)$$

$$R^2 = 0,920, \text{ Sig.} = 0,000$$

#### 7.4.4. Yüzey hızına göre basınç düşmesinin regresyon analizi

Regresyon analiz sonuçları yüzey hızı ile Ni-Z ve V-Z'deki basınç kaybı arasında 7.25'teki ikinci dereceden denkleme uygun bir bağıntı olduğu görülmektedir.

$$\text{Basınç Düşmesi} = 2,057 + 9,15.10^{-10}.YH^2 \quad (7.25)$$

$$R^2 = 0,993, \text{ Sig.} = 0,000$$



## **BÖLÜM 8. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER**

Yapılan bu çalışmada, benzinli motorların fakir yanma şartlarında ve özellikle NO<sub>x</sub> emisyonlarının indirgenmesinde etkili olabilecek klinoptilolit türü doğal zeolit kullanılarak tanecik tipli iki farklı katalizör hazırlanmıştır.

Katalizör hazırlanırken klinoptilolit üzerinde bazı ön işlemler yapıldıktan sonra nikel ve vanadyum iyon değişimleri gerçekleştirilmiştir. Geçiş metallerinin zeolitlerle birlikte NO<sub>x</sub> emisyonlarının kontrolünde oldukça aktif olmaları ve soy metallere kıyasla daha ucuz olmaları nedeniyle, katalizör aktif maddesi olarak geçiş metallere nikel ve vanadyum seçilmiştir.

Nikel yüklü zeolit katalizör hazırlanırken geleneksel iyon değiştirme yöntemi kullanılmıştır. Vanadyum yüklü katalizör hazırlanırken ise mikrodalga ile iyon değişimi yapılmıştır. Mikrodalga kullanıldığında hot plate ile ısıtma işlemine kıyasla kısa sürede daha yüksek enerji verildiği için zeolit üzerinde daha fazla vanadyum iyonu kalmış ve iyon değişimi için gerekli süre kısalmıştır. Mikrodalga işlemleri neticesinde zeolitin diğer kimyasal özelliklerinde, geleneksel iyon değişim yönteminden farklı olumsuz bir değişim olmamıştır. Ni-Z katalizöründe ise, mikrodalgaya gerek kalmadan hot plate kullanılarak yüksek miktarda nikel iyon değişimi gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni, nikel iyon değişiminde, vanadyum iyon değişimindeki gibi yüksek bir enerjiye gerek duyulmamasıdır. Nikel iyon değişim işlemi için gerekli ısı miktarı vanadyum iyon değişimi için gerekli ısı miktarına göre daha düşüktür ve hot plate ile bu sıcaklık değerine ulaşılmaktadır. Bu sebeple Ni-Z katalizörünü hazırlamak için geleneksel iyon değişimi yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle Ni-Z hazırlanırken nikel(II) klorür çözeltisi tazelenerek iyon değişim işleminin tekrarlanması zeolit üzerindeki nikel içeriğini arttırmıştır.

XRF analiz sonuçları, hazırlanan Ni-Z katalizöründe 5396 ppm (yaklaşık %0,5) nikel, V-Z katalizöründe 1950 ppm (yaklaşık % 0,2) vanadyum bırakıldığını göstermektedir. Metal içeriğinin fazla olmasından dolayı Ni-Z katalizörünün V-Z'ye kıyasla egzoz gazlarının dönüştürülmesinde daha aktif olduğu görülmüştür.

Katalizörler hazırlanırken özellikle HCl işleminden ve pH değeri düşük olan vanadil sülfat çözeltisiyle mikrodalga işleminden sonra, literatüre uygun olarak zeolit yapısındaki alüminyum miktarının azaldığı ve buna bağlı olarak ta silisyum içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Çünkü asidik ortam zeolit yapısındaki alüminyumların kopmasına (dealimünasyon) neden olmaktadır. Klinoptilolit yapısındaki  $Al_2O_3$  oranının azalması ise, zeolit katalizörler için önemli bir değer olan Si/Al oranını etkilemektedir. Zeolit katalizörlerin asit toleransının Si/Al oranına bağlı olduğu ve daha yüksek Si/Al oranının daha yüksek asit dayanımına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca zeolit katalizörün termal ve hidrotermal dayanımı da Si/Al oranına bağlıdır [20]. Bu da gösteriyor ki daha yüksek Si/Al oranına sahip zeolit katalizörler otomotiv egzoz emisyonları için daha uygundur. Bu yüzden her işlem sonrasında numunelerin Si/Al oranları hesaplanmıştır. Orijinal numunede 5,992 olan Si/Al oranı, Ni-Z katalizöründe 8,711, V-Z katalizöründe ise 9,175 değerine yükselmiştir.

Klinoptilolit yüzey alanı ölçümü başlangıçta gözeneklerindeki su moleküllerinin 400 °C'de 6 saat ısıtılması sonucu uçurulduktan sonra gerçekleştirilmiş ve 48,75 m<sup>2</sup>/g olarak belirlenmiştir. İyon değiştirme işlemi sırasında uygulanan kimyasal işlemlerin yüzey alanına etkisini belirlemek amacıyla her işlem basamağından sonra numunelerin yüzey alanları ölçülmüştür. Analiz sonuçları, asit işleminin zeolitin yüzey alanını arttırdığı, fakat diğer işlemlerin yüzey alanında çok önemli bir değişim yapmadığını göstermektedir. Ni-Z'nin yüzey alanının 51,04 m<sup>2</sup>/gr, V-Z'nin yüzey alanının ise 67,17 m<sup>2</sup>/gr olduğu görülmektedir. Yüzey alanının artması hazırlanan katalizörlerin aktif bölgelerini arttırmaktadır.

Zeolit numuneler üzerinde yapılan XRD analizleri ise, kimyasal işlemler boyunca zeolitin kristal kafes yapısında herhangi bir değişiklik olmadığını göstermiştir.

Hazırlanan Ni-Z ve V-Z katalizörleri, gerçek bir benzin motoru egzozunda değişik HFK, sıcaklık ve yüzey hızlarında test edilmiş ve TWC katalizörü ile karşılaştırılmıştır.

Ni-Z ve V-Z katalizörünün HFK'ya bağlı olarak  $\text{NO}_x$  dönüşüm verim eğrilerine bakıldığında, her iki katalizörün de zengin karışım bölgesinde katalitik aktivitelerinin düşük olduğu görülmektedir. HFK 1 ila 1,1 arasında iken  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimi maksimum seviyeye ulaşmıştır. HFK 1,034 iken dönüşüm verimi Ni-Z için % 32, V-Z için ise % 24'tür. TWC katalizörün de ise, HFK 0,9 ila 1 arasında iken dönüşüm verimi % 80'nin üzerindedir. HFK 0,991 iken dönüşüm verimi % 84'e kadar çıkmaktadır. Fakat karışım fakirleşip egzoz gazındaki oksijen miktarı arttıkça verim hızla düşmekte ve HFK 1,034 iken % 19' kadar düşmektedir. Bu durum TWC'nin en büyük sorunudur. Bunun sebebi, karışım fakirleşince egzoz gazında artan oksijen konsantrasyonunun  $\text{NO}_x$ 'in indirgenmesinde kullanılan hidrokarbon emisyonlarıyla oksitlenip indirgen maddeyi azaltmasıdır. TWC'de karışım oranı zengine doğru kayınca da verim düşmekte ancak fakir karışımdaki gibi şiddetli olmamaktadır.

Ni-Z ve V-Z katalizörlerinin  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimlerinin tepe noktaları her iki katalizör için de TWC'den çok düşük olmasına karşın TWC'nin aksine fakir karışım bölgesinde de aktiviteleri devam etmektedir. Bu durum [2,6,12] nolu kaynaklarla da bağdaşmaktadır. Fakir bölgede zeolit katalizörlerin verimindeki düşüşün TWC'ye kıyasla daha az olması, zeolit katalizörlerin oksijen fazlalığında  $\text{NO}_x$ 'i hidrokarbonla seçici olarak indirgemesinden kaynaklanmaktadır. Yani zeolit üzerine adsorplanan  $\text{NO}_x$ 'ler oksijen yerine hidrokarbonlarla tepkimeye girmektedirler. Hazırlanan zeolit katalizörlerin fakir bölgede de aktivitelerinin devam etmesi, yakıt ekonomisi için fakir bölgede çalışması istenilen motorların emisyon kontrolünde zeolit katalizörlerin gelecek vaat ettiğini göstermektedir. Ni-Z ve V-Z'nin maksimum  $\text{NO}_x$  dönüşüm verimlerinin TWC'ye göre düşük olmasının sebebi olarak ise, kullanılan klinoptilolit türü doğal zeolitin gözeneklerinin ve kanal yapılarının, sentetik zeolite ve TWC'nin wash-coat'ına kıyasla çok düzenli olmaması gösterilebilir. Bir de aktif madde olarak kullanılan nikel ve vanadyumun TWC'de  $\text{NO}_x$  indirgenmesinde kullanılan rodyuma nispetle daha az aktif olmasının verimin düşüklüğünde rol oynadığı düşünülmektedir.

TWC'nin HFK değişimine bağlı olarak HC ve CO dönüşüm verimleri, HFK 1'in altında iken düşük çıkmaktadır. Bunun nedeni, zengin karışım bölgesinde egzoz gazı içerisindeki oksijen miktarının az olması ve buna bağlı olarak ta HC ve CO'lerin TWC üzerinde oksitlenmelerinin yetersiz kalmasıdır. HFK 1 civarında iken TWC'nin HC ve CO dönüşüm verimleri sırasıyla % 85 ve % 90 seviyelerine çıkmakta ve lamda değeri arttıkça azalmadan yüksek kalmaya devam etmektedir.

Ni-Z ve V-Z'nin HFK değişimine göre HC ve CO dönüşüm verimleri ise, HFK 1 ile 1,1 arasında iken her iki katalizör için de maksimum seviyeye ulaşmaktadır. HFK 1,034 iken maksimum HC dönüşüm verimi Ni-Z için % 24, V-Z için ise % 20'dir. Ni-Z katalizörü ile maksimum CO dönüşüm verimine HFK 1,089 iken % 21 olarak, V-Z katalizörü ile ise, HFK 1,034 iken % 10 olarak ulaşılmaktadır. Her iki zeolit katalizör için de, HC ve CO emisyonlarının maksimum dönüşüm verimlerinin TWC'ye kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir.

Düşük lamda değerlerinde ise, egzoz gazı içerisinde HC ve CO'yi oksitleyecek oksijen konsantrasyonu yetersiz olduğundan, her iki zeolit katalizör de TWC'de olduğu gibi düşük HC ve CO dönüşüm verimine sahiptir. HFK değeri 1,1'in üzerine çıktığında ise, TWC'den farklı olarak verim her iki zeolit katalizörde de azalmaktadır. Çünkü zeolit katalizörler oksitlenme katalizörlerinden ziyade indirgeme katalizörü olarak çalışmaktadır. HC ve CO'in azaltılması daha çok NO<sub>x</sub>'in indirgenmesinde indirgen madde olarak kullanılmasıyla gerçekleşmektedir. Dolayısıyla HFK 1,1'in üzerinde iken NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi azaldığından HC ve CO dönüşüm verimi de azalmaktadır.

Üç katalizör için de düşük sıcaklıklarda tüm değişken parametre şartlarında katalitik aktivitenin çok düşük olduğu görülmektedir. Çünkü katalizörlerin aktif hale gelmesi için sıcaklığın belli bir değere çıkması gerekmektedir. Sıcaklık 200 °C'nin üzerine çıkınca verim hızla artmaktadır. V-Z katalizörünün Ni-Z ve TWC'ye kıyasla daha düşük sıcaklıklarda maksimum dönüşüm verimine ulaştığı görülmektedir. Maksimum NO<sub>x</sub> dönüşüm verimine V-Z ile 287 °C'de % 28, TWC ile 299 °C'de % 86, Ni-Z ile 318°C'de % 34 olarak ulaşılmıştır. Maksimum dönüşüm verimine ulaşılan sıcaklık noktalarından sonra, sıcaklık artışı devam ettikçe üç katalizörde de

verimin hafifçe düşmeye başladığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak yüksek sıcaklıklarda  $\text{NO}_x$  konsantrasyonunun artması ve buna mukabil indirgen madde olarak kullanılan HC ve CO'nun azalması gösterilebilir. HC ve CO emisyonları için de egzoz gaz sıcaklığının benzer etkileri olduğu gözlenmektedir. Yalnız TWC katalizörünün HC ve CO dönüşüm veriminin tepe noktalarından sonra sıcaklık artışı devam ettikçe verimin azalmadığı görülmüştür.

V-Z katalizörünün tüm şartlarda Ni-Z katalizörüne kıyasla daha düşük bir dönüşüm verimine sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni olarak V-Z katalizöründeki vanadyum miktarının (% 0,2), Ni-Z katalizöründeki nikel miktarına (% 0,5) göre daha düşük olması gösterilebilir. Vanadyum içeriğinin arttırılmasıyla V-Z katalizörünün dönüşüm veriminin daha da artacağı düşünülmektedir.

Ni-Z ve V-Z 'nin dönüşüm verimleri, üç emisyon için de literatürde de belirtildiği gibi yüzey hızından fazlasıyla etkilenmektedir. Yüzey hızı 21000 1/h'den 101000 1/h'ye yükseldiğinde Ni-Z'nin ve V-Z'nin dönüşüm verimlerinin yarıya düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak yüksek yüzey hızlarında egzoz gazlarının zeolit katalizörlere temas süresinin ve dolayısıyla da reaksiyon için gerekli sürenin azalması gösterilebilir. TWC katalizörünün aktif madde miktarının hacmi tam olarak bilinemediği için yüzey hızı hesaplanamamış ve dolayısıyla yüzey hızının TWC'nin dönüşüm verimi üzerindeki etkisi incelenememiştir.

Egzoz sistemine yerleştirilen katalizör yatakları egzoz akışına karşı direnç oluşturmaktadır. Bu ise motorda güç kaybına neden olmaktadır. Ni-Z ve V-Z katalizörlerin neden olduğu basınç kaybı yüzey hızı değişimine göre hesaplanmıştır. Ni-Z ve V-Z katalizörlerin her ikisi de klinoptilolitten hazırlandıkları ve 1 mm çapında tanecik tip katalizörler olduklarından dolayı aynı değerde basınç düşmesine neden olmaktadır. Deney sonuçları yüzey hızının artmasıyla basınç düşmesinin de arttığını göstermektedir. 101000 1/h yüzey hızında meydana gelen basınç düşmesi 21,543 mbar olduğu görülmektedir.

Ni-Z, V-Z ve TWC katalizörlerinin egzoz emisyon gazlarını dönüştürme verimleri ile HFK, sıcaklık ve yüzey hızı gibi bağımsız değişkenler arasındaki sebep-sonuç

ilişkinin matematiksel model olarak ortaya koymak amacı ile SPSS programı kullanılarak regresyon analizleri yapılmıştır. Regresyon analizi yapılırken aynı zamanda, değişkenler arasındaki ilişki düzeyini ve yönünü belirlemek amacıyla yapılan korelasyon analizi de birlikte yapılmıştır. En uygun matematiksel modeli bulmak için önce tüm olası modeller seçilmiş ve bunlar arasında  $R^2$  değeri en yüksek olan modelin iki değişken arasındaki bağıntıyı açıklayan en iyi regresyon modeli olduğu saptanmıştır. Bulunan tüm matematiksel modellerin değişkenler arasındaki bağıntıyı açıklayıcılık yüzdelerinin oldukça yüksek olduğu ve istatistiki açıdan önemli olduğu görülmüştür. Modellerin tahmini değerlerinin gerçek değerlere yakın olduğu ve bu tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki hata oranlarının oldukça düşük olduğu gözlenmiştir. Elde edilen matematiksel modeller kullanılarak ölçme yapılmayan veriler hakkında da gerçeğe en yakın tahminlerde bulunabilmektedir.

Deney sonuçları ışığında bundan sonraki çalışmalara yön vermesi için aşağıdaki bazı öneriler yapılabilir.

1. Maliyet-fayda analizi yapılarak doğal zeolit yerine, kanal yapıları daha düzenli sentetik zeolitler ve daha aktif metaller kullanılarak başka katalizörler üzerinde çalışmalar yapılabilir. Zeolit üzerinde daha fazla aktif metal bırakabilmek için daha farklı iyon değiştirme yöntemleri denenebilir.
2. Fakir yanma şartlarında  $NO_x$  indirgeme aktivitesini koruyan zeolit katalizörler, sürekli fakir yanma şartlarında çalışan dizel motoru egzozundaki  $NO_x$ 'in indirgenmesinde kullanılabilir. Bunun için dizel motor egzozundaki hidrokarbon miktarı yetersiz olduğu için egzozu ilave bir indirgen madde (hidrokarbon, üre, amonyak vs.) ilavesiyle birlikte kullanılabilir.
3. Yüzey hızı artınca egzozdaki basınç kaybı ve buna bağlı olarak güç kaybı arttığı ve katalizörün aktivitesi azaldığı için zeolit katalizörün yerleştirildiği katalizör yatağının tasarımı tekrar gözden geçirilebilir. Katalizör yatağı TWC'de olduğu gibi tüm egzoz gazlarının katalizör aktif maddesine temas edeceği fakat akış direncinin en az olacağı bir şekilde yeniden tasarlanabilir.

4. Deneyleerde kullanılan egzoz emisyon analiz cihazının H<sub>2</sub>O ölçme özelliği olmadığından katalizörün hidrotermal dayanımı test edilememiştir. Bunun için egzoz gazı içerisindeki su miktarı değiştirilerek zeolit katalizörlerin hidrotermal dayanımları üzerine yeni çalışmalar yapılabilir.

5. Daha düşük egzoz gaz sıcaklıklarında aktif olan ve geniş sıcaklık penceresinde aktivitesini koruyan katalizörler geliştirmek için yeni çalışmalar yapılabilir.

6. Ni-Z ve V-Z katalizörlerin bu aktiviteleriyle tek başına TWC ile rekabet etmeleri zor görünmektedir. Ancak daha düzenli kanal yapılarına sahip sentetik zeolit ve daha aktif metaller kullanılarak özellikle NO<sub>x</sub>'in fakir karışım şartlarında da indirgenmesine olanak verecek başka zeolit katalizörler geliştirilip ilave katalizör olarak kullanılabilirler.

Dünyada ve ülkemizde başta büyük kentler olmak üzere her geçen gün artan hava kirliliği insan sağlığını ve hayatını tehdit edecek ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu durum karşısında dünyada ve ülkemizde hükümetler bir takım tedbirler almak zorunda kalmışlar ve birçok emisyon standartları ortaya koymuşlardır. Getirilen katı emisyon sınırlamaları, otomotiv üreticilerini ve araştırmacıları egzoz emisyonlarının azaltılması yönünde çalışmalar yapmaya sevk etmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler ışığında, daha temiz bir çevre için daha dayanıklı, ekonomik, geniş lamda aralığında ve geniş sıcaklık penceresinde egzoz emisyonlarının uzaklaştırılmasında aktif olan katalizörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmaların yoğunlaşması gerektiği düşünölmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] SAKIZCI, M., Zeolit ve Silikat Üzerinde Egzoz Gazlar ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu (Katalitik Konvertörler), Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1997.
- [2] 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.
- [3] IWAMOTO, M., Proceedings of Meeting on Catalytic Technology for Removal of Nitrogen Monoxide, p.17, Tokyo, Japan, 1990.
- [4] MOSQUEDA-JIMÉNEZ, B.I., JENTSY, A. ve ark., Reduction of Nitric Oxide by Propene and Propane on Ni-exchanged Mordenite, Applied Catalysis B: Environmental, 43, pp. 05–115, 2003.
- [5] DAS, R.K., GHOSH, B.B. ve ark., Catalytic Control of SI Engine Emissions over Ion-Exchanged X-Zeolite, ASME, 980935, pp.153-156, 1998.
- [6] DAS, R.K., BHATTACHARYYA, S. ve ark., Theoretical and experimental analysis of iron-exchanged X-zeolite catalyst for SI engine emission control, Experimental Thermal and Fluid Science, 19, pp. 214-222, 1999.
- [7] KONNO, M., CHIKAHISA, T. ve ark., Catalytic Reduction of NO<sub>x</sub> in Actual Diesel Engine Exhaust, SAE, 920091, pp. 11-18, 1992.
- [8] NAG, P., GHOSH, B.B. ve ark., NO<sub>x</sub> Reduction in SI Engine Exhaust Using Selective Catalytic Reduction Technique, SAE, 980935, pp. 153-156, 1998.
- [9] CIAMBELDI, P., CORBO, P. ve ark., Potentialities and limitations of lean de-NO<sub>x</sub> catalysts in reducing automotive exhaust emissions, Catalysis Today, 59, pp. 279–286, 2000.



- [10] PETERSSON, M., HOLMA, T. ve ark., Lean hydrocarbon selective catalytic reduction over dual pore system zeolite mixtures, *Journal of Catalysis*, 235, pp. 114–127, 2005.
- [11] HOLMA, T., PALMQVIST, A. ve ark., Continuous lean NO<sub>x</sub> reduction with hydrocarbons over dual pore system catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, pp. 95–100, 2004.
- [12] BHATTACHARYYA, S., DAS, R.K. ve ark., Emission Control Through Cu-Exchanged X-Zeolite Catalysts: Experimental Studies and Theoretical Modelling, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, vol.122, sh.106, 2000.
- [13] BHATTACHARYYA, S., DAS, R.K. ve ark., Reduction of NO<sub>x</sub> in gasoline engine exhaust over copper- and nickel- exchanged X-zeolite catalysts, *Energy Conversion and Management*, 42, pp. 2019-2027, 2001.
- [14] SUBBIAH, A., BYONG, K.C. ve ark., NO<sub>x</sub> reduction over metal-ion exchanged novel zeolite under lean conditions: activity and hydrothermal stability, *Applied Catalysis B: Environmental*, 42, pp.155–178, 2003.
- [15] SEIJGER, G.B.F., VAN KOOTEN, N. ve ark., Screening of silver and cerium exchanged zeolite catalysts for the lean burn reduction of NO<sub>x</sub> with propene, *Applied Catalysis B: Environmental*, 40, pp. 31–42, 2003.
- [16] XU, L., MCCABE, R.W. ve ark., NO<sub>x</sub> self-inhibition in selective catalytic reduction with urea (ammonia) over a Cu-zeolite catalyst in diesel exhaust, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39, pp. 51–63, 2002.
- [17] SAAID, I.M., MOHAMED, A.R. ve ark., Activity and characterization of bimetallic ZSM-5 for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub>, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 189, pp. 241–250, 2002.
- [18] CHEN, H.Y., WANG, X. ve ark., Reduction of NO<sub>x</sub> over various Fe/zeolite catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 194 –195, pp. 159–168, 2000.
- [19] VAN KOOTEN, W.E.J., KRIJNSEN, H.C. ve ark., Deactivation of zeolite catalysts used for NO<sub>x</sub> removal, *Applied Catalysis B: Environmental*, 25, pp. 125–135, 2000.
- [20] CHUNG, S.Y., OH, S.H. ve ark., Hydrothermal stability of dealuminated mordenite type zeolite catalysts for the reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn condition, *Catalysis Today*, 54, pp. 521–529, 1999
- [21] PIEHL, G., LIESE, T., GRUNERT, W., Activity, selectivity and durability of VO–ZSM-5 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by ammonia, *Catalysis Today*, 54, pp. 401–406, 1999.

- [22] KIM, M.H., HWANGL, U.C. ve ark., The characteristics of a copper-exchanged natural zeolite for NO reduction by NH<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, *Catalysis Today*, 44, pp. 57-65, 1998.
- [23] MISHIMA, H., HASHMOTO, K. ve ark., Selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> over natural zeolites and its application to stationary diesel engine exhaust, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19, pp. 119-126, 1998.
- [24] CHEN, H.Y., SHEN, S.C. ve ark., Catalytic reduction of NO over Co/beta-zeolite: effects of synthesis condition of beta-zeolites, Co precursor, Co loading method and reductant, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, pp. 37-47, 2004.
- [25] HEYWOOD, J.B, *Internal Combustion Engine Fundamentals*, Mc Graw-Hill International Edition, Singapore, 1988.
- [26] KUTLAR, O.A., ERGENEMAN, M., ARSLAN, H., MUTLU, M., *Taşıt Egzozundan Kaynaklanan Kirleticiler*, Birsen Yayınevi, sh. 4-8, İstanbul, 1998.
- [27] KESKİN, A., *Manisa - Gördes Yöresi Klinoptilolitinin Benzinli Motorlarda Kullanımı Üzerine Bir Araştırma*, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [28] ALKAYA, B., YILDIRIM, A.M., *Taşıt Kaynaklı Kirleticilerin Azaltılma Yöntemleri*, *Ekoloji Dergisi* Cilt: 9, Sayı: 34, sh.15-20, 2000.
- [29] CHENG, W.K., HAMRIN, D. and HEYWOOD, J.B., *An Overwiev of Hydrocarbon Emissions Mechanisms in Spark-Ignition Engines*, SAE Paper No: 932708, 1993.
- [30] STONE, R., *Motor Vehicle Fuel Economy*, Macmillan Educational Ltd.,Houndsmills, 1989
- [31] TOYOTA, *Emisyon Kontrol Sistemleri*, Toyota Yayın No: Tr 0007 E20292, 1992.
- [32] 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, sh. 16, 1996.
- [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, Bursa, 1997.

- [35] BORAT, O., BALCI, M., SÜRME, A., Hava Kirlenmesi ve Kontrol Tekniği, Teknik Eğitim Vakfı Yayınları-3, Ankara, 1994.
- [36] BENSON, R.S., WHITEHOUSE, N.D., Internal Combustion Engines, vol.1, Pergamon Pres, Newyork, 1979.
- [37] KAYTAKOĞLU, S., VAR, F., ve ÖCAL, S.E., Motorlu Taşıtlardan Kaynaklanan Kirlilik ve Giderilme Yöntemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü 3. Ulusal Sempozyumu, Ankara, sh. 143-155, 1995.
- [38] SCHAFFER, F., BASSHUYSEN, R.V., Reduced Emissions and Fuel Consumption in Automobile Engines, Springer-Verlag Press, Almanya, 1995.
- [39] SORUŞBAY, C., Otomobillerde Kurşunsuz Benzin Kullanımı, Bilim ve Teknik Dergisi, sh. 192, 1990.
- [40] 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, Ankara, sh. 9-91-93, 2001.
- [41] SUNAY, Ç., İnsan Geleceğiyle mi Oynuyor?, Bilim ve Teknik, c.33, s.392,sh.36-46, 2000.
- [42] ÇELİKTE, İ., Türkiye’de Katalitik Dönüştürücü İhtiyacının Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma, Doktora Tezi, Gazi Ün. Fen Bilimleri Enstitüsü, 1996.
- [43] KALELİ, H., The Impact of Crankcase Oil Containing Phosphorus on Catalytic Convertors And Engine Exhaust Emissions, Industrial Lubrication and Tribology, v.53, n.6, pp. 237-255, 2001.
- [44] KALELİ, H., Engine Emissions and Poissoning Effect of Syntetic Oil’s Additives on Catalytic Converter Using an Engine Dynamometer, Industrial Lubrication and Tribology, v.55, n.4, 2003, pp.162-177, 2003.
- [45] Daha çevreci ve Temiz motorlar için Euro 4-5’e geçişte EGR’mi? SCR’mi?, Taşıyanlar Dergisi, cilt. 6, sh. 42-47 2006.
- [46] AYHANER, M., Modern Taşıt Teknolojisinde Emisyon Azaltma Yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, sh. 28, 29, 30, 39, 40, 2000.
- [47] YAMAN, H., Benzinli Motorlarda Egzoz Emisyonlarına Etki Eden Faktörlerin Deneysel Olarak İncelenmesi, Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bilim Uzmanlığı Tezi, 2004.

- [48] DİNLER, N. ve YÜCEL, N., Benzin ve LPG Kullanılarak İki Farklı Motorun Egzoz Emisyon Davranışlarının Deneysel İncelenmesi, 7. Uluslararası Yanma Sempozyumu, sh. 242-243, Ankara, 2002.
- [49] BALIKÇI F., Hidrojence Zengin Yakıtlardan Karbonmonoksidin Seçici Oksidasyonu için Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü., 2001.
- [50] SALMAN S., Seramik Konvertörler ve Türkiye Sartlarında Kullanımı, 5.Yanma Sempozyumu, Bursa, sh.560-563., 1998.
- [51] <http://www.obitet.gazi.edu.tr/sunular/26.ppt>, 23.11.2007.
- [52] ATAMAN, K., İçten yanmalı motorlarda yanma sonrasında egzoz emisyonlarını iyileştirme yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniv., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2003.
- [53] BOVER, H., Emission Control for SIE's, Bosch.2001.
- [54] Automotive Handbook. Third Edition, Bosch, 2000.
- [55] BALCI, M., ÇELİKTEN İ., Benzinli Motorlu Taşıtlarda Kullanılan Katalitik Konvertörler, Endüstriyel Teknoloji, sh. 41-47, Mayıs, 1995.
- [56] BHATTACHARYYA, S., DAS, R.K., Catalytic Control of AutomotiveNO<sub>x</sub> : A Review, International Journal of Energy Research, vol.23, pp. 351-369, 1999.
- [57] TRAA, Y., BURGER, B., WEITKAMP, J., Zeolite-based materials for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with hydrocarbons, Microporous and Mesoporous Materials, vol.30, pp. 3-41, 1999.
- [58] GIESHOFF, J., SCHAFFER-SINDLINGER, A., SPURK, P., Advanced Urea SCR Catalyst for Automotive Applications, SAE paper, 010514, 2001.
- [59] CHARLTON, S., Developing Diesel Engines to Meet Ultra-low Emission Standards, SAE paper, 013628, 2005.
- [60] KOEBEL, M., ELSENER, M., NO<sub>x</sub> reduction in the exhaust of mobile heavy-duty diesel engines by urea-SCR, Topics Catalyst, vol. 30/31, p.43-48, 2004.
- [61] AGRI, H., Production Information Sheet Urea Solution, Hydro, North America, 2000.
- [62] EUROPEAN FERTILIZER AND MANUFACTURERS ASSOCIATION, Production of Urea and Urea Ammonium Nitrate Booklet, 5/8, Brussels, Belgium, 2000.

- [63] KING, R.T., Design of a Selective Catalytic Reduction System to Reduce NO<sub>x</sub> Emissions of the Future Truck, West Virginia University, 2003.
- [64] KOEBEL, M., ELSENER, M., KLEEMAN, M., Urea-SCR: a promising technique to reduce NO<sub>x</sub> from automotive engines, *Catalysis Today*, vol. 59, pp. 335-345, 2000.
- [65] CHEN, M., WILLIAMS, S., Modeling and Optimization of SCR-Exhaust Aftertreatment System, SAE paper, 010969, 2005.
- [66] SONG, Q. AND VHU, G., Model-Based, Closed-Loop Control of Urea SCR Exhaust Aftertreatment System for Diesel Engine, SAE paper, 202-01-0287, 2002.
- [67] LIU, Z., WOO, S.I., Recent Advances in Catalytic DeNO<sub>x</sub> Science and Technology, *Catalysis Reviews*, vol. 48:1, pp. 43-89, 2006.
- [68] NEJAR, N., ILLAÑ-GÓMEZ, M.J., Potassium-copper and potassium-cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel engine exhaust, *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 70, pp. 261-268, 2007.
- [69] EMİROĞLU, A.O., ELDOĞAN, O., Fakir Yanmalı Benzin Motoru ve Dizel Motorlarında Oksijen Fazlalığında Azot oksitlerin Hidrokarbonla Seçici Katalitik İndirgenmesi(HC-SCR), 10. Uluslararası Yanma Sempozyumu, Sakarya, 2008.
- [70] SEKER, E., GULARI, E., Activity and N<sub>2</sub> selectivity of sol-gel prepared Pt/alumina catalysts for selective NO<sub>x</sub> reduction, *Journal of Catalyst*, vol. 194 (1), pp. 4-13, 2000.
- [71] BURCH, R., The effect of promoters on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the reduction of NO by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> under lean-burn conditions, *Applied Catalyst B*, vol. 11(2), pp. 207-216, 1997.
- [72] FRITZ, A., PITCHON, V., The current status of research on automotive lean NO<sub>x</sub> catalysis, *Applied. Catalyst B*, vol. 13(1), pp. 25, 1997.
- [73] HANEDA, M., KINTAICHI, Y., SHIMADA, H., HAMADA, H., Selective reduction of NO with propene over Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of sol-gel method on the catalytic performance, *Journal Catalyst*, vol. 192(1), pp. 137-148, 2000.
- [74] NAM, I.S., HYEON, M., New Opportunity for HC-SCR Technology to Control NO<sub>x</sub> Emission from Advanced Internal Combustion Engines, *Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, vol. 18, 2004.

- [75] SHIMIZU, K., MAESHIMA, H., SATSUMA, A., HATTORİ, T., Applied Catalyst:B, pp. 18-163, 1998.
- [76] BROSIUS, R., MARTENS, J.A., Reaction Mechanisms of Lean-Burn Hydrocarbon SCR over Zeolite Catalysts: Scientific and Technical Developments in Automotive Emissions Control Since the 1970s, Topics in Catalysis, vol. 28, pp. 119-130, 2004.
- [77] DIESELNET, Selective Catalytic Reduction, 2004 [http://www.dieselnet.com/tech/cat\\_scr.html](http://www.dieselnet.com/tech/cat_scr.html), 16.09.2008.
- [78] KOCAKUŞAK, S., SAVAŞCI, Ö.T., AYOK, T., Doğal zeolitler ve uygulama alanları, M.A.M. Raporu, No:KM362, Kocaeli, 2001.
- [79] YÖRÜKOĞULLARI, E., Doğal Zeolitlerde Fiziksel Adsorpsiyon Uygulamaları, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, pp. 1-58, 1997.
- [80] FLANIGEN, M., Zeolites and Molecular Sieves an Historical Perspective, In: Introduction to Zeolite Science and Practices, Elsevier, Amsterdam, pp.13-55, 1991.
- [81] AKALIN, R., Bazı Atık Gaz Bileşenlerinin Tutulmasına Yönelik Filtre Malzemesi Olarak Klinoptilolit Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [82] DPT Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Diğer Endüstri Mineralleri, Cilt 1, sh.179-199, Ankara, 1996.
- [83] YÜCEL, H., ÇULFAZ, A., Doğal ve yapay zeolitlerin endüstriyel kullanım alanları, O.D.T.Ü Uygulamalı Araştırmalar Dergisi Eki, Ankara, 3(10), sh.1-32, 1984.
- [84] YÜCEL, H., Zeolitler ve uygulama alanları, III. Ulusal Kil Sempozyumu, pp. 391-402, 1987.
- [85] SHEPPARD, A.R., Zeolites in sedimentary rocks, Industrial Minerals and Rocks, AIME yayını, pp. 1257-1262, New York, 1975.
- [86] BAYSAL, O., GÜNDOĞDU, M.N. ve ark., Bigadiç zeolit oluşumlarının ekonomik jeolojik incelenmesi projesi, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama Araştırma Merkezi, Proje Kodu: Yuvam/85-2, sh. 61-79, Ankara, 1986.
- [87] ÖZ, E., Alkil Aromatik Bileşiklerin Sentetik Zeolitler Üzerinde Hidrojenasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniv., F.B.E., 2003.

- [88] ALBAYRAK, M., Zeolitten Hafif Yapı Malzemesi Üretilmesi, MTA Proje Raporu, 2002.
- [89] GÜNDOĞDU, M.N., GİRĞİN, İ. ve ark., Bigadiç klinoptilolitli tüflerinin sanayide ve çevre kirliliği azaltılmasında kullanım olanaklarının araştırılması, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama Araştırma Merkezi, sh. 65-66, Ankara, 1991.
- [90] <http://www.teknomin.com.tr/turkce/zeolit.html>, 12.04.2008.
- [91] TSITSISHVILI, G.V., ANDRONİKASHVILI, T.G. ve ark. Natural Zeolites, Ellis Harwood Ltd Ed. Williams, P.A., pp. 290, 1992.
- [92] WIRSCHING, U.B., HÖLLER, H., Experimental Studies on Zeolite Formation Conditions, Eur.J.Mineral 1, pp. 489-506.,1989.
- [93] İLERİ, S., Zeolitler, Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Enstitüsü yayını, pp. 40-44, Ankara, 1978.
- [94] HAY, R.L., Geologic Occurrence of Zeolites, Naturel Zeolites: Occurrence, Properties, Use, Mumpton, Pergamon Press , pp.135-143.,1978.
- [95] ÖZDEMİR, İ.B., Sabit ve Akışkan Yataklı Kolon Reaktörlerde Doğal Kil Mineralleri Kullanılarak Amonyanın Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. F.B.E., 1999.
- [96] ÖNER, F., ALBAYRAK, M. ve ark., Zeolitli Tüflerin Jeolojik, Mineralojik, Kimyasal İncelenmesi ve Sanayide Kullanılabilirliğinin Araştırılması, MTA Proje Raporu, 2000.
- [97] ERSOY, B., Klinoptilolit (Doğal Zeolit): Özellikleri, Kullanım Alanları ve Türkiye Açısından Önemi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2(1), pp. 41-42, 2000.
- [98] ORHUN, Ö., Zeolitlerde İyon Değişimi, Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 1997.
- [99] ÜLKÜ, S., TURGUT, F. ve ark., Zeolitler ve Uygulama Alanları, Ulusal Kil Sempozyumu Tebliğleri, pp. 378-399, Eskişehir, 1991.
- [100] ÇETİNEL, G., ESENLİ, F. ve ark., Zeolit, M.T.A Genel Müdürlüğü, Maden Etütleri Dairesi Özel Arşivi, pp. 165-185, Ankara 1995.
- [101] DPT, Genel Endüstri Mineralleri II, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, pp. 55-65, Ankara, 2001.

- [102] FAGHIHIAN, H., MARAGE, M.G. ve ark., The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear waste water and  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  from municipal waste water, *Applied Radiation Isotopes* v 50 n 4 p 655-660, 1999.
- [103] KESRAOUI-OUKI, S., KAVANNAGH, M. ve ark., Performance of Natural Zeolites For the Treatment of Mixed Metal-Contaminated, *Waste Management and Research*, vol. 15, pp. 383-394, 1997.
- [104] ZAMZOW, M.J., MURPHY, E.J. ve ark., Removal of Metal Cations From Water Using Zeolites, *Separations Science and Technology*, vol. 27(14), pp. 1969-1984. 1992.
- [105] CURKOVIC, L., STEFANOVIC, S., FILIPAN, T., Metal Ion Exchange by Natural and Modified Zeolites, *Water Research Technology*, vol. 31(6), sh. 1379-1382, 1997.
- [106] ÇETİNEL, G., ESENLİ, F. ve ark., Diğer Endüstri Mineralleri 1, Yeni 5 Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisas Komisyonu, D.P.T. Raporu No:2421, Ankara, 1996
- [107] DİKMEN, S., Doğal gazın doğal zeolitlerde adsorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1998.
- [108] YÖRÜKOĞULLARI, E., ORHUN, Ö., Increasing the effective energy storage capacity of natural zeolite from Balıkesir, Turkey, *Natural Zeolites, Bulgaria*, sh. 161-164, 1997.
- [109] KLEMER, M.I., MESTRIĆ, F.Z. ve ark., The effect of the zeolite clinoptilolite on serum chemistry and hematopoieses in mice, *Food and Chemical Toxicology*, vol. 39, pp. 717-727, 2001.
- [110] ORHUN, Ö., Zeolitlerde iyon değişimi, Anadolu Üniversitesi Yayınları no: 989, vol. 41,49, Eskişehir, 1997.
- [111] GÜNDOĞDU, M.N., YALÇIN, H. ve ark. Mineralogical and Geomical Characteristich of Zeolite Deposits Associated with Borates in the Bigadiç, Emed and Kırka Neogene Lacustrine Basins, Western Turkey, *Mineralium Deposita*, vol. 31, sh. 429-513
- [112] ESENLİ, F., Türkiye’de Doğal Zeolit Rezervleri Madenciliği Üretim ve Pazar Durumu, TÜBİTAK MAM Seminerleri, 2002.
- [113] ZÜNBÜL, B., AAS, XRPD, SEM/EDS, and FTIR Studies of the effect of calcite and magnesite on the uptake of  $Pb^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  ions by natural kaolinite and clinoptilolite, Yüksek Lisans Tezi, İzmir Institute of Technology, 2005.



- [114] EBİLLER, S., Platin-Metal Oksit Katalizörleri Üzerinde Karbonmonoksitin Oksidasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [115] [www.zetaenerji.com/default.asp?page=urunlerimiz](http://www.zetaenerji.com/default.asp?page=urunlerimiz). 12.02.2009.
- [116] NORTH,R.J., NOLAND,R.B., OCHIENG,W.Y., and POLAK,J.W., Modelling of particulate matter mass emissions from a light duty diesel vehicle, Transportation Research Part D, 11, pp.344-357, 2006.
- [117] ÖZDAMAR, K., Paket Programlar ile İstatiksel Veri Analizi-1, Kaan Kitabevi, sh:549-588, Eskişehir, 2002.

# EKLER

## Ek A. Klinoptilolit mineralinin ASTM kartı

Clinoptilolite		39-1383			i		
KNa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> (Si <sub>29</sub> Al <sub>7</sub> )O <sub>72</sub> ·24H <sub>2</sub> O		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Potassium Sodium Calcium Aluminum Silicate Hydrate		8.95	100	020	2.795	16	530,62T
		7.93	13	200	2.730	16	26T
		6.78	9	20T	2.667	4	202,042
Rad. CuKα <sub>1</sub> λ 1.54051 Filter Ni d-sp Diff. Cut off Int. Diffractometer I/I <sub>cor.</sub> Ref. Gottardi, G., Galli, E., <i>Natural Zeolites</i> , 341 (1985)		5.94	3	220	2.527	6	620,170
		5.59	5	130	2.485	3	351,71T
Sys. Monoclinic S.G. C2/m (12) a 17.671(11) b 17.912(6) c 7.410(3) A C α β 116.37(3) γ Z 1 mp Ref. Koyamo, K., Takeuchi, Y., <i>Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.</i> , 145 216 (1977) D <sub>x</sub> 2.17 D <sub>m</sub> 2.10 SS/FOM F <sub>30</sub> =23(.017,78)		5.24	10	31T	2.458	3	64T
		5.12	12	11T	2.437	8	261,511
Ref. Wise, W., Nokleberg, W., Kokinos, M., <i>Am. Mineral.</i> , 54 887 (1969)		4.65	19	13T	2.422	5	441
		4.35	5	40T	2.319	2	37T
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.976	61	131	2.089	3	372,621
		3.955	63	400,330	2.056	2	113,371
Ref. Wise, W., Nokleberg, W., Kokinos, M., <i>Am. Mineral.</i> , 54 887 (1969)		3.905	48	240	2.016	2	643,752
		3.835	7	221	1.974	4	190
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.738	6	24T			
		3.707	5	041			
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.554	9	31T			
		3.513	4	112			
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.424	18	22T			
		3.392	12	40T			
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.316	6	002			
		3.170	16	42T			
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		3.120	15	441			
		3.074	9	13T			
Color Colorless Specimen from Agoura, California, USA. Empirical formula: K <sub>1.05</sub> Na <sub>1.76</sub> Ca <sub>1.9</sub> Mg <sub>0.17</sub> (Si <sub>29.2</sub> Al <sub>6.72</sub> )O <sub>72</sub> ·23.7H <sub>2</sub> O. Zeolite group, heulandite subgroup. C.D. Cell: a=15.838, b=17.912, c=7.410, β=91.59, a/b=0.8842, c/b=0.4137, S.G.=12/m (12). Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> used as internal standard. PSC: mC185. To replace 22-1236, 24-319 and 25-1349.		2.998	18	351			
		2.971	47	151			

Ek B. Katalizörlerin dönüşüm verimlerinin en ideal model özetleri ve parametre tahminleri tabloları

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,853	37,739	2	13	0,000	-219,824	474,636	-228,61	

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,983	258,285	3	13	0,000	22,531	-0,364	0,002	-3,86E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,993	245,61	3	5	0,000	45,159	-0,001	6,48E-09	-3,19E-14

The independent variable is YH.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,768	21,529	2	13	,000	-87,154	154,723	0,000	-45,575

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,954	89,14	3	13	0,000	62,238	-0,869	0,004	-4,88E-06

The independent variable is SIC.

Ek B. Devam

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,974	110,611	2	6	0,000	29,869	0,000	8,41E-10	
Cubic	0,974	62,96	3	5	0,000	28,682	0,000	-5,73E-10	7,73E-15

The independent variable is YH.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,737	18,261	2	13	0,000	-87,673	148,42	0,000	-42,233

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,99	418,175	3	13	0,000	16,875	-0,286	0,002	-2,42E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: NiZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,963	77,153	2	6	0,000	19,931	-2,10E-05	-7,97E-10	
Cubic	0,963	42,884	3	5	0,001	20,1	-3,20E-05	-5,96E-10	-1,10E-15

The independent variable is YH.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,808	27,417	2	13	0,000	-122,296	288,709	-146,445	

The independent variable is HFK.

Ek B. Devam

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,9	39,022	3	13	0,000	2,619	-0,088	0,001	-2,42E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,961	40,822	3	5	0,001	30,207	0,000	5,21E-09	-3,72E-14

The independent variable is YH.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,666	12,941	2	13	0,001	-115,76	247,47	-114,848	
Cubic	0,666	12,941	2	13	0,001	-115,76	247,47	-114,848	0,000

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,936	63,405	3	13	0,000	46,296	-0,663	0,003	-3,69E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,972	58,703	3	5	0,000	27,424	0,000	3,64E-09	-1,44E-14

The independent variable is YH.

Ek B. Devam

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,676	13,569	2	13	0,001	-65,804	142,756	-67,24	
Cubic	0,676	13,569	2	13	0,001	-65,804	142,756	-67,24	0,000

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,893	36,226	3	13	0,000	4,406	-0,083	0,001	-1,28E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: VZ.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,929	21,656	3	5	0,003	8,975	8,71E-05	-2,52E-09	1,27E-14

The independent variable is YH.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,669	13,137	2	13	0,001	53,61	95,364	-104,34	
Cubic	0,669	13,137	2	13	0,001	53,61	95,364	-104,34	0,000

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.NOx.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,927	55,141	3	13	0,000	171,683	-2,548	0,012	-1,59E-05

The independent variable is SIC.

Ek B. Devam

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,869	43,04	2	13	0,000	-338,349	518,889	0,000	-115,113

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.HC.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,981	225,404	3	13	0,000	19,414	-0,37	0,003	-5,08E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,904	61,557	2	13	0,000	-284,58	461,846	0,000	-102,667

The independent variable is HFK.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: TWC.CO.verim

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Cubic	0,92	49,566	3	13	0,000	22,707	-0,716	0,006	-8,91E-06

The independent variable is SIC.

**Model Summary and Parameter Estimates**

Dependent Variable: Basınç Düşmesi

Equation	Model Summary					Parameter Estimates			
	R Square	F	df1	df2	Sig.	Constant	b1	b2	b3
Quadratic	0,993	451,34	2	6	0,000	2,057	0,000	9,15E-10	
Cubic	0,993	252,478	3	5	0,000	2,531	7,26E-05	1,48E-09	-3,09E-15

The independent variable is YH.

Ek C. Katalizörlerin dönüşüm verimleri ve regresyon analizi ile bulunan matematiksel modellerin tahmini değerleri ile bu tahmini değerler ile gerçek değerler arasındaki hata payları

Ek C1. HFK' ya göre NO<sub>x</sub> emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

HFK	Ni-Z NO <sub>x</sub> verim	V-Z NO <sub>x</sub> verim	TWC NO <sub>x</sub> verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
0,713	6,135	8,282	51,227	2,374	3,761	9,106	-0,823	68,561	-17,334
0,808	10,158	13,093	55,982	14,431	-4,273	15,372	-2,28	62,544	-6,562
0,843	16,054	16,054	58,994	17,833	-1,779	17,015	-0,961	59,853	-0,859
0,849	17,009	18,131	64,673	18,36	-1,351	17,261	0,87	59,366	5,307
0,909	21,016	20,055	74,725	22,725	-1,708	19,136	0,919	54,082	20,643
0,915	21,066	21,066	77,571	23,07	-2,005	19,266	1,8	53,512	24,059
0,991	30,028	22,057	83,596	26,027	4,001	19,994	2,063	45,646	37,95
1,034	32,066	24,028	19,188	26,53	5,535	19,657	4,371	40,661	-21,473
1,074	29,013	22,06	19,914	26,24	2,773	18,857	3,203	35,678	-15,763
1,089	28,084	18,023	18,81	25,942	2,142	18,436	-0,414	33,723	-14,913
1,111	25,048	14,066	13,776	25,319	-0,271	17,7	-3,634	30,771	-16,994
1,209	16,045	8,085	8,209	19,857	-3,812	12,698	-4,613	16,394	-8,185
1,211	15,044	7,08	9,102	19,7	-4,655	12,566	-5,487	16,079	-6,977
1,291	10,068	6,143	6,655	11,912	-1,844	6,351	-0,207	2,824	3,831
1,309	9,18	5,273	4,102	9,756	-0,577	4,694	0,58	-0,343	4,444
1,351	8,213	5,072	4,831	4,151	4,062	0,459	4,614	-7,994	12,825

Ek C2. HFK' ya göre HC emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

HFK	Ni-Z HC verim	V-Z HC verim	TWC HC verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
0,713	9,016	3,005	8,743	6,101	2,915	2,301	0,705	-11,015	19,758
0,808	11,027	4,563	11,407	13,962	-2,936	9,216	-4,653	20,676	-9,269
0,843	14,108	11,203	19,917	16,216	-2,108	11,24	-0,037	30,757	-10,84
0,849	17,467	12,227	19,214	16,567	0,9	11,559	0,668	32,398	-13,184
0,909	17,436	16,41	25,128	19,524	-2,088	14,293	2,117	47,428	-22,3
0,915	18,325	17,277	51,832	19,764	-1,439	14,521	2,756	48,792	3,04
0,991	24,194	19,355	84,677	21,92	2,274	16,693	2,662	63,886	20,791
1,034	24,038	20,192	83,654	22,417	1,622	17,333	2,859	70,632	13,022
1,074	23,75	8,75	81,25	22,41	1,34	17,548	-8,798	75,743	5,507
1,089	23,457	17,284	81,481	22,291	1,165	17,534	-0,25	77,371	4,111
1,111	22,951	18,033	80,328	22,002	0,949	17,42	0,613	79,472	0,856
1,209	19,118	16,176	80,882	19,052	0,066	15,56	0,617	84,711	-3,828
1,211	19,231	15,385	80,769	18,963	0,268	15,499	-0,114	84,748	-3,978
1,291	6,863	13,725	81,373	14,498	-7,635	12,309	1,417	83,919	-2,546
1,309	15,094	10,377	81,132	13,244	1,85	11,388	-1,011	83,114	-1,982
1,351	12,821	9,402	81,197	9,963	2,857	8,951	0,451	80,352	0,844



Ek C3. HFK' ya göre CO emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

HFK	Ni-Z CO verim	V-Z CO verim	TWC CO verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
0,713	5,142	2,663	20,845	2,423	2,72	1,799	0,864	6,545	14,3
0,808	9,091	2,035	27,408	10,126	-1,035	5,645	-3,61	34,826	-7,417
0,843	11,051	5,072	32,79	12,374	-1,323	6,756	-1,684	43,813	-11,024
0,849	12,086	8,187	38,207	12,727	-0,642	6,93	1,257	45,277	-7,07
0,909	13	10	45	15,748	-2,748	8,403	1,597	58,664	-13,664
0,915	15,248	11,348	60,638	15,998	-0,75	8,524	2,824	59,878	0,76
0,991	19,048	11,565	90,476	18,364	0,684	9,633	1,932	73,296	17,18
1,034	19,355	9,677	90,323	19,038	0,317	9,917	-0,239	79,278	11,045
1,074	20,833	8,333	87,5	19,235	1,599	9,957	-1,624	83,798	3,702
1,089	21,739	8,696	86,957	19,201	2,538	9,917	-1,221	85,233	1,724
1,111	19,048	9,524	85,714	19,047	0,001	9,803	-0,279	87,082	-1,368
1,209	16	8	88	16,832	-0,832	8,506	-0,506	91,618	-3,618
1,211	15,385	7,692	88,462	16,76	-1,376	8,466	-0,773	91,648	-3,186
1,291	11,111	7,407	88,889	13,063	-1,952	6,428	0,98	90,769	-1,88
1,309	20	6,667	90	12,002	7,998	5,85	0,816	90,017	-0,017
1,351	4	4	88	9,199	-5,199	4,334	-0,334	87,467	0,533

Ek C4. Sıcaklığa göre NO<sub>x</sub> emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

SIC	Ni-Z NO <sub>x</sub> verim	V-Z NO <sub>x</sub> verim	TWC NO <sub>x</sub> verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
127	7,143	8,242	7,967	4,793	2,35	4,856	3,385	-2,098	10,065
134	9,264	9,264	11,172	6,596	2,668	6,465	2,8	1,658	9,514
152	10,224	9,227	14,713	10,919	-0,694	10,28	-1,053	10,929	3,785
176	15,122	11,057	18,211	15,979	-0,857	14,648	-3,591	22,429	-4,217
191	17,118	13,054	19,828	18,733	-1,615	16,962	-3,908	29,116	-9,288
213	19,08	15,039	21,212	22,204	-3,125	19,776	-4,736	38,228	-17,016
231	21,069	21,069	24,214	24,542	-3,473	21,565	-0,496	45,068	-20,854
247	24,093	24,093	30,242	26,24	-2,148	22,768	1,325	50,683	-20,441
277	27,093	26,058	64,722	28,462	-1,369	24,04	2,018	60,032	4,691
287	29,074	28,056	81,852	28,923	0,151	24,179	3,876	62,806	19,046
299	32,088	27,074	85,962	29,292	2,795	24,159	2,915	65,909	20,052
318	34,057	25,058	84,251	29,466	4,591	23,706	1,352	70,32	13,932
346	32,04	21,03	83,345	28,804	3,236	22,101	-1,071	75,694	7,651
365	30,027	19,041	79,228	27,731	2,295	20,376	-1,335	78,578	0,65
387	26,017	17,016	77,435	25,86	0,157	17,736	-0,72	81,145	-3,71
406	22,026	14,016	76,796	23,7	-1,674	14,902	-0,885	82,697	-5,901
423	18,051	12,053	75,606	21,34	-3,29	11,929	0,124	83,562	-7,957

Ek C5. Sıcaklığa göre HC emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

SIC	Ni-Z HC verim	V-Z HC verim	TWC HC verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
127	2,235	0	13,966	4,556	-2,322	2,429	-2,429	11,751	2,215
134	3,488	2,326	18,023	3,83	-0,341	1,894	0,431	15,098	2,925
152	4,142	2,367	24,852	2,803	1,339	1,171	1,196	23,34	1,512
176	5,455	3,03	31,515	3,079	2,375	1,484	1,546	33,515	-2
191	6,369	4,459	38,217	4,044	2,325	2,297	2,161	39,402	-1,185
213	7,285	4,636	43,046	6,319	0,965	4,167	0,469	47,377	-4,331
231	7,534	5,479	50	8,748	-1,214	6,149	-0,67	53,321	-3,321
247	9,155	6,338	53,521	11,186	-2,031	8,14	-1,802	58,164	-4,643
277	13,139	9,489	57,664	16,035	-2,897	12,131	-2,642	66,13	-8,466
287	15,672	9,701	69,403	17,623	-1,951	13,453	-3,751	68,462	0,941
299	18,462	15,385	79,231	19,442	-0,98	14,983	0,402	71,048	8,183
318	23,2	20,8	84	22,012	1,188	17,191	3,609	74,665	9,335
346	28,571	22,689	83,193	24,727	3,845	19,681	3,008	78,932	4,262
365	27,434	21,239	82,301	25,554	1,88	20,634	0,605	81,105	1,196
387	25	19,444	82,407	25,181	-0,181	20,764	-1,319	82,893	-0,486
406	21,782	18,812	81,188	23,483	-1,701	19,863	-1,051	83,807	-2,619
423	20,408	18,367	80,612	20,708	-0,3	18,13	0,238	84,131	-3,519

Ek C6. Sıcaklığa göre CO emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

SIC	Ni-Z CO verim	V-Z CO verim	TWC CO verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	TWC tahmin	TWC hata
127	2,479	3,306	12,397	0,533	1,947	2,076	1,229	-0,717	13,114
134	2,521	4,202	14,286	1,5	1,021	2,797	1,405	4,508	9,778
152	4,274	4,274	16,239	3,849	0,424	4,508	-0,235	17,261	-1,022
176	5,172	5,172	17,241	6,672	-1,5	6,473	-1,3	32,738	-15,496
191	7,018	6,14	23,684	8,257	-1,239	7,517	-1,376	41,524	-17,84
213	8,108	7,207	27,928	10,331	-2,223	8,792	-1,584	53,177	-25,249
231	10,092	7,339	66,055	11,807	-1,716	9,608	-2,269	61,621	4,434
247	12,037	10,185	84,259	12,953	-0,916	10,163	0,022	68,302	15,958
277	14,286	12,381	89,524	14,676	-0,391	10,77	1,611	78,737	10,787
287	15,385	13,462	90,385	15,128	0,256	10,846	2,616	81,61	8,775
299	16,667	11,765	90,196	15,589	1,077	10,854	0,91	84,656	5,54
318	18,812	10,891	90,099	16,139	2,673	10,683	0,209	88,588	1,511
346	19,192	10,101	90,909	16,544	2,648	10,015	0,086	92,388	-1,478
365	17,526	9,278	90,722	16,545	0,98	9,282	-0,004	93,613	-2,891
387	15,957	7,447	90,426	16,27	-0,312	8,149	-0,702	93,664	-3,239
406	15,054	6,452	90,323	15,793	-0,739	6,925	-0,474	92,528	-2,206
423	13,187	5,495	90,11	15,178	-1,991	5,638	-0,143	90,585	-0,475

Ek C7. Yüzey hızına göre NO<sub>x</sub> emisyonlarının dönüşüm verimleri ve basınç düşmesi ile tahmin değerleri ile hata payları

YH	Ni-Z NO <sub>x</sub> verim	V-Z NO <sub>x</sub> verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata	Basınç Düşmesi	Bas.Düş. Tahmin	Bas.Düş. Hata
21000	35,017	26,199	33,867	1,151	26,564	-0,365	4,428	3,797	0,631
30000	32,106	24,144	31,971	0,136	25,389	-1,245	6,513	5,733	0,78
42000	28,082	22,945	29,442	-1,36	23,823	-0,878	7,537	8,315	-0,778
51000	26,884	23,63	27,546	-0,663	22,649	0,981	9,972	10,251	-0,279
63000	25	23,459	25,018	-0,018	21,083	2,376	11,7	12,833	-1,133
72000	23,459	20,805	23,122	0,337	19,908	0,896	14,775	14,769	0,006
84000	21,062	19,264	20,594	0,467	18,343	0,921	16,687	17,351	-0,664
92000	18,322	16,01	18,909	-0,587	17,299	-1,288	19,974	19,072	0,902
101000	17,551	14,726	17,013	0,538	16,124	-1,398	21,543	21,008	0,535

Ek C8. Yüzey hızına göre HC emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

YH	Ni-Z HC verim	V-Z HC verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata
21000	24,793	20,661	24,305	0,488	19,757	0,904
30000	23,14	19,008	23,015	0,126	18,72	0,288
42000	22,314	17,355	21,294	1,02	17,338	0,017
51000	19,008	15,702	20,003	-0,995	16,301	-0,599
63000	17,355	13,223	18,282	-0,927	14,919	-1,696
72000	15,702	13,223	16,991	-1,289	13,882	-0,659
84000	15,702	13,223	15,27	0,432	12,5	0,723
92000	14,876	12,397	14,123	0,753	11,578	0,818
101000	13,223	10,744	12,832	0,391	10,542	0,202

Ek C9. Yüzey hızına göre CO emisyonlarının dönüşüm verimleri ve tahmin değerleri ile hata payları

YH	Ni-Z CO verim	V-Z CO verim	Ni-Z tahmin	Ni-Z hata	V-Z tahmin	V-Z hata
21000	19,192	10,101	19,866	-0,674	10,189	-0,088
30000	18,182	9,091	18,801	-0,619	9,625	-0,534
42000	18,182	9,091	17,38	0,802	8,872	0,219
51000	17,172	9,091	16,315	0,857	8,308	0,783
63000	15,152	8,081	14,895	0,257	7,555	0,526
72000	13,131	6,061	13,829	-0,698	6,991	-0,93
84000	13,131	6,061	12,409	0,722	6,238	-0,178
92000	12,121	6,061	11,462	0,659	5,737	0,324
101000	9,091	5,051	10,397	-1,306	5,172	-0,122

## ÖZGEÇMİŞ

Alaattin Osman EMİROĞLU, 09.01.1978'de Zonguldak'ta doğdu ve ilköğrenimini Zonguldak'ta tamamladı. 1996 yılında Giresun Anadolu Öğretmen Lisesinden mezun oldu. Gazi Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Öğretmenliği Bölümünden 2000 yılında mezun oldu. 2003 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisansını tamamladı. 2004 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Eğitimi Ana Bilim dalında doktora eğitimine başladı. Evli ve iki kız çocuğu babasıdır.