

ZEOLİT VE SİLİKALİT ÜZERİNDE EGZOZ
GAZLARI İLE HİDROKARBONLARIN
ADSORPSİYONU
(KATALİTİK KONVERTÖRLER)

MERYEM SAKIZCI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Anabilim Dalı
HAZİRAN 1997

Meryem Sakızcı'nın Yüksek Lisans Tezi olarak hazırladığı "Zeolit ve Silikalit Üzerinde Egzoz Gazları ile Hidrokarbonların Adsorpsiyonu (Katalitik Konvertörler)" başlıklı tez **04.07.1997** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Lisansüstü Öğretim Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Üye (Tez Danışmanı) : *Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları*

Üye : *Prof. Dr. Önder ORHUN*

Üye : *Yrd. Doç. Dr. Salih KÖSE*

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **04.07.1997** tarih ve **11/9** sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. Ersan PÜTÜN
Fen Bilimleri Enstitüsü
Müdürü

TEŐEKKÜR

Bu çalışmada beni yönlendiren, bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Prof. Dr. Ertuğrul Yörükoğulları'na, önerilerinden yararlandığım hocam Prof. Dr. nder Orhun'a, alıőmamım her aőamasında bana destek olan değerli eőim Sabahattin Sakızcı'ya en içten teőekkürlerimi sunarım.

ÖZET**Yüksek Lisans Tezi****ZEOLİT VE SİLİKALİT ÜZERİNDE EGZOZ GAZLARI İLE
HİDROKARBONLARIN ADSORPSİYONU
(KATALİTİK KONVERTÖRLER)****MERYEM SAKIZCI****Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı****Danışman : Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI
1997, Sayfa 58**

Ulaşım, ısınma ve endüstri tesisleri hava kirliliğine neden olan üç ana kaynaktır. Hava kirliliğine neden olan bu faktörler içerisinde, ulaşımdan kaynaklanan kirlilik, en büyük orana ve en zarar verici etkiye sahiptir. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonları içindeki başlıca kirletici bileşenler ise karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC), azotoksitler (NO_x) ve partiküller (PM) olarak sıralanabilir.

Egzoz emisyonlarının tümü üzerinde etkili olan sistemler katalizörlerdir. Katalizör sisteminin yapısı üç tabakadan oluşur: En altta seramik veya adi metalden yapılmış taşıyıcı bir matris (dayanak), onun üstünde çok büyük yüzey alanlı gözenekli bir ara tabaka ve en üstte çok ince asıl katalitik malzeme (Pt, Pd, Rh gibi soy metaller ve hızlandırıcılar) bulunmaktadır. Katalizör yapısında bulunan taşıyıcı matris kanallarından geçen HC, CO ve NO_x gazları, katalizörle reaksiyona girerek zararsız gazlara dönüşür. Üç fonksiyonlu katalizörler ise en gelişmiş katalizör sistemleri olarak gösterilmektedir.

Katalizörlerin dezavantajları; kurşunsuz benzin kullanma zorunluluğu ve ancak belli sıcaklıklardan sonra etkili olmaya başladıklarından soğuk çalışma sırasında verimsiz olmalarıdır.

Dizel emisyonlarında ise partikül emisyonları en büyük orana sahiptir. Bu emisyonun etkisini azaltan filtreler ise partikül tutucu filtrelerdir.

Bu çalışmada, egzoz emisyonlarının azaltılmasında kullanılan silikalit ve ZSM-5 katalizörleri incelenmiştir. Silikalit katalizörü, özellikle soğuk çalışma esnasında oluşan emisyonlar üzerinde etkili olan bir katalizördür. ZSM-5 katalizörü ise, fakir hava-yakıt karışımlarında NO_x'in daha da azaltılması amacıyla kullanılmaktadır.

Anahtar kelimeler : ZSM-5, Silikalit, zeolit, katalitik konvertör, egzoz gazı, adsorpsiyon

ABSTRACT**Master of Science Thesis****ADSORPTION OF HYDROCARBONS AND OTHER
EXHAUST COMPONENTS ON ZEOLITE AND
SILICALITE
(CATALYTIC CONVECTORS)****MERYEM SAKIZCI****Anadolu University****Graduate School of Natural and Applied Sciences****Physics Program****Supervisor: Prof. Dr. Ertuğrul YÖRÜKOĞULLARI****1997, Page 58**

Transportation, heating and industry are the three main contributors to the air pollution. The most serious and the biggest of them is the transporational pollution. The exhaust gases contain CO, HC, NO_x and PM.

Therefore, catalytic convectors are used for emission control (car/exhaust) It consists of three main layers. Support layer at the bottom is made up of ceramic or elementary metal. On top of it we have wide porous inter layer (washcoat) and the top layer is fine (thin) catalytic materials like speeders and noble materials such as palladium (Pd), platinum (Pt), rhodium (Rh). HC, CO and NO_x gases interacted with the support layer while passing through the porous material and, therefore neutralized. The three ways of convectors are the most developed systems.

Main disadvantage of the convectors are the necessity of using the unleaded fuel and the threshold temperature after which the can be effective. For example, they are not efficient in diesel emmissions. The best method to reduce the main pollution (the particular) in the diesel is to use the partical holder filter.

In this work, we study how to reduce the emmission by the silicalite and ZSM-5 catalysts. The silicalite catalyst is specially more efficient in cold running than the others. On the other hand, ZSM-5 catalyst is better in reducing the NO_x in the poor air-fuel mixture.

Keywords: ZSM-5, silicalite, zeolite, catalytic convertors, exhaust gas, adsorption

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vi
1. GİRİŞ	1
2. HAVA KİRLİLİĞİ	5
3. EGZOZ EMİSYONLARININ İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ	9
3.1. Karbonmonoksit (CO)	9
3.2. Hidrokarbonlar (HC)	10
3.3. Azotoksitler (NO _x)	10
3.4. Kükürtoksitleri (SO _x)	11
3.5. Kurşun (Pb)	13

İÇİNDEKİLER (DEVAM)

	<u>Sayfa</u>
4. EGZOZ GAZLARINDAN KAYNAKLANAN HAVA KİRLİLİĞİNİN ÖNLENMESİ	14
4.1. Katalizörlerin Yapısı	15
4.2. Katalizör Sistemleri	18
4.2.1. Yükseltgenme Katalizörü	19
4.2.2. İndirgenme Katalizörü	19
4.2.3. Çift Yataklı Katalizör (NO _x /CO/HC)	20
4.2.4. Üç Fonksiyonlu Katalizör (NO _x /CO/HC)	21
4.2.5. Partikül Tutucu Filtreler	22
5. ADSORPSİYON	24
5.1. Adsorpsiyon Tipleri	25
5.2. Adsorpsiyon Deney Yöntemleri	28
5.3. Adsorpsiyon İzotermi	29
5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	29
5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	30
5.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi	32
6. ZEOLİTLER	35
6.1. Yapıları	35
6.2. Özellikleri	37
6.3. Kullanım Alanları	39
7. ZEOLİT KATALİZÖRLERİ	40
7.1. Silikalit (Silicalite)	41
7.2. Silikalit Katalizörü	42
7.3. ZSM-5 Zeoliti	43
7.3. ZSM-5 Zeolit Katalizörü	44
8. TARTIŞMA VE SONUÇ	46
9. ÖNERİLER	52
10. KAYNAKLAR	55

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Yakıt/hava değerine göre egzoz gazı bileşimi (Pekin 1991)	7
3.4.1. Londra olayında hava kirliliğinden meydana gelen ölümler (Ertürk 1995)	12
4.1. Katalizörün dönüşüm verimi ile HFK arasındaki bağıntı	15
4.1.1. Pellet şekilli katalizör (Anonymous 1988)	16
4.1.2. Seramik monolith (Anonymous 1988)	17
4.1.3. Katalizör dönüşüm verimi ile egzoz gazı sıcaklığı arasındaki bağıntı (Öser 1984, Güzeloğlu 1994)	18
4.2.3.1. Çift yataklı katalizör sistemi (Anonymous, 1985)	20
4.2.4.1. Üç fonksiyonlu katalizör sistemi (Anonymous 1985)	22
4.2.5.1. Dizel partikül tutucuları (İçingür, 1991)	23
5.1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri	26
5.1.2. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi	27
5.2.1. 77° 'de adsorpsiyonu ölçen volümetrik aygıt	28
5.3.3. Adsorpsiyon izotermeleri üzerinde Brunauer sınıflandırması (P_0 = doymuş buhar basıncı)	32
6.1.1. ZSM-5 zeolitinin üç boyutlu kanal yapısı (Olson et al. 1981) ...	37
7.1.1. Silikat'ın üç boyutlu kanal yapısı (Flanigen et al. 1978)	41
8.1. Değişik metal katalizörlerinin farklı çalışma sıcaklıklarındaki performansı (Yıldırım 1994)	50

ÇİZELGELER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
2.1. Motorlu taşıtlardaki emisyonların kaynaklara göre oranları (% ortalama) (End. Müh. Sem. 1989).....	5
2.2. Tipik bir benzin ve dizel motorlu aracın egzoz gazı analizi (İçingür ve Salman 1993, Uğurlubilek 1995)	6
4.2.1. Katalizör sistemlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (Güzeloğlu, 1994)	19
8.1. TS 4236 karayolu taşıtları için gaz kirleticilerin emisyon sınır değerleri (Yıldırım 1994).....	47
8.2. Zeolit katalizörleri ve diğer katalizörlerin karşılaştırılması (Otto et al. 1990, Takeshima et al. 1992, Yıldırım 1994)	48
8.3. PGM oranlarının eşitsizliği (Yıldırım 1994)	49

1. GİRİŞ

Hava kirliliği toplumun yaşam seviyesinin yükselmesi sonucunda ortaya çıkan sorunlardan birisidir. Teknolojinin gelişmesine paralel olarak toplumun enerji ihtiyacı artmaktadır. Modern hayatla birlikte ortaya çıkan bu enerji ihtiyacı çevrenin daha çok kirlenmesinin ana kaynağıdır. Dünyadaki enerji ihtiyacının % 30'u hidrolik ve nükleer santrallerden sağlanmaktadır. Geriye % 70 enerji fosil yakıt adı verilen kömür, petrol, gaz veya bunların sentetik türevlerinin yakılmasıyla elde edilmektedir (Borat 1983).

Hava kirliliği, çeşitli boyutlarda katı tanecik içeren ve istenmeyen kimyasal bileşimdeki gazın atmosfere salınması olarak tanımlanmaktadır. Hava kirliliğine neden olan bu üç ana kaynak ulaşım, ısınma ve endüstri tesisleridir. Dünyada ve ülkemizde başta büyük kentler olmak üzere her geçen gün artan hava kirliliği sağlığımız ve hayatımız için büyük tehlike oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalar ve ölçümler sonucunda hava kirliliğine neden olan bu üç ayrı etken içerisinde en fazla orana ulaşımın sahip olduğu belirlenmiştir. 1969-1971 yılları arasında Ankara'da yapılan araştırma ve ölçümler sonucunda havayı kirleten emisyonların % 65'inin ulaşım, % 35'inin ise ısınmadan kaynaklandığı belirlenmiştir. A.B.D verilerine göre havayı kirleten emisyonların % 60'ı ulaşım, % 17'si endüstri, % 14'ü enerji sektörü, % 9'u ısınmadan gelmektedir (Şekerci 1989).

Hava kirliliğine neden olan gazlar ayrı ayrı ele alındığı zaman, motorlu taşıtların yeryüzündeki katkı oranları; % 53 HC, % 74 CO, % 50 NO_x, % 3,3 SO_x ve % 2,3 partikül madde (PM) olarak belirlenmiştir (Pekin 1991). Bu nedenle hava kirliliğinin azaltılması için egzozlardan çıkan kirliliğin azaltılması gereklidir.

Motorlu taşıtlarda, yanma sonucunda atmosfere atılan atık gazların içinde, doğayı ve insan sağlığını tehdit eden son derece zehirli etki gösteren üç bileşik vardır. Bunlar karbonmonoksit (CO), hidrokarbonlar (HC) ve azotoksitlerdir (NO_x). Bu nedenle egzoztan çevreye atılan bu egzoz gazı emisyonları için kanunla belirlenen standartlar belirlenmiş ve buna paralel olarak otomobil üreten firmalarda çevreye uyumlu otomobil üretme arayışı içine girmişlerdir. Hareketli kirlilik kaynak kapsamına giren taşıt araçları için, 1960'lardan itibaren pek çok ülke özellikle egzoz ve yakıt sistemine ait otomotiv emisyon standartlarını saptayarak uygulamaya koymuştur. Kanunlaştırılan standartların

darlığına göre araç üzerinde alınabilecek önlemler; motor dışında alınabilecek önlemler ve motor bünyesinde alınabilecek önlemler olmak üzere iki ana grupta toplanabilir. Üç zararlı emisyonun motor dışında alınabilecek önlemlerle azaltılabilmesi için kullanılan tekniklerden biri de “katalizör” tekniğidir. Yunanca “Katalysis” kelimesinden gelen katalizör, çözülme anlamına gelmektedir. Katalizörler, egzoz gazında bulunan zararlı emisyonları büyük oranda azaltarak insan sağlığına zararlı olmayan su (H_2O), karbondioksit (CO_2) ve azot (N_2) gazına dönüştürmektedirler.

Motorlu taşıtlar, normal çalışma ısılarına ulaşıncaya kadar çevreye daha fazla zarar verirler. Çünkü katalizörler soğuk atık gazları arıtma yeteneğinden yoksundurlar. Porsche firması, bu eksikliği gidermek amacıyla açınır-kapanır dairesel katalizörü geliştirmiştir. Gerçekleştirilen bu yenilik, firmaya göre motorun soğuk çalıştığı aşamada oluşan atık gazların temizlenmesi alanında aşılacak son engeldir. Dairesel katalizör zararlı gazları % 98 oranında zararsız gazlara dönüştürmektedir. Zehirli gazların insan ve doğa üzerindeki zararlı etkilerinin bilincinde olan BMW araştırmacıları ise, çevreyi korumak amacıyla çevreye uyumlu otomobiller üretmek için yoğun araştırmalar yapmaktadırlar. Bu araştırmaların sonuçlarından biri de katalizörlü BMW’lerdir. BMW’nin üç-fonksiyonlu katalizör sistemi en ileri katalizör tekniğine sahiptir. CO, HC ve NO_x gibi son derece zehirli etkiye sahip gazlar yaklaşık % 99,1 oranında zararsız gazlara dönüştürülmektedir (Otohaber 1995). Volkswagen (VW) ve Audi bütün modellerinde katalizör cihazı uygulayabilmekte, isteğe göre her modeli katalizörlü satmaktadır. 1975’ten bu yana 2.3 milyon VW ve Audi otomobili katalizörlü olarak ihraç edilmiştir (Öser 1986).

Hava kirliliğini azaltmak amacıyla bir takım çalışmalar yapılmıştır. 1949’dan bu yana alüminosilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler elekler katalizör olarak bulunarak geliştirilmiştirler (Flanigen et al. 1978). Otomobil egzozundan hava kirliliklerini uzaklaştırmak için oluşturulan katalitik konvertör (katalizör) sadece yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda kullanışlıdır. Soğuk atık gaz emisyonları ise hava kirliliğinin önemli bir oranına sahiptir. Soğuk atık gaz emisyonlarından kaynaklanan kirliliği önlemek amacıyla silis (silica) içeren zeolit olan silikalit (silicalite) üzerinde soğuk atık gaz emisyonlarının adsorpsiyonu için bir katalizör geliştirilmiştir (Otto et al. 1990). Başka bir çalışma ise bir geçiş metali ile iyon değiştiren sentetik ZSM-5 zeoliti ile yapılmıştır. ZSM-5 katalizör

maddeleri olarak dikkate değer bir öneme sahip yüksek-silika zeolitlerinin yeni bir sınıfının üyesidir. Bu katalizörde ise taşıtlardan dışarıya yayılan azotoksitlerin (NO_x) indirgenmesi ile birlikte hidrokarbonlar (HC), karbonmonoksit (CO) gibi egzoz gazlarının temizlenmesi amaçlanmıştır. Özellikle hava-yakıt oranının yüksek olduğu fakir karışımlarda NO_x 'in indirgenmesi amaçlanmıştır (Takeshima et al. 1992).

Katalizör cihazlarında çalışmalar 1970 ve 1974 yılları arasında kesifleşmiştir. Bir çok buluş ve yeniliklerden sonra ilk defa 1975 yılında A.B.D ve Japonya'da katalizörler otomobillere takılmış ve bu yılda kurşunsuz benzine geçilmiştir. Katalizörler kurşunsuz benzin kullanımını gerektirmektedir. AET ülkelerinde katalizör uygulaması 1989'da başlamış ve 1994'e kadar tamamlanması plânlanmıştır. F.Almanya'da katalizör devri 1985 yılında başlamıştır. Buradaki uygulamanın diğer ülkelerden farkı; katalizörün sadece yeni otomobillere değil, trafikteki eski otomobillerde uygulanması olmuştur (Öser 1986).

Egzoz emisyonlarının zararlarını azaltmak amacıyla, 1969 yılında başlatılan Uluslararası işbirliği girişimlerinden Türkiye'de 13 yıl sonra konu üzerinde tam çalışmaya başlanmıştır. 2 Haziran 1982 tarihinde Başbakanlığın "Zorunlu ve Sürekli Uygulanacağı Vurgulanan Otomotiv Emisyon Standartları" konulu genelgesi ile Türk Standartları Enstitüsü (TSE) konu üzerine eğilmiştir. Çalışmalar sonucunda TSE, TS 4236 ve TS 5648 sayılı standartlarını AT normlarını esas alarak hazırlamıştır. TS 4236, "Motorlu Karayolu Taşıtlarının Gaz Kirleticileri için Emisyon Sınır Değerleri" ile ilgilidir. TS 4236 emisyon sınır değerleri açısından "Üretim Standartları" ve "Denetim ve Yol Testi Standartları" şeklinde iki grup halinde hazırlanmıştır. TS 4236'da Ruhsat Emisyon Standartlarının yalnızca yeni üretilecek taşıtlara uygulanması şart koşulmuş, ayrıca emisyon kontrol donanımlı olarak trafiğe çıkacak taşıtlar için benzindeki kurşun katkısına da bir sınırlama getirilmiştir. Denetim ve Yol Testi Standartları, trafikteki taşıtların bakım ve onarımlarında daha fazla titizlik gerektireceğinden, taşıtlardan kaynaklanan egzoz kirliliğinin azalmasına, yakıt ve parça tasarrufuna ve ayrıca taşıt ömrünün uzamasına yol açacaktır. TS 5648 ise "Benzin veya Dizel Motorlardan Kirletici Gazların Emisyonuna göre Taşıtların Tip ve Kabul Deneyleri" ile ilgilidir. Türkiye'de egzoz emisyonlarının neden olduğu hava kirliliğini azaltmak amacıyla yapılan bir çalışmada; ocak 1982 yılında uygulanan motorlu taşıtlarda tek çift plaka uygulamasıdır (Şekerci 1989).

Bu çalışmada, otomobil egzozundan çıkan gazların neden olduğu hava kirliliğini azaltmak için oluşturulan katalizörler tanıtılacaktır. Oluşturulan bu katalizörlerde adsorpsiyon tekniğinden yararlanılacaktır. Adsorpsiyon ile çalışılacak sistemde adsorbentin seçimi önemlidir. Burada adsorplayıcı olarak moleküler elekler kullanılacaktır. Kristal yapısı nedeniyle belirli molekülleri adsorbe edebilen silikalit (silicalite) kullanılacaktır. Ayrıca bir geçiş metali ile iyon-değiştiren ZSM-5 zeolitinin kullanıldığı katalizör belirtilecektir.

2. HAVA KİRLİLİĞİ

Çevre kirliliğine neden olan etkenlerin en önemlilerinden biri hava kirliliğidir. Hava kirliliğinin kontrolü ve giderilmesi diğer sanayi ülkelerinde olduğu gibi, ülkemizde de son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Hava kirliliği, hem kirletici kaynaklarla hem de bölgenin coğrafik şartlarıyla yakından ilgilidir. Hava kirliliğine neden olan üç ana kaynak ulaşım, ısınma ve endüstridir. Bunların içerisinde en büyük orana ulaşım sahiptir. Benzinli ve dizel motorlarda ideal koşulların sağlanamaması nedeniyle tam yanma gerçekleşmemektedir. Bunun sonucunda da hava kirliliğine neden olan zararlı gazlar oluşmaktadır. Motorlu taşıtların meydana getirdiği egzoz emisyonları (yayım) hava kirliliğinin oluşmasında büyük orana sahiptir.

Çizelge 2.1. Motorlu taşıtlardaki emisyonların kaynaklara göre oranları (% ortalama)
(End. Müh. Sem. 1989).

Emisyonların Kaynağı	EMİSYONLAR			
	HC	CO	NO _x	Pb
Benzin Buharlaşması	20	0	0	0
Egzoz Gazları	60	100	100	100
Motor Karteri	20	0	0	0

Motorlu taşıt araçlarında yakılan 1 litre yakıt, kendi hacminin 1000 katından fazla egzoz gazı oluşturmaktadır. Bu gazların kirletici kaynaklara göre dağılım oranları çizelge 2.1.'de verilmiştir (End. Müh. Sem. 1989).

Motorlu taşıtlarda ideal koşulların sağlanmasıyla hava ile tam yanmanın gerçekleşmesi sonucunda zararlı olmayan su (H₂O), karbondioksit (CO₂), azot (N₂) gazları oluşmaktadır. Ancak çok fakir ve zengin hava-yakıt karışımının kullanılması veya çok düşük yanma sıcaklığının oluşması ve yakıtta bulunan bazı bileşenler nedeniyle hava kirlenmesine neden olan "partiküller (PM), kükürtoksitler (SO_x), azotoksitler (NO_x),

karbonmonoksit (CO), yanmamış hidrokarbonlar ve aldehitler (R.CHO)’ gibi ürünler meydana gelmektedir (Borat 1983). Tipik bir benzin ve dizel motorlu aracın egzoz gazı analizi çizelge 2.2’de gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Tipik bir benzin ve dizel motorlu aracın egzoz gazı analizi (İçingür ve Salman 1993, Uğurlubilek 1995).

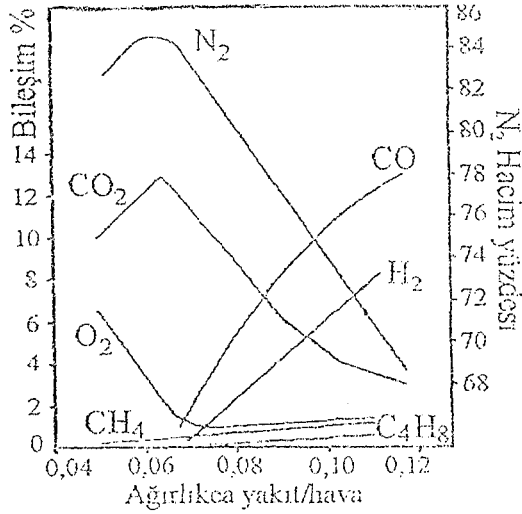
Bileşen (Hacimce %)	Rölanti		Kısmi yük		Tam yük	
	MB	DM	MB	DM	MB	DM
BM: Benzinli motor						
DM: Dizel motor						
Hidrokarbon (HC)	0.01-0.05	0.005-0.06	0.01-0.02	0.01-0.035	0.01-0.03	0.02-0.06
Karbonmonoksit (CO)	2-4.5	0.01-0.045	0.2-1	0.01-0.06	2-5	0.035-0.2
Karbondioksit (CO ₂)	10-13	3.5	13.5-14	6.5	11-13	12
Azotoksitler (NO _x)	0.005-0.03	0.005-0.025	0.25-0.35	0.025-0.08	0.15-0.45	0.06-0.15
Kükürtoksitler (SO _x)	-	-	-	-	0.343	3.496
Aldehit (HCHO)	-	-	-	-	0.152	0.921
Hidrojen (H ₂)	1.5	-	0.5	-	0.1-0.5	-
Oksijen (O ₂)	1.1.5	16	1.5-2.5	14	0.3-0.5	10
Azot (N)	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan	Geri kalan
Kurşunlu Bileşikleri (mg/m ³)	≈ 50	-	≈ 40	-	≈ 50	-
Partikül Madde (kg/ton)	-	-	-	-	1.96	16.19
Egzoz Supabı Çıkışında Gaz Sıcaklığı (°C)	200-250	100-200	550-650	250-550	750-850	550-750

Motorda yanma sonucu oluşan emisyon gazındaki zararlı maddelerin oranı, hava-yakıt karışımına ve ateşleme sistemine bağlıdır. 1 kg benzini tamamen yakabilmek için 14,6 kilogram havaya ihtiyaç vardır. Hava-yakıt ilişkisi yunan alfabesinden alınan λ (lamda) ile gösterilmektedir. Hava fazlalık katsayısı (HFK) λ, yanma olayının değerlendirilmesinde oldukça önemli bir değişkendir. Egzoz emisyonlarının ortaya çıkması yanmanın tam olmaması demektir (Otohaber 1995).

$$\lambda = \frac{\text{Motorlara giren gerçek hava-yakıt karışımındaki hava miktarı}}{\text{Stokiyometrik yanma için gerekli min. hava miktarı}} \quad (1.1)$$

Hava-yakıt karışımı doğrudan λ oranıyla ilgilidir. $\lambda = 1$ olmadıkça atık gaz oranı artmaktadır. $\lambda = 1$ olduğu zaman yanma tam olarak gerçekleşmektedir. $\lambda < 1$ ise yetersiz hava ve yakıtça zengin karışım, $\lambda > 1$ ise fazla hava ve yakıtça fakir karışım oluşmaktadır. Zengin karışımlarda toksik maddeler hızla artarken, yakıt sarfiyatı da artmaktadır. Fakir karışımlarda ise, toksik madde yoğunluğu ve yakıt sarfiyatı hızla düşmektedir. Benzinli motorların egzoz emisyonları özellikle rölanti (yavaşlama) ve tam yüklerde maksimum değerlerde olmaktadır (Uğurlubilek 1995).

Hava-yakıt oranının düşük olduğu ısınma ve yavaşlama durumlarında hem karbonmonoksit (CO) hem de hidrokarbon (HC) emisyonu yüksektir. Azotoksitlerin (NO_x) oluşumu yeterli oksijen varlığında, yüksek basınç ve sıcaklıklarda kolaylaştığı için özellikle hareket halinde araç atmosfere daha fazla azotoksit vermektedir (Pekin 1991). Yakıt-hava karışımına göre egzoz gazı bileşimi şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Yakıt/hava değerine göre egzoz gazı bileşimi (Pekin 1991).

Egzoz emisyonlarının azaltılması için en az yakıt sarfiyatını sağlayacak teknolojilerin kullanılması ve geliştirilmesi için yakıt ekonomisinin standartlaştırılması, alternatif yakıt olarak LPG (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı), CNG (Doğal Gaz), etilalkol (etanol) veya hidrojen kullanılması gerekmektedir. Ayrıca kurşunsuz benzin kullanımı yaygınlaştırılmalıdır. Bunun nedeni ise hava kirliliğine neden olan egzoz emisyonlarını azaltan katalizörlü araçlarda kurşunsuz benzin kullanılmasının gerekli olmasıdır.

LPG ve CNG kullanılması hava kirliliğinin azalmasına yakıt ekonomisine olanak sağlar. Ayrıca yüksek oktan sayıları nedeniyle motorda daha iyi bir performansın elde edilmesine, yağ sarfiyatının ve motorun bakım -onarım giderlerinin azalmasına olanak sağlar. LPG ve CNG egzoz emisyonlarını azalttığı için Avrupa'nın pek çok ülkesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Alternatif yakıtlardan biride etilalkol (etanol)'dur. Etilalkol çeşitli bitkilerden fermantasyon ile elde edilmektedir. Bu nedenle güneş enerjisine bağlı olarak oluşan bir yakıt olduğu söylenebilir. Etilalkol, motorlardaki verimi artırır. Yüksek sıkıştırma oranlarının seçilebilmesine olanak sağlar. Ayrıca araçlarda kullanılan bugünkü yakıtlara göre alev sıcaklığı yarı yarıya daha düşüktür. Bu da daha iyi bir yanmanın gerçekleşmesini ve böylelikle yanma sonucunda oluşan kirlenici gazlar içindeki azotoksitlerin ve karbonmonoksit oranlarının azalmasını sağlamaktadır. Yakıt donanımı ve emme sistemi üzerinde korozif etkiside vardır. Etilalkol kullanılmasının olumsuz yönlerinden biri dizel motorlarda oktan sayısının yüksek olması nedeniyle belirli bir karışım oranından sonra vurutuya neden olmasıdır (2. Oto Sem. 1989). Bunun yanında alev sıcaklığının düşük olması nedeniyle bugünkü yakıtlara göre aynı oranda sonuç alınabilmesi için araçlarda iki misli daha büyük bir depoya ihtiyaç duyulmasıdır (Barlas 1986).

Hidrojenin alternatif yakıt olarak kullanılması ile ise hidrokarbonların yakılması söz konusu olmadığı için karbonmonoksit (CO) oluşumu önlenir. Bu da egzoz emisyonlarının azalmasını sağlar. Ancak havadaki azotun yüksek sıcaklıklarda yükseltgenmesi sonucunda "Hidrojen Motoru"nda azotoksitleri (NO_x) oluşur. Hidrojen, yüksek alev hızı ve tutuşma yeteneğine sahiptir. Yüksek ısılı değer ve termik verime olanak sağlar. Yüksek oktan sayısı nedeni ile vurutuya karşı dirençlidir. Bunların yanında kaynağı su olan hidrojen hava ile yanma sonucunda tekrar suya dönüşerek kaynağını yenileme gibi önemli bir özelliğe sahiptir(End. Müh. Sem. 1989).

Hidrojen kullanılmasını olumsuz yönde etkileyen faktörlerde vardır. Hidrojen kullanılan araçlarda bugünkü yakıtlara göre aynı oranda sonuç alabilmek için çok daha büyük ve ağır bir depo gerekmektedir. Ayrıca hidrojenin elde edilmesinde büyük miktarda enerjiye ihtiyaç vardır (Barlas 1986).

3. EGZOZ EMİSYONLARININ İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİ

Otomobil egzozunda yanma sonucunda oluşan atık gazlar havanın kirlenmesine neden olurlar. Havanın kirlenmesine neden olan bu atık gazlar, doğa ve insan sağlığı üzerinde diğer kirleticilere oranla çok daha büyük bir öneme sahiptirler. Bunun nedeni ise kirletici özellikleri yanında, ani ve doğrudan toksik özelliklerinin de bulunmasıdır (Erkan 1987, Kara vd. 1991).

Bir insanın günde tüketmesi gereken hava 15 m^3 'tür. Gerekli önlemler alınmamış bir araç ise bu havayı 15 dak. içerisinde zararlı hale getirmektedir (Uğurlubilek 1995). Hava kirliliği insanlar üzerinde stres etkisi yaratır. Genellikle yaşlı ve kronik akciğer kalp hastalığı olan hastalar hava kirliliğinden olumsuz etkilenmektedir. Aşağıda motorlu taşıtların egzozlarından atmosfere yayılan atık gazları insan sağlığı üzerindeki etkileri ile inceleyelim.

3.1. Karbonmonoksit (CO)

Benzinli taşıt motorları, karbonmonoksit emisyonunun ana kaynağıdır (Borat 1983). Yetersiz oksijenden dolayı yakıtın eksik yanması sonucunda oluşur. Canlılar için çok zehirli bir gaz olan CO renksiz, kokusuz ve tatsızdır.

Zehirleyici etkisinden dolayı uzun süre bu gazla karşı karşıya kalınması insan sağlığı açısından çok zararlıdır. Karbonmonoksit kandaki hemoglobini ile birleşerek karboksi hemoglobini oluşturur. Bu durum hücrelere oksijen taşınmasını engeller. Kandaki CO artışına bağlı olarak oksijen azalmasından dolayı, uzun süre 100 ppm CO bulunan ortamda kalınırsa hafif baş ağrıları, 500 ppm'de şiddetli baş ağrıları, baş dönmesi ve baygınlık, 2000 ppm'nin üzerinde ise şuur kaybı, nabız ve solunum zayıflaması ve ölüm olayı görülmektedir (Müezzinoğlu 1987, Kara vd. 1993, Güzeloğlu 1994, Uğurlubilek 1995). CO, kısmi felçlere, görme ve duyma bozukluklarına neden olmaktadır (Otohaber 1995). Özellikle sinir sistemi ve kalp hastaları CO artışına karşı savunmasızdır. Bu gaz daha çok bazı mesleklerde çalışanlar için örneğin, kavşaklarda çalışan nokta polisleri, iyi havalandırılmayan garajlarda çalışan kişiler ve sürücüler için tehlike oluşturur.

CO emisyonu, hava-yakıt oranına bağlıdır. Hava-yakıt oranının küçük değerlerinde, yani yetersiz havanın bulunduğu zengin karışımlarda CO emisyonu en üst seviyededir. Zengin karışımlar araç yavaş giderken meydana gelir. Araç boşta çalışırken yani rölantide iken CO oranı çok yüksektir. Bu nedenle CO, aracın hızlı gidişine bağlı olarak azalır. Hava-yakıt oranının artmasına paralel olarak CO emisyonu indirgenmektedir. Ayrıca motorlarda yanma ve egzoz kontrolü ile CO emisyonu azaltılmaktadır (Borat 1983).

3.2. Hidrokarbonlar (HC)

Değişen sayıda hidrojen ve karbondan meydana gelmiş gazlardır (metan, propan, bütan ve benzen). Depodan veya dolum sırasında benzin buharlaşması veya yakıtın eksik yanmasıyla oluşur (Şahinoğlu 1995).

Hidrokarbonlar, solunum sistemi ve göz bozukluklarına neden olur. İnsanlar üzerinde kansorejen etkiye sahiptirler. Oluşturdukları polisiklik aromatik bileşiklerle birçok kanser türlerine neden olurlar. Bu aromatik hidrokarbonlar içerisinde en tehlikelilerinden biri de lösemi-kan kanserine neden olan benzendir (Müezzinoğlu 1989, Kara vd. 1993, Güzeloğlu 1994).

Güneş ışığının katalitik etkisiyle hidrokarbonlar azotoksitlerle reaksiyona girerek kimyasal smog (duman) olarak adlandırılan yapay sis oluşmasına neden olurlar. Bu reaksiyon sonucunda gözlere ve bitkilere zarar veren birçok yeni zararlı bileşikler oluşur. Bunlardan biri de peroksiasetil nitrat (PAN)'dır. Fotokimyasal smog sırasında ozon (O₃) açığa çıkar.

Hidrokarbon emisyonlarının % 20-25'i karterde olduğundan karterin kontrol altına alınmasıyla hidrokarbonların oluşumu azaltılabilir (Benson 1979).

3.3. Azotoksitler (NO_x)

Azotoksitleri, motor içindeki yüksek sıcaklık ve basınç nedeniyle oluşurlar. Renksiz, kokusuz ve tatsız bir gazdır. Azotoksitleri, azotun değişik sayıda oksijen ile meydana getirdiği bileşimlerdir (Otohaber 1995).

Azotoksit emisyonunun artmasına neden olarak yüksek yanma hızı, tutuşmanın öne alınması, aşırı doldurma, fazla sıkıştırma gibi max. sıcaklığı yükselten bütün teknik girişimler gösterilmektedir. Genellikle 1800 K üzerindeki yüksek sıcaklıklarda oluşurlar. Ayrıca ortamdaki yüksek oksijen konsantrasyonu da azotoksit oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Borat 1983, Şekerci 1989).

NO'in hemoglobinle birleşme meyli yüksektir. Bu nedenle kandaki oranı çok çabuk artarak zehirlenmeye yol açar. Çünkü kanda bulunan hemoglobin hücrelere oksijen taşınmasını sağlamaktadır. Ancak NO, azotdioksit kadar zararlı değildir (Borat 1983).

Azotoksitler ve hidrokarbonlar, güneş ışınlarının etkisiyle oksijenle reaksiyona girerek zararlı yeni maddeler meydana getirirler. Kahverengi ve kokulu olan NO₂, solunum yolu hastalıklarına, akciğer dokusunda hasara ve felce neden olur. NO₂, atmosferde nitrikasite dönüşerek asit yağmurlarını oluşturur. Bu durumun meydana getirdiği en zararlı etkilerden biri, doğal su kaynaklarının (göller) asidifikasyonu ve bunun sonucunda akuatik canlıların ve özellikle balıkların ölmesidir (Ertürk 1995).

Fotokimyasal smog ve aerosol ozon tabakasının tahribine neden olur. Fotokimyasal smog sırasında açığa çıkan ozon (O₃), çok yüksek derecede toksik bir gazdır. Son derece etkili bir oksitleyici olma özelliğine sahip olduğundan boyalara, tekstillere özellikle ozona dayanıklılığı az olan tütün, pamuk, üzüm gibi bitkilere zarar vermektedir (Karamanlı 1992).

Azotoksit emisyonları, alev sıcaklığının, hızının ve sıkıştırma oranının azaltılmasıyla farkedilir derecede azaltılabilir (Şekerci 1989).

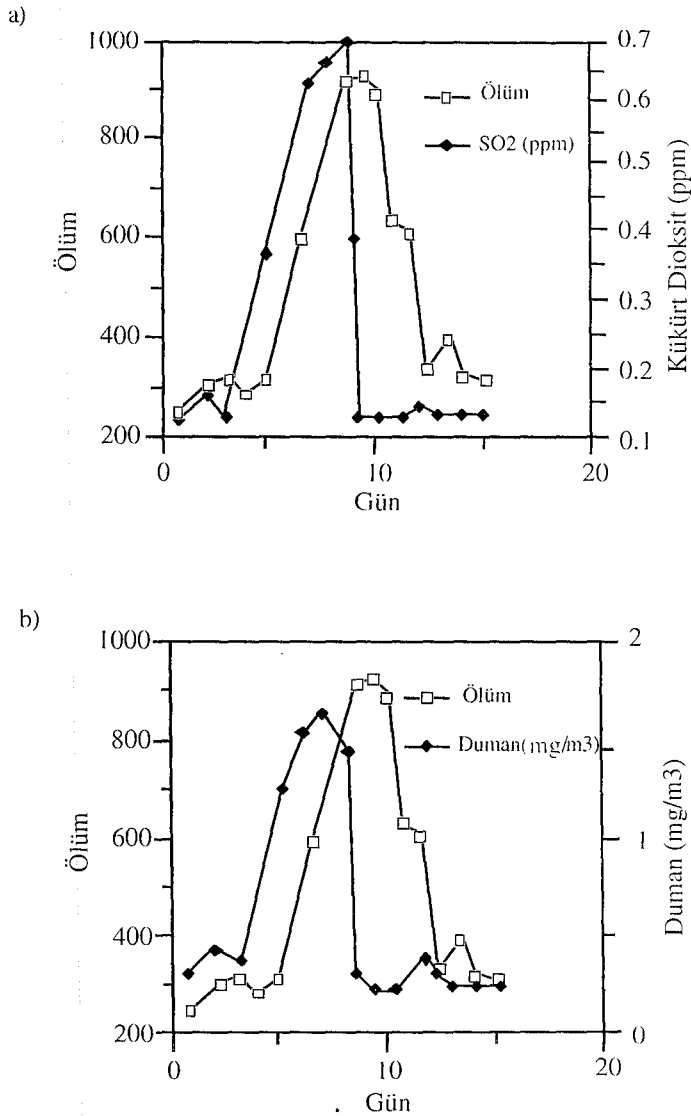
3.4. Kükürtoksitleri (SO_x)

Kükürtoksitler havanın kirlenmesine neden olan önemli atmosferik kirleticilerden biridir. Motorlu taşıtlarda kullanılan benzin, motorin ve fuel-oil yakıtlarının yanması sonucunda oluşan bileşiklerdir.

Kükürtdioksit 5 ppm'den sonra insanlar, canlılar ve bitkiler için tehlike yaratır. 0,01 ppm oranında artınca bitkilere, 0,1-0,2 ppm artınca ise canlılara ve insanlara zarar vermeye başlar (İ.K.U. 1987). Keskin ve nahoş bir koku verir, gözleri rahatsız eder. SO₂

havada sülfirik asite dönüşür. Sülfirik asit malzemelerde korozyona (aşınmaya), solunum yolları ve akciğerde araz ve tahrişlere neden olur. Asit yağmurlarına neden olur. Aralık 1952’de Londra’da 4000 kişi yoğun sis ve hava kirliliği nedeniyle ölmüştür. Bu olayın nedeni is ve duman yanında bol miktarda bulunan SO_2 ’ye bağlanmıştır. SO_2 ve partikül seviyeleri ile ölüm oranları arasında çok yakın bir korelasyon bulunduğu şekil 3.4.1’de gösterilmektedir (Ertürk 1995).

Motorlu taşıtlarda kullanılan yakıttaki kükürt oranının çok az miktarda olmasıyla kükürt bileşiklerinden kaynaklanan kirlilik önenebilir. Bu durum, hem motorun ömrünün uzamasını, hem de hava kirliliğinin azalmasını sağlayacaktır.



Şekil 3.4.1. Londra olayında hava kirliliğinden meydana gelen ölümler (Ertürk 1995)

3.5. Kurşun (Pb)

Kurşun, benzinli motorlarda vuruntuyu önlemek ve düzenli bir yanmayı sağlamak amacıyla benzine katılmaktadır. Kurşuntetroetil ve kurşuntetrometil katkı maddesi olarak kullanılır. Bu katkı maddelerine ek olarak silindirlerdeki kurşun birikiminin önlenmesi amacıyla benzine dikrometan veya dibrometan ilave edilir. Benzin içindeki kurşunun % 50-75'i yanma sonucu havaya ince toz partikülleri olarak atılır. Bir litre benzine katılan kurşun miktarı ortalama 200-600 mg'dır (Karamanlı 1992).

Ağır bir metal olan kurşun bileşikleri, toprak ve bitkiler üzerinde birikmesiyle sindirim yolu ve havada asılı kaldığı sürelerde solunum yolu olmak üzere iki yolla insan ve hayvan vücuduna girmektedir. Kurşun oksitleri, kas ve kemik dokuları ile kan dolaşımı üzerine büyük zararlar verir. Kandaki hemogloblin üretimini azaltarak kansızlığa neden olur. İştahsızlık, sindirim sistemi ve böbrek hastalıklarına neden olur. Beyine verdiği zarar, yeni doğan bebeklerde zekâ geriliklerine neden olur. Kurşun bileşikleri özellikle sokaklarda çalışanlar örneğin, polisler, postacılar, otobüs şöförleri üzerinde etkili olur (Uğurlubilek 1995, Karamanlı 1992).

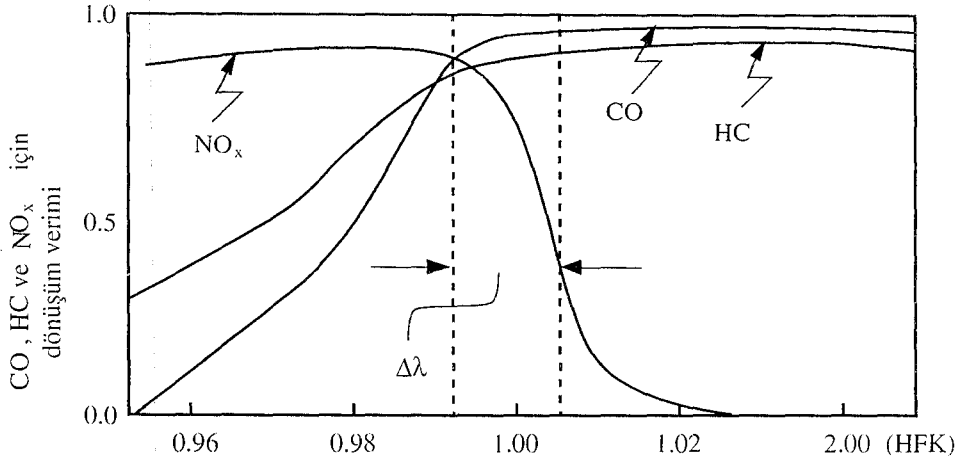
Kurşunun zararlı etkilerini önlemek için kurşunsuz benzin üretim ve kullanımı yaygınlaştırılmalıdır.

4. EGZOZ GAZLARINDAN KAYNAKLANAN HAVA KİRLİLİĞİNİN ÖNLENMESİ

Hava kirliliğinde daha çok oranlara sahip olan benzinli motorlarda öncelikle karbonmonoksit (CO), hidrokarbon (HC), azotoksitleri (NO_x) ve dizel motorlarda partikül madde emisyonu yeni teknolojilerle temizlenmektedir. Benzinli motorlarda ideal olarak gerçekleşmeyen yanma sonucunda oluşan zararlı gazlar, motor ve egzoz çıkışı arasına bir filtre (katalizör) kullanılmasıyla yok edilebilir. Benzinli taşıt emisyonlarının azaltılması amacı ile kullanılan hava enjeksiyonu ve art-yakıcılar yüksek sıcaklıklara ihtiyaç gösterdiğinden batı dünyasında katalitik konvertör (katalizör) uygulamaları önem kazanmıştır. Katalizörle karbonmonoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve azotoksitlerini (NO_x) % 90 oranında temizlemek mümkündür. Dizel motorlardan kaynaklanan partikül kirliliğinin giderilmesi amacı ile ise partikül tutucu filtreler geliştirilmiştir.

Kimyada, reaksiyonları hızlandıran ancak kendi yapılarını değiştirmeyen maddelere katalizör denmektedir. Motorlardan çıkan zehirli atık gazların temizlenmesinde platin (Pt), rodyum (Rh), palladyum (Pd) gibi katalizör görevi yapan elementler kullanılmaktadır. Katalizörlü egzoz sistemine sahip bir motorlu taşıttan çıkan zararlı atık gazlar, egzoz sisteminde kimyasal değişmelere uğrayarak büyük oranda zararsız gazlara dönüşmektedirler. Katalizörler, motor egzozunda oldukça yavaş ilerleyen reaksiyonları hızlandırarak emisyonların kontrol edilebilmesini sağlarlar. Katalizör dış görünümü ile egzoz susturucusuna benzemektedir (Otohaber 1995).

Katalizörün olumsuz yönleri ise, hava ve yakıtın bileşimlerinde etkili olabilmesi ve şimdilik yalnız benzinli motorlara takılabilmesidir. Benzinli motorlarda katalizör için en uygun hava-yakıt karışımını oluşturabilmek için motor ve katalizör arasına bir lamda sensörü takılmaktadır. Motorla katalizör arasına yerleştirilen lamda sensörü atık gazlardaki oksijen miktarını ölçerek HFK değerini belirlemektedir. HFK değeri 1'in altına düştüğünde ya da üstüne çıktığında DHG (Dijital Motor Elektroniği) hemen uyarılmakta ve HFK'yı 1'e eşitlemek için gerekli işlemleri yapmaktadır. Katalizörün dönüşüm verimi ile HFK arasındaki bağıntı Şekil 4.1'de gösterilmektedir. Karışım, HFK = 1 aralığında kaldığında CO, HC ve NO_x' in dönüşüm verimliliği yüksek olabilmektedir (Öser 1986, Otohaber 1995).



Şekil 4.1. Katalizörün dönüşüm verimi ile HFK arasındaki bağıntı

Egzoz gazında bol miktarda O₂ bulunması nedeniyle benzinli taşıtlardaki gibi NO_x giderici katalizörlerin dizel motorlu taşıtlarda kullanılması uygun değildir.

1970 yıllarında çift yataklı katalizör kullanılmaya başlanmıştır. Bu katalizörler, yükseltgenme katalizörü (CO, HC) ve indirgenme katalizörü (NO_x) olarak mevcuttu. 1980'li yıllarda bir tek katalizör ile HFK=1 civarında belirli bir hava katsayısı aralığında her üç emisyonun (CO, HC, NO_x) aynı zamanda temizlenebileceğinin bulunmasıyla üç fonksiyonlu katalizörler ön plana geçmiştir (Öser 1988).

4.1. Katalizörlerin Yapısı

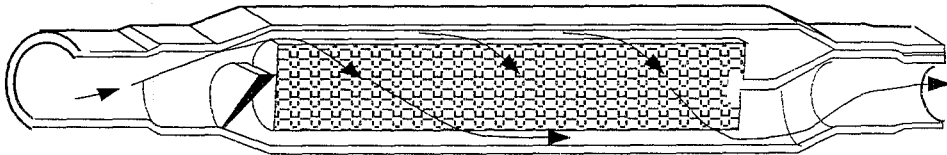
Katalizör sisteminin yapısı üç tabakadan oluşmaktadır. Buna göre;

1. En altta katalizörün şeklini veren taşıyıcı matris (support) vardır. Katalizörlerde taşıyıcı matris olarak metal veya seramik kullanılmaktadır. Metal taşıyıcı matrise sahip katalizör, aynı dönüşüm verimini % 55 daha küçük bir hacimle sağlayabilir (Öser 1988).
2. Taşıyıcı matris üzerinde gözenekliliği sağlayan ve özgül dış yüzeyi çok büyük olan (25 m²/g) ara tabaka (washcoat) bulunur.
3. En üstte mikron mertebesinde çok ince soy metal tabakası (active catalytic layer) bulunur. Bu tabaka platin (pt), palladyum (pd), rodyum (Rh) gibi soy metallere ve hızlandırıcılardan oluşmaktadır. Bu pahalı metallere katalizörlerde kullanılan miktarı yaklaşık olarak 1-3 gr'dır.

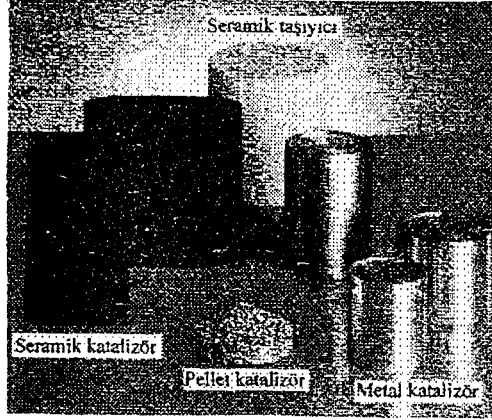
Modern üç fonksiyonlu katalizörlerde, taşıyıcı matris (kordierit) olarak monolith kullanılmaktadır. Monolith şekil verilmesi kolay olan magnezyum alüminyum silikat karışımından yapılır. Silindir biçiminde ve yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklıdır. Monolithin yapısı, uzunlamasına bir çok kare veya bal peteği şeklindeki kanallar içermektedir (60 kanal/cm^2). Monolith üzerinde alüminyum oksitten oluşan ara tabaka bulunmaktadır. En üstte ise aktif üst tabaka vardır. Aktif üst tabakada kullanılan soy metallere platin (pt), palladyum (pd), HC ve CO'ın yükseltgenmesini, rodyum (Rh) ise NO_x indirgenmesini hızlandırır. Aktif tabakadaki soy metallere katalitik etkisini artırmak için de hızlandırıcılar kullanılmaktadır (Anonymous 1989, Güzelöğlü 1994).

Katalizörü motorlu taşıtın çalışması sırasındaki ısıl genleşmelerden korumak ve muhafaza etmek amacıyla seramik matris, genleşme materyali ve paslanmaz çelikten bir gövde içerisine yerleştirilmektedir. Genleşme materyali seramik ve reçine liflerinden yapılmıştır. 350°C sıcaklıkta genişleme özelliğine sahiptir. Paslanmaz çelik gövde ile katalizör arasındaki gaz ve su sızıntılarını önlemekte ve katalizörü mekanik etkilerden korumaktadır (Anonymous 1989, Güzelöğlü 1994).

Pellet (küresel) şekilli katalizörler, seramik taşıyıcı üzerine kaplanan paslanmaz çelik dış gövde, genleşme materyali ve katalitik aktif maddelerin pelletlerini içeren bir yataktan oluşmaktadır. (Şekil 4.1.1.). Bu katalizörlerin günümüzde kullanımı pek yaygın değildir. Metalik katalizörler motorun yakınına yerleştirilmektedirler. İlk katalizör olarak adlandırılan metalik katalizörler oldukça nadir kullanılırlar. Bu katalizörler, motorun ilk çalışmasından sonra ana katalizörün daha hızlı ve etkin çalışmasına katkıda bulunmaktadır. Çeşitli katalizör tipleri Şekil 4.1.2'de gösterilmektedir (Anonymous 1989, Anonymous 1988, Güzelöğlü 1994).



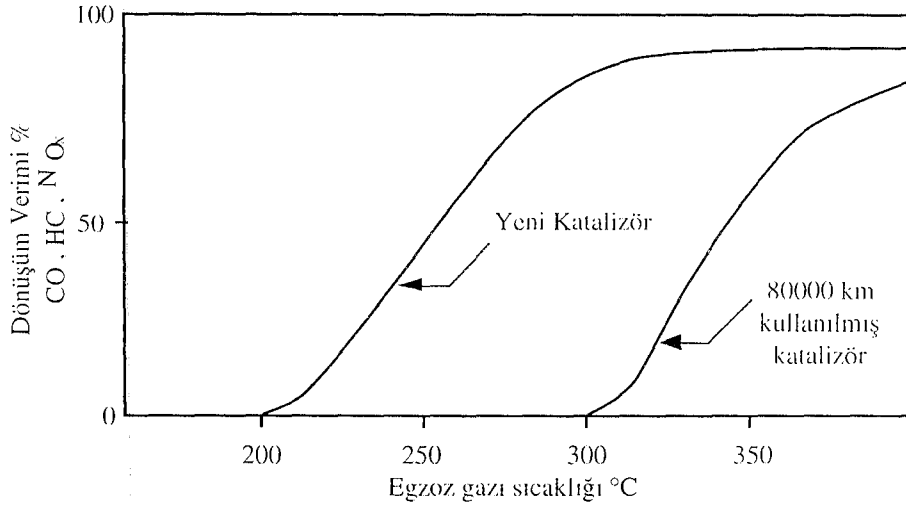
Şekil 4.1.1. Pellet şekilli katalizör (Anonymous 1988)



Şekil 4.1.2. Seramik monolith (Anonymous 1988)

Katalizör yapısındaki taşıyıcı matrisin kanallarından HC, CO ve NO_x gazları geçerken, ara tabaka yüzeyinde meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarıyla insan sağlığına zararlı olmayan CO₂, H₂O ve N₂ gazlarına dönüştürülmektedirler. Benzine katılan kurşun mekanik yoldan gözenekleri kapatarak, kimyasal yoldan soy metalle birleşerek katalizörün etkinliğini, dönüşüm verimini azaltmaktadır. Bu nedenle katalizörlü taşıtlarda kurşunsuz benzin kullanılmalıdır. Kurşuna dayanıklı katalizörler geliştirilmelidir. Bir katalizörün ömrü kullanma koşullarına bağlı olarak 80.000-100.000 km'dir. Taşıtlarda kullanılan katalizör 3-7 (lt) hacminde ve 2,5-4 kg ağırlığındadır (Borat 1983, Borat, Sürmen vd. 1992).

Bir katalizör 200°C civarında çalışmaya başlamaktadır. Ancak ısıl yaşlanma ve kurşun, fosfor, kükürt ile zehirlenme sonucunda hem dönüşüm veriminden bir miktar kaybetmekte hem de 350-400°C gibi daha yüksek sıcaklıklarda çalışmaya başlamaktadır. Katalizörün dönüşüm verimi ile egzoz gazı sıcaklığı arasındaki ilişki Şekil 4.1.3'de gösterilmektedir (Öser 1984, Güzeloğlu 1994).



Şekil 4.1.3. Katalizör dönüşüm verimi ile egzoz gazı sıcaklığı arasındaki bağıntı (Öser 1984, Güzeloğlu 1994)

Motordan çıkan atık gazların soğumasını önlemek amacıyla katalizör mümkün olduğu kadar motora yakın yerleştirilir. Ancak iç sıcaklığın 800°C derecenin üzerine çıkması durumunda katalitik aktivite durmaktadır. Bu sıcaklığın uzun süre devam etmesi halinde ise, katalizörün alt ve üst tabakası erimeye başlayarak külçeleşmektedir (Otohaber 1995).

4.2. Katalizör Sistemleri

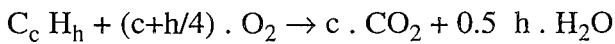
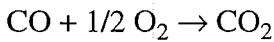
Benzinli motor araçlarından çıkan egzoz emisyonlarını azaltmak amacıyla kullanılan katalizör sistemleri sınıflandırılabilir (Çizelge 4.2.1). Bugün için indirgenme katalizörü yerine üç fonksiyonlu katalizör, küresel parçacıklı katalizör yerine ise seramik katalizör tercih edilmektedir.

Çizelge 4.2.1. Katalizör sistemlerini aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (Güzeloğlu, 1994)

Benzindeki kurşun miktarına göre	Fonksiyonuna göre	Taşıyıcı matrise ve malzemesine göre	Yatak sayısına göre
Kurşunsuz benzin gerektiren (seramik) katalizörler (0.13 gr Pb/lit benzin)	Üç fonksiyonlu katalizörler (HC, CO, NO _x ; Pt/Rh HFK = 1)	Seramik katalizörler (en çok kullanılan ve kurşunsuz benzin gerektiren katalizör)	Tek yataklı katalizörler (karbüratörlü motorlarda ikincil havayla yükseltgenme katalizörü şeklinde, püskürtmeli motorlarda ise ikincil havasız yükseltgenme katalizörü veya üç fonksiyonlu katalizör olarak çalışmaktadır).
Kurşuna dayanıklı (metal) katalizörler (0.15 gr Pb/lit benzin)	Yükseltgenme katalizörü (HC, CO; Pt veya Pt/Pd, HFK>1)	Metal katalizörler (kurşuna dayanıklı katalizörler)	Çift yataklı katalizörler (karbüratörlü motorlarda birinci yatak üç fonksiyonlu katalizör veya indirgeyici katalizör, ikinci yatak ise yükseltgenme katalizörü olarak çalışmaktadır).
	İndirgenme katalizörü (NO _x ; Pt/Rh, HFK<1)	Küresel parçacıklı katalizörler	

4.2.1. Yükseltgenme Katalizörü

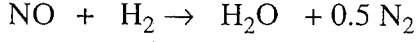
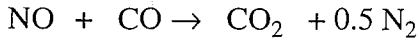
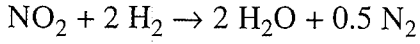
Yükseltgenme katalizöründe, CO ve HC oksitlenmektedir. Bu sistemde, kullanılan bir hava pompası ile motordan çıkan egzoz gazlarına oksijen sağlanmakta ve egzoz gazlarının oksitlenmesi için gerekli ortam hazırlanmaktadır. Yükseltgenme katalizöründe CO ve HC oksijenle reaksiyona sokularak CO₂ ve H₂O oluşturulmaktadır;



Bu sistemde azotoksitler (NO_x) giderilememektedir (Borat, Sürmen vd. 1992, İçingür ve Salman 1993).

4.2.2. İndirgenme Katalizörü

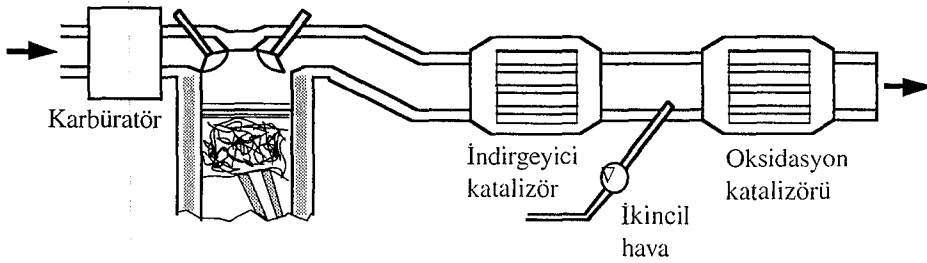
İndirgenme katalizöründe NO_x, N₂'ye indirgenmektedir. Bu sistemde, NO_x dönüşümü için H₂ ve CO'nun egzozda bulunması gerekir. Başka bir deyişle O₂'nin olmaması yani motorun zengin bölgede çalıştırılması gerekmektedir.



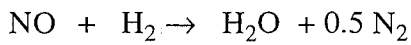
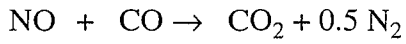
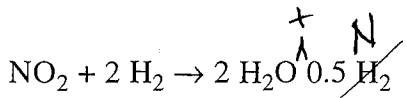
(Borat, Sürmen vd. 1992)

4.2.3. Çift Yataklı Katalizör ($\text{NO}_x/\text{CO}/\text{HC}$)

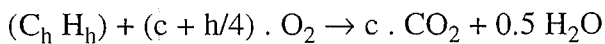
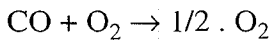
Bu sistemde, ilki çok işlevli ve ikincisi yükseltgenme katalizörü olmak üzere iki katalizör arka arkaya yerleştirilmiştir. Oksijeni eksik olan ilk katalizörde NO_x indirgenmektedir.



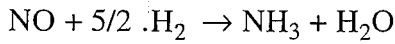
Şekil 4.2.3.1. Çift yataklı katalizör sistemi (Anonymous, 1985)



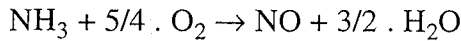
Yükseltgenme katalizörü olan ikinci katalizörde ise, oksidasyonu sağlamak amacıyla iki katalizör arasına konulan hava pompasından elde edilen oksijen ile HC ve CO yükseltgenmektedir.



Bu sistemde sıcaklık ve karışım oranı çok önemlidir. HFK'nın fakir tarafa doğru kayması egzozdaki indirgenme için gerekli CO, HC ve H₂'nin çok azalması, buna karşılık O₂'nin fazlalaşması demektir. Bu durumda indirgenme katalizöründeki reaksiyonlar gerçekleşmemektedir. HFK'nın aşırı derecede küçülerek karışımın çok zenginleşmesi egzozda CO, HC ve H₂ konsantrasyonlarının fevkaledede yükselmesine yol açar. Bu ise indirgenme katalizöründe NO'nun NH₃'e (amonyak) dönüşümüne neden olur;



Bunun sonucunda da yükseltgenme katalizöründe tekrar NO'ya dönüşür;



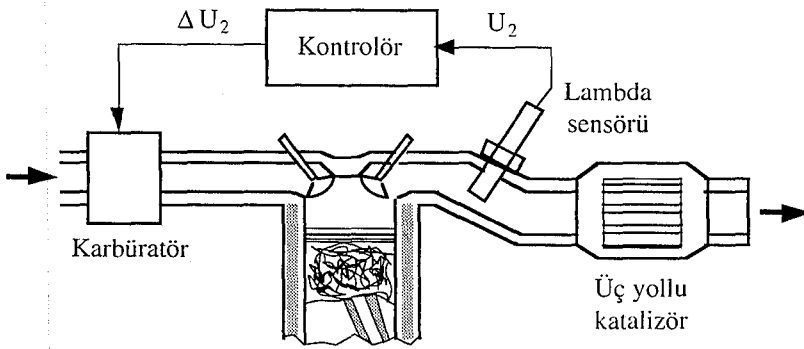
Bu olayın meydana gelmemesi için motorun karışım oranını belirli sınırlar arasında tutma zorunluluğu vardır. Genellikle 0.95-0.98 aralığında tutulması yani hafif zengin karışım bölgesinde bulunması gerekmektedir. Bu ise yakıt sarfiyatının iki yataklı katalizör kullanılmayan motorlara göre artması demektir (Borat, Sürmen vd. 1992).

4.2.4. Üç Fonksiyonlu Katalizör (NO_x/CO/HC)

Tek yataklı üç fonksiyonlu katalizörler, günümüzde en çok kullanılan egzoz gazları arıtma sistemidir. Üç fonksiyonlu katalizör sisteminde HFK = 1 civarında CO, HC ve NO_x gazının her üçüde aynı anda zararsız gaza dönüştürülmektedir. Bu sistemde, CO ve HC yükseltgenerek CO₂ ve H₂O'yu, NO_x indirgenerek N₂'yi oluşturmaktadır.

Üç fonksiyonlu kapalı devre egzoz gazı arıtma sisteminde HFK'yı ayarlayan lamda sensörü bulunmakta ve bu sistem yeni otomobillerde kullanılmaktadır. Bu sistemin dönüşüm verimliliği, HFK = 1 civarında motorun gösterdiği çalışma şekline, özellikle gaz debisi, sıcaklık ve bu şartlarda kalış süresine bağlıdır. Motorun çalışma süresince olması gereken HFK aralığı 0,007 mertebesindedir. Motordaki karışım oranı, geri beslemeli lamda kapalı devresi ile kontrol edilmektedir. Bu sistem, motordaki hava-yakıt karışım oranını, zengin bölüme kaydığında fakir bölüme, fakir bölüme kaydığında zengin bölüme

çekerek istenen aralıkta tutmaktadır. Bu sistemde CO, HC ve NO_x % 90 oranında temizlenebilmektedir. İyi yakıt ekonomisi sağlanması açısından üç fonksiyonlu katalizör sistemi avantajlıdır. Sistemde hava pompası ve aspiratöre gerek duyulmamaktadır. Maliyeti daha azaltmak için katalizörde sadece Palladyum kullanımı üzerine çalışmalar sürdürülmektedir (Borat, Sürmen vd. 1992, İçingür ve Salman 1993).

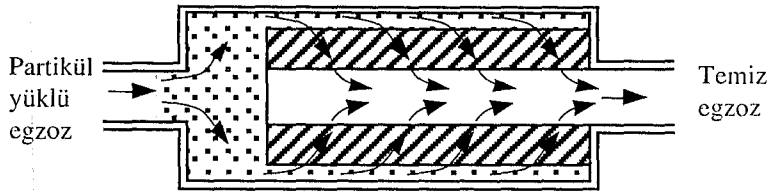


Şekil 4.2.4.1. Üç fonksiyonlu katalizör sistemi (Anonymous 1985)

Üç fonksiyonlu açık devre egzoz gazı arıtma sisteminde, lamda sensörü bulunmadığından hava-yakıt oranı otomatik olarak ayarlanmamaktadır. Bu nedenle HC, CO ve NO_x gazları için yeterli arıtma koşulları sağlanamamaktadır. Bu sistem ucuz olması nedeni ile emisyon oranları yüksek eski araçların egzozlarında uygulanmaktadır. Araçlara sonradan takılan bu arıtma sistemleri ile emisyon oranlarının % 50 azaldığı bilinmektedir (Güzeloğlu 1994).

4.2.5. Partikül Tutucu Filtreler

Dizel motorlarında CO, HC ve NO_x emisyonları benzinli motorlardaki emisyonların ancak küçük bir oranına karşılık gelmektedir. CO ve HC emisyonları çok daha az, NO_x emisyonları ise karşılaştırılabilir veya biraz daha az düzeydedir. Ancak dizel motorların partikül emisyonları benzinli motorlara göre 20 kat daha fazladır.



Şekil 4.2.5.1. Dizel partikül tutucuları (İçingür, 1991)

Dizel taşıt egzozlarından kaynaklanan partikül emisyonlarını azaltmak için en etkili yöntem, tam yanmayı sağlayacak yanma odasının ve enjektörün bakımınıdır. Seramik tek parçalı ve tel örgü biçimindeki dizel partikül tutucuları kullanılmaktadır. Bu sistemde, ayrıca tutucu filtre üzerinde toplanan partikülleri yakarak tutucu filtreyi temizleyen regenerasyon elemanları da eklenmektedir (İçingür ve Salman 1993).

5. ADSORPSİYON

Bir gaz ile bir katı temas ettirildiği zaman, gazın bir kısmı katı tarafından tutulur. Gaz moleküllerinin katının yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, içine girmesine absorpsiyon denir. Her iki olayın birlikte meydana gelmesine sorpsiyon denir. Tutunan gaz moleküllerinin yüzeyden ayrılmasına ise desorpsiyon denir.

Gaz veya buharı yüzeyinde tutan katıya adsorplayıcı, gaz veya buhara da adsorplanan denir. En iyi adsorplayıcılar yapısı deniz süngerini andıran geniş gözenekli bir yüzeye sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleridir. Moleküler elekler (yapay zeolitler), silika jeller, metal oksitleri, katalizörler ve bazı özel seramikleri ise adsorplama gücü yüksek olan bazı yapay katılar olarak verebiliriz (Sarıkaya 1993).

Adsorpsiyon olayının nedeni, adsorplayıcının sınır yüzeyindeki moleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmemiş olmasıdır. Aynı adsorplayıcı bazı gazları az veya çok adsorpladığı halde bazılarını hiç adsorplamamaktadır. Bu durum adsorpsiyon olayının seçimli bir olay olduğunu gösterir. Belirli miktardaki gazın katı tarafından adsorpsiyonunda, gaz veya katı yüzeyi yanında ortamın sıcaklığı ve gaz basıncı etkilidir. Adsorpsiyon olayı çok hızlı bir şekilde gerçekleşir. Adsorplayıcının doymuşluğa yaklaşması oranında adsorpsiyon hızı azalmaktadır (Berken ve Baykut 1980).

Adsorpsiyon sırasında meydana gelen ısıya adsorpsiyon ısısı denir. Adsorpsiyon ısısı, katı yüzeyindeki doymamış kuvvetlerle, adsorplanan tanecikler arasındaki etkileşme sonunda meydana gelir. Adsorpsiyon sırasındaki adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG , sabit sıcaklık ve sabit basınçta kendiliğinden olduğundan daima eksi işaretlidir. Adsorplanmadan önce üç boyutlu olarak hareket eden gaz molekülleri, adsorlandıktan sonra iki boyutlu olarak hareket ederler. Bu nedenle gazın serbestlik derecesi azalmış olur. Böylelikle adsorplanan gaz molekülleri daha düzenli bir konuma geçtiğinden adsorpsiyon entropisi ΔS 'de daima eksi işaretlidir. Adsorpsiyon serbest entalpisi ve adsorpsiyon entropisinin daima eksi işaretli olması

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (5-1)$$

eşitliğindeki adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olmasını gerektirmektedir. Adsorpsiyon ısı $\Delta H'$ 'in eksi işaretli olması, adsorpsiyon olayının daima ısı veren yani egzotermik olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon ısı

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_v = \frac{-\Delta H_{ads}}{R T^2} \quad (5-2)$$

şeklinde verilen Clausius - Clapeyron denkleminden hesaplanabilir (Sarıkaya 1993, Cebe 1987).

5.1. Adsorpsiyon Tipleri

İki çeşit adsorpsiyon vardır;

1. Fiziksel Adsorpsiyon (Van der Waals adsorpsiyonu); Gaz katı yüzeyinde bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında Van der Waals kuvvetleri ile meydana gelen zayıf bir etkileşme varsa yoğunlaşmaya benzer bir olay olur. Bu olaya fiziksel adsorpsiyon denir.

2. Kimyasal Adsorpsiyon (Kemisorpsiyon); Gazı katı yüzeyinde bağlı kaldığında, gaz ile katı arasında kuvvetli etkileşme varsa kimyasal tepkimeye benzer bir olay olur. Buna kimyasal adsorpsiyon (kemisorpsiyon) denir. Kimyasal adsorpsiyona bir aktiflenme enerjisinin eşliğinde oluştuğu için aktiflenmiş adsorpsiyon da denir.

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması şöyle yapılabilir;

• Adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kuvvet, fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma olayında, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkimelerde etkin olan tepkimelere benzer. Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon yüzey yoğunlaşması, kimyasal adsorpsiyon ise yüzey tepkimesi olarak adlandırılır.

• Adsorpsiyon ısı, fiziksel adsorpsiyonda gazların yoğunlaşma ısıları, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal tepkime ısıları ile aynı büyüklük oranındadır.

• Fiziksel adsorpsiyon, çok düşük sıcaklıklarda herhangi bir adsorplayıcı-adsorplanan ikilisi arasında meydana gelebilir. Bu olay ikilinin türünden bağımsızdır. Ancak kimyasal adsorpsiyon adsorplayıcı ve adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilişki olduğu zaman gerçekleşir. İkili sistemin türüne bağlıdır.

•Fiziksel adsorpsiyon oldukça hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonun hızını ise aktiflenme enerjisi belirler. Bu nedenle yavaştır.

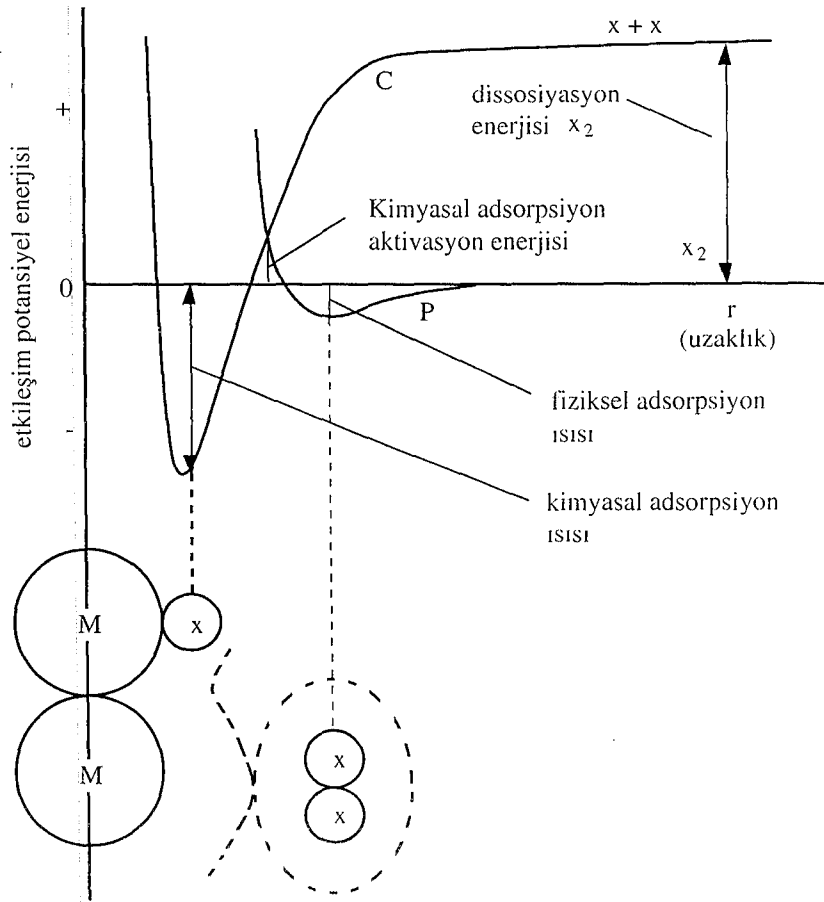
•Kimyasal adsorpsiyon en fazla tek molekül tabaka şeklinde olabilir. Fiziksel adsorpsiyon ise tek molekül veya çok molekül tabaka şeklinde olabilir.

•Sıcaklık arttıkça fiziksel adsorpsiyon azaldığı halde kimyasal adsorpsiyon artar.

•Fiziksel adsorpsiyon dengesi, tersinirdir ve adsorplanmış bir gaz sıcaklığın yükseltilip basıncın düşürülmesiyle kolayca desorplanır. Ancak kemisorplanmış bir gazın desorpsiyonu çok zordur ve desorpsiyon ürünleri adsorplayıcı ile adsorplanan arasındaki kimyasal tepkimenin ürünü olabilir.

Bu nedenle fiziksel adsorpsiyon, adsorplayıcı ve adsorplananın tekrar kazanılması gereken sistemlerde tercih edilmektedir. Kemisorpsiyon ise daha çok katalitik etkinin önemli olduğu olaylar için kullanılmaktadır.

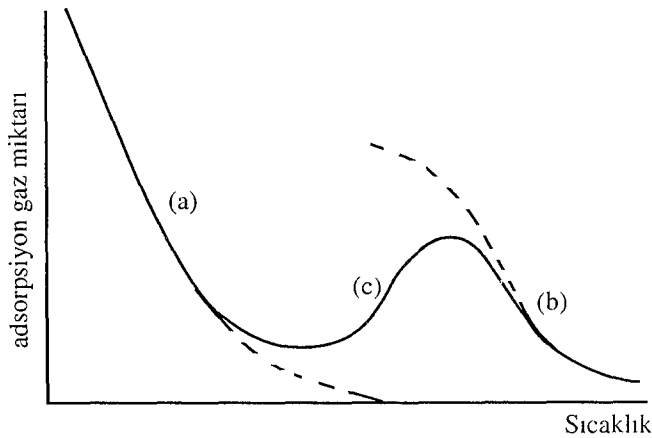
Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonlar arasındaki farkı potansiyel eğrileriyle göstermek mümkündür (Şekil 5.1.1).



Şekil 5.1.1. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonların potansiyel enerji eğrileri

Bu şekilde adsorplayıcı olarak M metali, adsorplanan olarak ise X_2 diatomik gazı alınmıştır. P eğrisi, X_2 ve M arasındaki fiziksel adsorpsiyonu; C eğrisi, X_2 ve M arasındaki kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda dissosiyeye olan X_2 gazı nedeniyle uzak mesafelerde dissosiyon enerjisi oluşur. Sadece kimyasal adsorpsiyon meydana geldiği zaman gerekli olan aktivasyon enerjisi adsorplanan gaz moleküllerinin dissosiyasyon enerjisiyle karşılanmaktadır. Ancak her iki adsorpsiyon olayının olması durumunda, önce fiziksel adsorpsiyon daha sonra kimyasal adsorpsiyon meydana gelir. Şekildeki P ve C eğrilerinin kesim noktası, kimyasal adsorpsiyon için gerekli olan aktivasyon enerjisini belirler. Aktivasyon enerjisi yüksekse, düşük sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon çok düşük olur. Bu nedenden dolayı pratikte yalnızca fiziksel adsorpsiyon meydana gelecektir. Belirli bir basınçta katı yüzeyindeki adsorpsiyon ile sıcaklık arasındaki ilişki şekil 5.1.2'de gösterilmiştir.



Şekil 5.1.2. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyon arasındaki dönüşümü gösteren izobar adsorpsiyon eğrisi

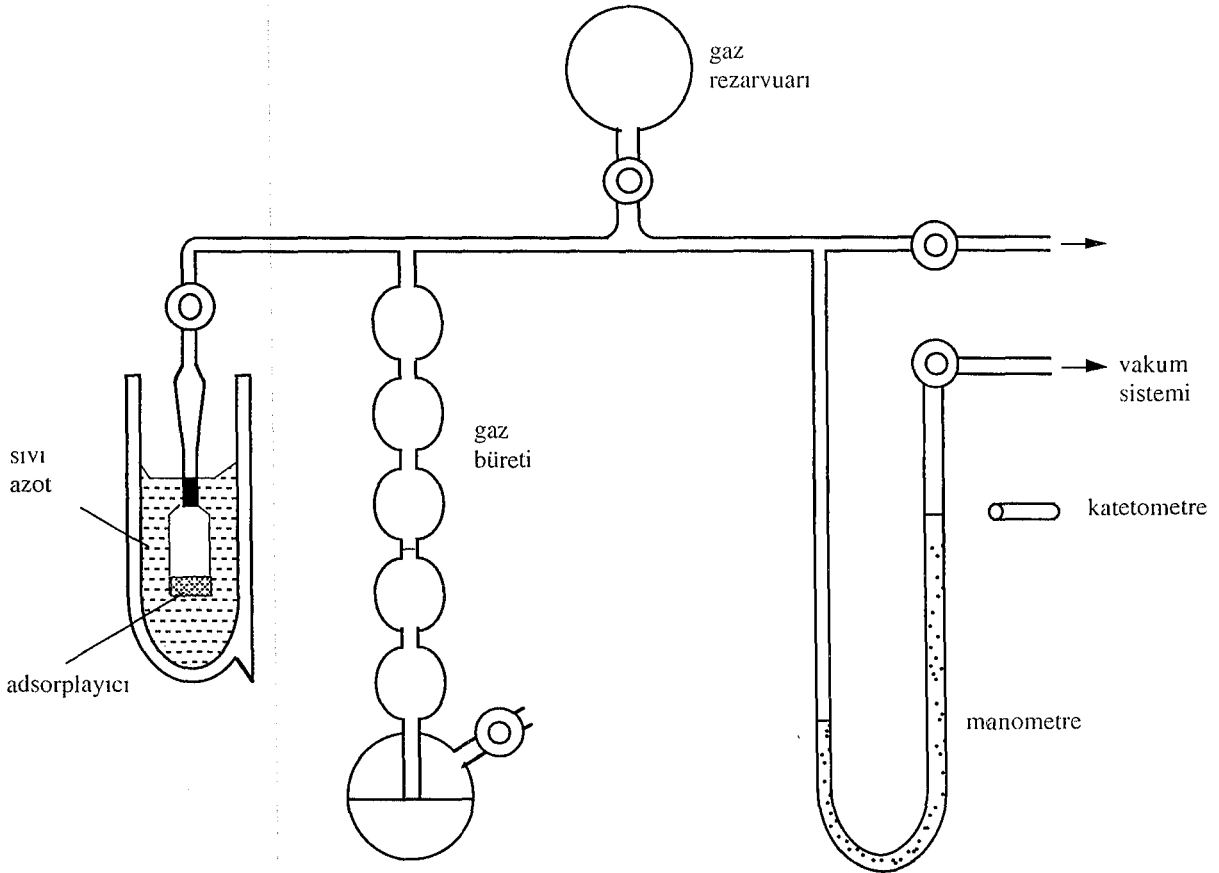
a eğrisi fiziksel adsorpsiyonu, b eğrisi ise kimyasal adsorpsiyonu göstermektedir. Kimyasal adsorpsiyonun çok düşük olmasından dolayı dengeye ulaşılamayan bölge ise c eğrisiyle gösterilmektedir (Cebe 1987).

5.2. Adsorpsiyon Deney Yöntemleri

Adsorpsiyon ölçümleri genel olarak 2 gruba ayrılmaktadır.

1. Adsorpsiyon Miktarı
2. Adsorpsiyon Isısı

1. Adsorpsiyon Miktarı: Katı yüzeyinde adsorplanan gaz miktarı ağırlık ölçülmesi (gravimetrik) veya hacim ölçülmesi (volümetrik) ile yapılabilir. Farklı basınçlarda deneylerin tekrarlanmasıyla adsorpsiyon izotermi elde edilir. Volümetrik yöntem en eski en çok kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde aygıtta bulunan manometre yardımıyla basınç ölçülmektedir. Katetometre yardımıyla manometredeki yükseklikler duyarlı olarak ölçülebilmektedir. Katı adsorplayıcı maddenin yüzey aktivitesini belirli ve sabit değerlerde tutabilmek için sıvı azottan yararlanılmaktadır (Şekil 5.2.1.) (Cebe 1987).



Şekil 5.2.1. 77 K 'de adsorpsiyonu ölçen volümetrik aygıt

Bu yöntemde iki hata kaynağı vardır;

a) Gazın ideal kabul edilmesi

b) Manometre ile adsorpsiyon hücresinin sıcaklıklarının farklı olması durumunda manometrede okunan basınç ile adsorpsiyon hücresindeki basıncın farklı olmalarıdır. Bu etkiye ısı yayılma veya ısı dalgalanma denir.

Gravimetrik yöntemle hem gaz hem de buhar ölçümleri yapılabilmektedir. Bu yöntem ilk olarak Mc. Bain ve Bakr tarafından geliştirilmiştir. Volümetrik yöntemde olduğu gibi belirli sıcaklıkta değişik basınç değerleri için adsorpsiyon ölçümleri tekrarlanmaktadır. Bu amaçla Mc. Bain-Bakr sorption denge aygıtı kullanılmaktadır. Adsorplanmış gazın kütlesi, adsorplayıcının asıldığı bir yayın gerilmesinin katetometre ile gözlenmesiyle ölçülür.

2. Adsorpsiyon Isısı: Adsorpsiyon ısısı, dolaylı yoldan adsorpsiyon izotermelerinden, dolaysız yoldan da izotermik veya adyabatik kalorimetrelerle belirlenebilir. İzotermik kalorimetrelerde ısının sistemden uzaklaşması sağlanır. Buzun erimesi gibi faz değişikliğinden yararlanır. Sabit sıcaklıkta erimiş buz miktarından adsorpsiyon ısısı hesaplanır. Adyabatik kalorimetrelerde ise adsorpsiyon ısısı sıcaklık yükselmesinden hesaplanır. Uygulamada adyabatik kalorimetreler üstün tutulmaktadır.

5.3. Adsorpsiyon İzotermeleri

Bir adsorpsiyon süreci en iyi biçimde izotermelerden anlaşılabilir. Sabit sıcaklıklarda adsorplayıcı tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi denir.

5.3.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Alman fizikokimyacı Herbert Max. Finlay Freundlich (1880-1941) tarafından 1907 yılında verilmiştir. Freundlich izotermine göre adsorpsiyonun basınç ve derişiminin sürekli olarak artması gerekir.

Deneyssel olarak elde edilen bu izoterme göre düşük basınçlarda adsorplanan hacim, basıncın birinci kuvvetiyle orantılıdır ve Henry yasasıyla özdeşleşir;

$$V = k_1 p \quad (5-3)$$

Yüksek basınçlarda adsorplanan hacim basınçtan bağımsızdır;

$$V = k_2 \quad (5-4)$$

Orta basınçlarda ise adsorpsiyon hacmi basıncın 0 ile 1 arasındaki bir kuvvetiyle orantılıdır. $\infty \geq n \geq 1$ olmak koşuluyla

$$V = k p^{1/n} \quad (5-5)$$

olup Freundlich izoterm denklemdir. Freundlich izotermi orta basınç aralığında kullanılır. Bu denklemin çizgisel biçimi

$$\log V = \log k + 1/n \log p \quad (5-6)$$

şeklindedir. $\log V = f(\log p)$ 'den elde edilen doğrunun eğiminden n ve ordinatı kesim noktasından k bulunabilir.

5.3.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

1916 yılında Langmuir tarafından kimyasal adsorpsiyon için bulunan ve kuramsal bir bağıntı olan izoterm denklemdir. Langmuir'e göre, bir gazın bir katı tarafından adsorpsiyonu tek tabakalıdır. Bunun nedeni ise katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı-sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetlerinin zayıflaması olarak belirtmiştir. Langmuir adsorpsiyon izotermine dayandığı ilkeler;

- a) Adsorpsiyon monomoleküler tabakalıdır.
- b) Adsorpsiyon lokalize durumdadır.

c) Adsorpsiyon ısısı örtülü yüzeyden bağımsızdır. Ayrıca bu iki olayın hızı eşit olduğunda adsorpsiyon dengesi kurulur.

Yüzeyin adsorplanan moleküllerle kaplanan kesri θ ; Adsorpsiyon hızı $k_1 (1 - \theta)p$; desorpsiyon hızı $k_2 \theta$ ise dengede,

$$k_1 (1 - \theta)p = k_2 \theta \quad (5-7)$$

$$\frac{k_1}{k_2} = b \text{ olmak üzere,}$$

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (5-8)$$

olur.

P basıncında, adsorplayıcı katı maddenin birim kütlesi başına denge anında adsopladığı hacim V , aynı adsorplayıcı miktarın bir monomoleküler tabaka oluşturacak şekilde aynı fiziksel koşullarda adsorplayabileceği hacim değeri V_m ise;

$$V = V_m \cdot \theta = \frac{V_m \cdot bp}{1 + bp} \quad (5-9)$$

olarak bulunur. Düşük basınçlarda paydadaki (bp) terimi atılırsa denklemi;

$$V = (V_m \cdot b) p = k_1 p \quad (5-10)$$

biçimine yani Henry yasasına indirgenir. Yüksek basınçlarda ise paydaki (1) terimi atılırsa denklem;

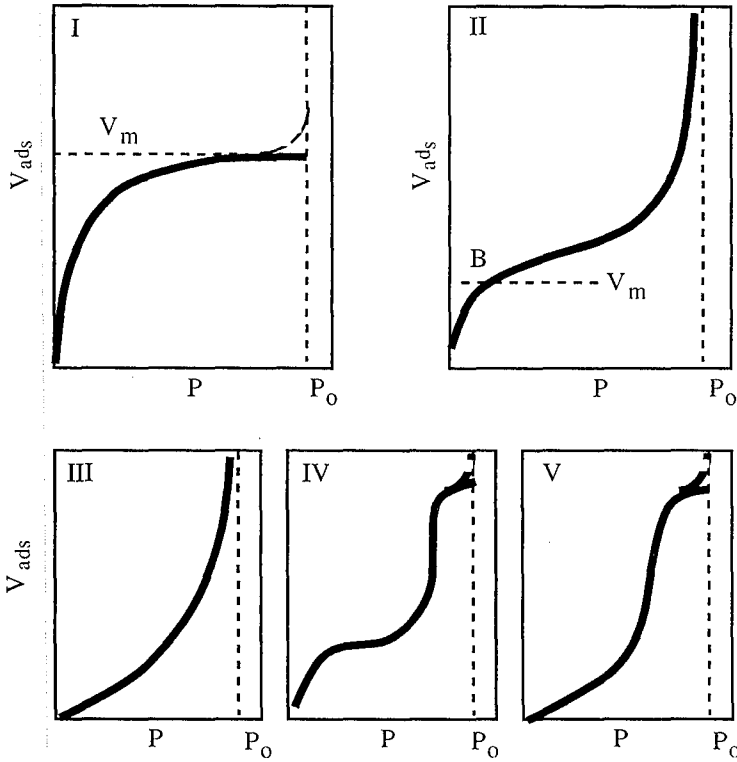
$$V = V_m = k_2 \quad (5-11)$$

olur. Bu durum adsorplayıcının tek tabaka ile örtülmesine karşılık olur. Langmuir denklemi orta basınçlarda çizgisel biçime dönüştürülebilir;

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m \cdot b} + \frac{P}{V_m} \quad (5-12)$$

$P/V = f(P)$ doğrusu elde edilir. $1/V_m$ doğrunun eğimi, $1/V_m b$ kaymasıdır.

5.3.3. BET Adsorpsiyon İzotermi



Şekil 5.3.3. Adsorpsiyon izotermi üzerinde Brunauer sınıflandırması
($P_0 =$ doymuş buhar basıncı)

Brunauer, Emmet ve Teller (BET) İzotermi, tek tabaka için verilen Langmuir denkleminin çok tabakalı adsorpsiyona uyarlanmasıdır. Brunauer, bilinen örnekler göre 5 tür izoterm ayırt etmiştir. (Şekil 5.3.3.).

P_0 , Adsorplanan maddenin doymuş buhar basıncı; E_1 , ilk tabakadaki adsorpsiyon ısı; E_L , adsorplananın yoğunlaşma ısıdır.

TİP I

Langmuir izotermdir. Tek tabakalı adsorpsiyonu gösterir. Kimyasal adsorpsiyon da bu tür izoterme uymaktadır. Diğer izotermler çok tabakalı adsorpsiyonu göstermektedir.

TİP II

Bu izoterm çok tabakalı BET adsorpsiyon izotermdir. S biçiminde (sigmoid) izotermdir. Çok tabakalı adsorpsiyonu gösterir. İlk tabakadaki adsorpsiyon ısı E_1 'dir. Öteki tabakalardaki adsorpsiyon ısıları E_L , yoğunlaşma ısısına eşittirler. ($E_2 = E_3 \dots E_L$). B noktasına kadar adsorpsiyon tek tabakalıdır. BET kuramına göre ilk tabaka dışındaki bütün tabakalarda adsorplanan miktarlar aynıdır. İlk tabaka dolmadan ikinci tabaka biraz dolmaktadır. Ancak tek tabaka kapasitesi bu izotermden hesaplanabilir.

TİP III

Adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısına eşit veya daha küçük olduğu hallerde görülen ve az rastlanan bir izotermdir. Difarensiyel adsorpsiyon ısısının negatif veya pozitif olmasına bağlı olarak çok tabakalı adsorpsiyon Tip II ve Tip III izotermi verir.

Çok tabakalı fiziksel adsorpsiyon sadece adsorplananın kaynama sıcaklığına yakın sıcaklıklarda meydana gelir. BET kuramı düşük bağıl basınçlarda ($P/P_0 = 0,05-0,30$) güvenilirdir. Adsorplayıcıların çoğu düşük sıcaklıklarda çok tabakalı adsorpsiyon yapar. 16 molekül kalınlığında çok tabakalı adsorpsiyon gözlenmiştir. BET kuramı kritik sıcaklığın altındaki sistemlere yani buharlara uygulanır, gazlara uygulanmaz.

TİP IV ve TİP V izotermleri kapiler kondenzasyonunun oluşmasıyla meydana gelmektedir.

BET izotermi genellikle,

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{(c - 1)P}{V_m \cdot c P_0} \quad (5-13)$$

çizgisel şekliyle kullanılır. Burada:

P_o : Adsorplananın deney sıcaklığındaki doymuş buhar basıncı

V_m : Tek tabaka kapasitesi

$$c \text{ ise } E_1 - E_L = RT \ln c$$

bağıntısına göre adsorpsiyon ısısının yoğunlaşma ısısını aşan miktarının ölçüsü olan bir sabittir.

(P/P_o) değerlerin karşı $\frac{P}{V(P_o - P)}$ değerleri grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. $\left[\frac{(-1)}{V_m c} \right]$, doğrunun eğimi $\frac{1}{V_m c}$ doğrunun kaymasıdır.

6. ZEOLİTLER

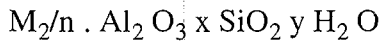
1956 yılında İsveçli minerolog Baron Cronsted tarafından zeolit kristali bulunmuştur. Bulduğu bu yeni minerale, açık test topunda ısıttığı zaman köpürme özelliğine sahip olmasından dolayı yunanca “zeo” ve “lithos” kelimelerini birleştirerek “kaynayan taş” anlamına gelen zeolit adını vermiştir.

1932 yılında ilk kez Mc. Bain tarafından zeolitlere kanal çapından daha küçük boyutlu olan molekülleri adsorplama özelliğine sahip olmalarından dolayı “moleküler elek” adı verilmiştir. Zeolitler gaz moleküllerine karşı bir elek gibi davranan katı kristallerdir. Daha sonra seçici olarak adsorplayan tüm adsorplayıcılara moleküler elek denmiştir. Moleküler eleklerin ortaya çıkmasıyla adsorpsiyon ayrılma teknolojisi 10 yıllık bir geçmiş içinde hızla ilerlemiştir. Son yıllarda kataliz ve adsorplama alanında çalışan bilim adamları ve araştırmacıların ilgi alanı içerisinde moleküler elekler büyük bir paya sahiptirler.

6.1. Yapıları

Zeolitler; alkali ve toprak alkali elementlerinin sulu (hidrate) alüminosilikat kristalleridirler. Kristal yapıları, SiO_4 ya da AlO_4 dörtyüzlülerinden oluşmaktadır. Zeolitin kristal yapısını oluşturan bu dörtyüzlülerin değişik biçimde uzayda birleşmeleriyle zeolitin gözenek ve kanalları meydana gelmektedir.

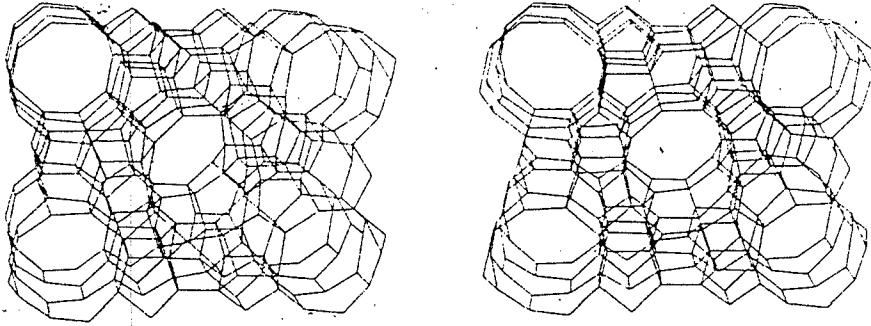
Genel olarak zeolitler;



ampirik formülü ile tanımlanabilir. Bu oksit formülünde $x = 2$ olabilmekte, n ise M kationunun değerliliğini göstermektedir. Zeolitler genel olarak yapısal özelliklerine göre yedi gruba ayrılırlar.

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1. Analsim grup | 5. Höylandit grup |
| Analsim | Höylandit |
| Lamontit | Klinoptilotit |
| | Stilbit |
| 2. Natrolit grup | 6. Mordenit grup |
| Natrolit | Mordenit |
| Tomsonit | Ferriyerit |
| Edingtonit | Deshiartit |
| 3. Şabazit | 7. Fayasit grup |
| Şabazit | Fayasit |
| Omelitit | Linde A |
| Eriyonit | |
| 4. Flipsit | |
| Flipsit | |
| Gismondin | |

Zeolitler, yapılarında geniş boşluklar bulunan gözenekli ve açık yapıya sahiptirler. Bu boşluklar su molekülleri ile doludur ve kanallarla birbirlerine bağlanmışlardır. Zeolitlerin ısıtılmasıyla yapılarındaki su uzaklaştırılır. Bu olay sonucunda zeolitin kristal yapısında bir değişiklik meydana gelmez. Susuzlaştırma (dehidratasyon) sonucunda zeolitin kristal yapısında boşluklar oluşur. Zeolitin kristal yapısı bir, iki, üç boyutlu kanallara ve çok geniş bir yüzey alanına sahip olur. Adsorpsiyon sırasında ise bu boşluklar gaz veya sıvı molekülleri ile doldurulabilirler. Bu gözenekler tamamıyla dolduğunda adsorpsiyon olayı tamamlanır. Zeolitler soğutuldukları zaman ise kaybettikleri suyu tekrar alırlar (rehidratasyon). Üç boyutlu kanal sistemine sahip olan ZSM-5 zeoliti şekil 6.1.1'de gösterilmektedir.



Şekil 6.1.1. ZSM-5 zeolitinin üç boyutlu kanal yapısı (Olson et al. 1981)

6.2. Özellikleri

Zeolitler iyon değiştirme, gazları ve sıvıları adsorplama ve reaksiyonları katalizleme olmak üzere üç önemli özelliğe sahip olmalarından dolayı endüstriyel alanda tercih edilirler.

Zeolitler, düşük kısmi basınçlarda bile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler. Bu durum toplam hacimlerinin % 50'sini boşlukların ve toplam yüzey alanlarının yaklaşık % 90'nını geniş iç yüzey alanlarının ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) oluşturmasıyla açıklanabilir. Başka bir önemli özellikleride, diğer adsorplayıcılara kıyasla adsorpsiyon kapasitelerinin sıcaklıkla az değişmesi yani yüksek sıcaklıklarda bile önemli adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarıdır. Ayrıca diğer adsorplayıcılara oranla daha avantajlı olmalarının nedeni kristal yapılarındaki dolayısıyla da gözenek ve kanallarındaki belirlilik ve düzenliliktir. Silikajel ve aktif kömür gibi adsorplayıcıların gözenek boyutları 10 ile 100 \AA gibi çok geniş aralıkta değişirken her zeolitin kristal yapısına bağlı olarak 3 ile 10 arasında tek bir kanal çapı vardır. Üniform (tekdüze) gözenek boyutlarına sahiptirler. Bu nedenle sadece bu gözeneklerden geçebilecek büyüklükteki moleküller adsorplanır. Zeolitlere, molekülleri boyutlarına göre ayırma özelliklerinden dolayı "Moleküler Elek" denmiştir. Moleküler elek davranışlarında moleküllerin boyut ve geometrilerinin yanısıra polarite gibi başka yapısal faktörün rol oynaması zeolitlerin seçiciliklerini artırır.

Zeolitlerin farkına çok geç varılan önemli bir özellikleride kataliz yetenekleridir. Katalitik uygulamalarda zeolitlerin daha çok tercih edilmelerinin nedeni, geniş yüzey alanları, buna bağlı olarak gözenek yapılarındaki belirlilik ve düzenliliktir. Bu alandaki uygulamalarda daha çok sentetik zeolit kristalleri kullanılmıştır. Uygun koşullarda sentezleme yoluyla veya sentetik zeolitin sonradan modifikasyonu ile katalizörlerde aranan etkinlik (activity), seçicilik (selectivity) ve kararlılık (stability) özellikleri sağlanabilmektedir. Doğal zeolitlerin kullanılmasını kısıtlayan en büyük nedenler, doğada geniş ve istenen saflıktaki tiplerinin az sayıda oluşudur. Buna bağlı olarakta gözenek boyutu ve boşluk hacimlerinin sınırlılığıdır. Bileşimlerinin tekdüze olmayışı ve yer yer safsızlıklar, özellikle katalitik uygulamalarda aranan duyarlılıktaki tekrarlanabilirliği (reproducibility) sağlayamamaktadır. Bugüne kadar 150 türden fazla zeolit sentezlenmiştir. Yaklaşık 40 kadar doğal zeolit mineralinin doğada saf rezervler halinde bulunduğu belirlenmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda sentetik zeolitlerin diğer adsorplayıcılara göre daha iyi adsorplayıcı oldukları görülmüştür. Buna göre sentetik zeolitler;

* Adsorplanan maddenin çok küçük konsantrasyonlarında bile büyük adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler.

* Seçici olarak adsorpladıklarından molekülleri boyutlarına göre ayırma imkânı sağlarlar, yani molekül eleği olarak kullanılırlar.

* Sıcaklık artmasıyla adsorpsiyon kapasitesi çok az azalır ve oldukça yüksek sıcaklıklarda adsorpladıkları maddeyi kristal yapısı bozulmadan geri verirler.

* Kimyasal adsorpsiyon yapmazlar.

* Doymamış organik molekülleri ve polar molekülleri daha kolay adsorplarlar. Özellikle suyu hepsine tercih ettiklerinden gaz ve sıvıları kurutma işlemlerinde kullanılmaktadırlar.

Sentetik zeolitler A ve X olmak üzere iki tipte sentezlenirler. Boyutlarına göre 3A, 3A₂, 4A, 4A-XH, 4A-XW, AW-500, 5A, 10X, 13X vs. gibi isimlerle yapılmaktadırlar. En iyi bilineni A tipidir. Örneğin, 4 Å'nın etkin pencere boyutu 4 Å'dur. Bu delikten 4 Å boyutundaki etan molekülü girip kristalin iç boşluğunda adsorplandığı halde, 5 Å boyutundaki bütan molekülü girememektedir.

6.3. Kullanım Alanları

I- Kirlilik Kontrolü

- a) Radyoaktif atık arıtma
- b) Atık suların temizlenmesi
- c) Baca gazlarının temizlenmesi
- d) Petrol sızıntılarının temizlenmesi
- e) Oksijen Üretimi

II. Enerji Sektörü

- a) Kömürün gazlaştırılması
- b) Doğal gazların saflaştırılması
- c) Güneş enerjisinden yararlanma
- d) Petrol ürünleri üretimi

III. Tarım ve Hayvancılık

- a) Gübreleme ve toprak hazırlanması
- b) Tarımsal mücadele
- c) Toprak birliğinin kontrolü
- d) Besicilik
- e) Dışkuların muamelesi
- f) Su kültürü

IV. Madencilik ve Metalurji

- a) Maden yataklarının aranması
- b) Metalurji

Diğer Uygulama Alanları

- a) Kağıt endüstrisi
- b) İnşaat sektörü
- c) Sağlık sektörü

(Karamanlı 1992).

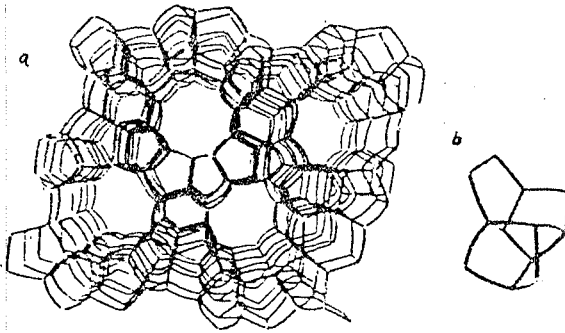
7. ZEOLİT KATALİZÖRLERİ

Alüminosilikat yapılı zeolitler ve sentetik moleküler elekler, katalizör olarak 1949'dan bu yana büyük bir bilimsel ve teknolojik başarı olarak bulunarak geliştirilmişlerdir (Flanigen et al. 1978). Katalizörlerde esas alınan nokta aktif kısımlardır. Katalizör ürünü olarak kullanılan kristal üzerinde katalitik reaksiyonun gerçekleştiği yerlere aktif kısımlar denmektedir (Yıldırım 1994). Zeolit katalizörleri, üniform (tekdüze) boşluklar ve gözeneklere sahiptirler. Genellikle küçük gözeneklere sahip katalizörlerde katalitik yerler çoğunlukla bu gözenek yapısı içindeyse, muhtemelen gözeneklere giren ürün moleküllerinin durumu, moleküler boyutları ve buradaki yerleşme biçimleri tarafından tanımlanır. Zeolitlerin katalizör olarak kullanılmaları temel olarak içeriye giren moleküllerin şekil ve büyüklüğüne ve kristal içindeki aktif kısımlara karşı moleküllerin girebilmelerine bağlıdır. Katalizör içindeki katalitik yerlere sadece gözenek büyüklüğünden daha küçük boyutlardaki moleküller girebilirler.

Adsorpsiyon olayının kullanıldığı bir katalizörde aranan temel faktör, molekülleri istenen sıcaklık sınırlarında kimyasal olarak tutması ve reaksiyonun kısa zamanda tamamlanmasıdır. Adsorpsiyon olayı tamamlandıktan sonra düşük bir enerji durumunda elde edilen ürünler, aynı sıcaklıkta aktif kısımları sonraki reaksiyonlar için terketmelidir. Eğer bir bileşen aktif kısım üzerinde kuvvetle tutuktan sonra salınamıyorsa reaksiyonu engelleyerek katalizörün “doymulanmasına” (tıkanmasına) neden olur. Polar (kutupsal) olan moleküller otomobil katalizörlerinde daha kuvvetle tutunurlar. Bu nedenle daha az polar olan moleküllerin desorpsiyonu daha kolaydır. Örneğin, CO, CO₂'ye göre daha çok polar olduğundan CO'nun katalitik olarak kullanılması daha doğrudur. Ancak CO zengin koşullar altında tutunmuş olan oksijeni engelleyerek katalizörün aktif parçalarını örtmek durumundadır. Bu durum reaksiyonun yavaşlamasına neden olarak “CO doymulanması” denen olayın oluşmasını sağlar. Hidrokarbonların katalitik olarak kullanımları ise daha zordur. Örneğin, metan polar olmadığından katalitik yönden oksitlenmesi en zor olan hidrokarbondur. Bununla birlikte egzozda bulunan asetilen ise oldukça polardır. Bu nedenden dolayı bazı durumlarda kuvvetle tutunup reaksiyona engel olacak şekilde aktif kısmı örter (Yıldırım 1994).

7.1. Silikalit (Silicalite)

Silikalit (silicalite) saf silika içeren zeolittir. Hidrotermal sentezleme yoluyla elde edilmektedir. Kristal hacminin % 33'ü gözenekli bir yapıya sahiptir. 0.6 nm (6 Å) çapa kadar olan molekülleri adsorplayan bir kanal yapısına sahiptir (Şekil 7.1.1.). Silikalit'in (SiO_2) topolojik kanal sistemine zeolitte sahiptir. Ferriyerit, mordenit, deshiartit ve epstilbite zeolitlerinin hepsinde de silikalitin kanal sisteminin büyük bir oranını oluşturan 5-halka yapısı mevcuttur. Silikalit ve farklı alüminyum içeren zeolitler katyon değişim özelliklerini göstermezler (Flanigen et al. 1978).



Şekil 7.1.1. Silikalit'in üç boyutlu kanal yapısı (Flanigen et al. 1978)

Silikalit'in, adsorpsiyon gözenek büyüklüğü yaklaşık 6 Å dır. Kristal yapısından beklenen özellikler ile uyum içerisinde doymuş adsorpsiyon gözenek hacmi $0,19 \text{ cm}^3/\text{g}$ ile bir moleküler elek adsorplayıcıdır. Çevre sıcaklığında benzen kadar geniş molekülleri adsorplar (5.8 Å). Ancak neopentan gibi 6 Å dan büyük moleküller silikalitin gözeneklerinden geçemezler (6.2 Å). Silikalit'in kanallarındaki n-hekzan uygunluğu ise mükemmel yakındır (4.5 Å). Silikalit $1,300^\circ\text{C}$ 'a kadar ısıtılabilir. $1,300'$ de sadece yavaşca amorf cama dönüşür.

Gözenek büyüklüğü etkisi ile molekülleri eleme özelliğine sahip olması yanında en iyi bilinen adsorpsiyon özelliği yüzey seçiciliğidir. Silikalit hidrofobik ve organophilic'tir. "Hidrofobik" veya "organophilic" adsorplayıcı terimi su adsorpsiyonunu kabul etmeme

anlamında kullanılır. Su ve organik moleküllerin sıvı ve gazlı karışımlarında silikalit organik molekülü adsorplamada seçicilik gösterir. Sınır gözenek büyüklüğünden daha küçük organik moleküllerin adsorpsiyonu için çok yüksek bir tercih gösterir. Ancak suyun adsorpsiyonu için çok düşük bir seçicilik gösterir. Silikat üzerindeki ideal gazların ve organik moleküllerin adsorpsiyonu diğer mikrogözenekli adsorplayıcılar ve zeolit moleküler eleklerindeki gibi mikrogözeneklerin hacim doldurulmasıyla bulunur (Flanigen et al. 1978).

7.2. Silikalit Katalizörü

Günümüzdeki otomobil egzozundan yayılan havayı kirleten zehirli gazları uzaklaştırmak için tasarlanan katalizörler (katalitik konvertör) sadece yeteri kadar yüksek sıcaklıklarda kullanışlıdır. Katalizörler çalışma sıcaklığına gelinceye kadar etkisizdirler. Bu nedenle egzoz sistemi soğuk iken motordan çıkan emisyonlar değmeden katalizör üzerinden geçerler. Bu soğuk atık gaz emisyonları, atmosfer içine salınan toplam hava kirliliğinin önemli bir oranını oluşturmaktadır.

HC emisyonlarının % 90'nının taşıt çalışmaya başladıktan sonra soğuk çalışma olayında olduğu görülür. Örneğin, Federal Test Yöntemi tarafından katalizör soğuk iken taşıt tarafından dışarıya yayılan hidrokarbonların (HC), hidrokarbon emisyonlarının % 60'dan daha fazlasını oluşturduğu belirlenmiştir. Sıcak katalizör üzerinde kalan bu soğuk atık gaz emisyonlarının ve oksitlenmenin tutulmasının uygun bir katı üzerinde adsorpsiyon ile mümkün olabileceği belirtilmiştir. Bu amaçla katalizörde yeterli ısı dengeye (termik stabilite) sahip silikalit kullanılması ile soğuk atık gazların geçici adsorpsiyonu sağlanır. Bu çalışmada üzeri silikalit ile kaplı monolith numunesi kullanılır (Otto et al. 1990).

Bu katalizör silikalit üzerinde adsorpsiyon ile özellikle belirli hidrokarbonlardan oluşan taşıt emisyonlarının geçici depolanması amacıyla oluşturulmuştur. Hidrofobik adsorpsiyon, egzoz gaz karışımı bir miktar su içerdiğinden yanmış yakıttan HC adsorpsiyonu için daha uygundur. HC modeli olarak propilen (C_3H_6) seçilir. Gerçekleştirilen bu katalizörde zeolitin adsorpsiyon kapasitesi, seçilen egzoz bileşenleri için basınç, sıcaklık ve zamanın bir fonksiyonu olarak gravimetrik olarak ölçülür.

Adsorpsiyon kapasitesi, amaca bağlı olarak adsorplayıcının gramı başına adsorplananın gramları veya mollerini ifadelerinin biri içerisinde tanımlanır. Eğer adsorpsiyon adsorplanan moleküllerin sayısına bağlı ise, daha küçük molekül olan etanol (C_2H_5OH)'un adsorpsiyonun n-hekzan (C_6H_{14})'nin adsorpsiyonundan daha fazla olduğu görülür. Adsorpsiyon adsorplayıcının gramı başına bağlı olduğu zamanda bütan, etanol ve hekzan adsorpsiyon kapasitelerinin suyun adsorpsiyon kapasitesine göre daha büyük olduğu görülür. Silikalit düşük HC konsantrasyonuna rağmen sudan daha çok hidrokarbonları adsorplamayı tercih eder (Otto et al. 1990).

Adsorpsiyon, moleküller arasındaki sabit etkileşimden dolayı tek tabakalıdır. Bu nedenle adsorpsiyonun Langmuir izoterimiyle açıklanması B.E.T. izoteriminden daha uygundur. Langmuir izoteriminde farklı sıcaklıklarda aynı adsorpsiyon elde edilir. Propilenden (C_3H_8), bütana, hekzana (C_6H_{14}) doğru HC büyüklüğündeki artmadan dolayı max. kapasite azalır. Silikalit kanallarının çapından daha büyük olan moleküller adsorplanmazlar. Sınır büyüklük çok yavaş şekilde adsorplanan neopentan $C(CH_3)_4$ molekülü ile verilir. Nemli silikalit üzerindeki HC adsorpsiyonunun, kuru silikat üzerindeki adsorpsiyondan daha az olduğu görülür. Nemli silikalitin adsorpsiyonunda su miktarı çıkarıldığı zamanki net bütan adsorpsiyonunun, kuru silikalit üzerindeki bütan adsorpsiyonundan daha az olduğu görülür (Otto et al. 1990).

7.3. ZSM-5 Zeoliti

ZSM-5, katalizör maddeleri olarak önem taşıyan yüksek-silika zeolitlerinin yeni bir sınıfının üyesi olarak kabul edilir. ZSM-5'in kanal boyutu $5,8 \text{ \AA}$ (düz kanal için $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) kinetik çapa sahip benzenin benzeridir. Bu nedenle benzen ZSM-5 içinde yüksek mobiliteye sahiptir. ZSM-5'in kanal büyüklüğü ile benzen molekülünün çapı arasındaki birçok yakınlık işlemde, ZSM-5 katalizörlerinin performansını önemli ölçüde etkiler (Olson et al. 1981).

ZSM-5'e bağlı katalizörler, kok şekline ve geniş gözenekli katalizörlere ait yıpranma oranlarına sahiptirler. Venuto et al., fayasit-tipi katalizörler ile yapmış olduğu çalışmalar sonucunda "karşı moleküler büyüklüğü seçiciliği"nin zeolit katalizörlerinin

yıpranmalarında önemli rol oynadığını belirtmiştir. Bu duruma bağlı olarak eğer bir zeolit kristalinin dış tarafı doldurulan gözeneklerden daha geniş boyutlarda boşluklar veya kafesler içeriyorsa, deliklerin içinden giremeyen büyük kristaliçi ürünlerin “kok” formunda olmaları muhtemeldir. Karşı moleküler büyüklüğü seçiciliği, gözenek doldurulması ve yer biçimliliği yoluyla katalizördeki yıpranmaları meydana getirmektedir. Bu durum zeolit katalizörlerindeki yıpranmaların, gözenek boyutlarına yaklaşan boşluklara bağlı olarak artacağını göstermektedir (Olson et al. 1981).

Rollmann et al. tarafından son zamanlarda yapılan araştırmalar ile bu konuya açıklık getirilmeye çalışılmıştır. Çeşitli gözenek büyüklüklerine sahip zeolitlerle yapmış olduğu çalışmalar sonucunda, gözenek büyüklüğünün artmasıyla kok şeklinin arttığını ZSM-5’in geniş gözenekli mordenit ve Y-zeolitlerinden daha az önemli yıpranma oranına sahip olduğunu belirtmiştir. ZSM-5’in alan zorlamaları sınırlı oranda kok şeklinin oluşmasını sağlamaktadır. ZSM-5’in yapısından dolayı sayısız özelliklere sahip olması, alan zorlama ihtimali ve çok boyutlu gözenek sistemi, “karşı moleküler büyüklüğü seçiciliği” sonucunda oluşabilecek kok şeklinin sınırlandırılmasına ve yıpranma oranının azalmasına yardım etmektedir (Olson et al. 1981).

7.4. ZSM-5 Zeolit Katalizörü

Otomobillerdeki gibi içten yanmalı motorlardan dışarıya yayılan egzoz emisyonlarının temizlenmesi amacıyla oluşturulmuş bir katalizördür. Bu katalizör daha çok NO_x gazının tutulması amacıyla geliştirilmiş olmasına karşın azotoksitlerin (NO_x) indirgenmesi ile birlikte hidrokarbonlar (HC), karbonmonoksit (CO) gibi egzoz gazlarının temizlenmesi sağlanmaktadır (Takeshima et al. 1992).

No_x, CO ve HC moleküllerini uzaklaştırabilmek için bu moleküllerden daha büyük bir gözenek büyüklüğüne sahip zeolit kullanılması gerekir. Bu çalışmada katalizör ürünü olarak Cu, Co, Cr, Ni, Fe, Mg, Mn veya bunlar gibi bir geçiş metali ile iyon değiştiren 5-10 Å gözenek büyüklüğüne sahip ZSM-5 zeoliti kullanılır.

Motordaki hava-yakıt oranı katalizörün dönüşüm verimliliği üzerinde etkili olmaktadır. Hava-yakıt oranı yüksek olduğu zaman yani fakir karışımlarda oksidasyona

karşılık indirgenme az miktarda oluşur. Zengin karışımlarda hava-yakıt oranı düşük olduğunda ise indirgenme yüksek olup oksidasyon meydana gelmez. Bu nedenle içerde hava-yakıt oranını düzenleyen bir katalizör daha etkili olur. Bu şartlar sağlanırsa fakir karışımlarda bile indirgenmeden dolayı NO_x uzaklaştırılabilecektir (Takeshima et al. 1992).

Bu katalizör sadece gerçek koşullar altında veya istenen emisyon modunda düşük NO_x dönüşümü gösterir. Özellikle egzoz sıcaklığı yüksek olduğu zaman NO_x dönüşüm verimliliği büyük ölçüde azalır. Bunun nedeni ise HC bileşenlerinin CO_2 'ye doğrudan oksidasyonunun yüksek sıcaklıklarda kolay olmasındandır (Takeshima et al. 1992).

8. TARTIŞMA VE SONUÇ

Sanayi ve teknolojideki hızlı gelişmelerle, endüstriyel kuruluşların ve yaşamımızı kolaylaştıran motorlu taşıtların sayılarının günden güne artmasıyla oluşan hava kirliliği içerisinde en büyük orana Bölüm 2’de belirtildiği gibi motorlu taşıtlardan kaynaklanan atık gaz emisyonları, diğer kirleticilere oranla doğa ve insan sağlığı üzerinde çok daha zarar vericidirler.

Günümüzde gelişmişliğin bir ölçütü olarak kabul edilen her bin kişiye düşen taşıt sayısı, gelişmiş batı ülkelerinde 350-400 taşıttır. Bu ülkelere oranla ülkemizdeki taşıt sayısı daha az sayıda olmasına rağmen ülkemizdeki motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliği daha fazladır. Bunun nedeni ise daha çok teknik ve ekonomik olanaklara sahip gelişmiş ülkelerin bilinçli olarak bu konuya eğilmeleri ve hava kirliliğini önleyici önlemleri almalarıdır. Alınan bu önlemlerin başında katalitik konvertörlü ve kurşunsuz benzin tüketen motorlu taşıt üretimi ve sıkı denetim gelmektedir.

Ülkemizde de kurşunsuz benzin kullanılması konusunda önemli çalışmalar başlamıştır. 1989 yılından itibaren kurşunsuz benzin piyasaya çıkmıştır ve kullanımı arttırılmaya çalışılmaktadır. Ancak ülkemizdeki motorlu taşıtların hemen hemen tümü kurşunsuz benzin kullanılacak şekilde üretilmemiştir. Bu nedenden dolayı bu araçlarda kurşunsuz benzin kullanılırsa hem araç motoru zarar görür hem de çok zararlı egzoz emisyonları oluşur. Böyle araçlara bu emisyonların önlenmesi için katalitik konvertör takılması sorunu çözmez. Bu durumların ortaya çıkmaması için kurşunsuz benzin kullanılan ve katalitik konvertörlü araçların üretimine geçilmesi gereklidir. Ülkemiz şartlarında kurşunsuz benzin ve katalitik konvertörlü araç kullanımının 2000 yıllarında gerçekleştirilebileceği tahmin edilmektedir.

Benzinli motorların egzoz emisyonları rölanti ve tam yüklerde maksimum değerlerde olmaktadır. Taşıt veya yaya trafiğini düzenlemek amacıyla kavşaklara yerleştirilen sinyalizasyon sistemi trafik akışını sürekli olarak keser. Bu durum araçların rölantide veya hızlanırken tam yükte çalışmasına yol açarak hava kirliliğinin artmasına neden olur. Bu durumu önlemek için bir takım önlemler alınması gereklidir.

AET ülkeleri, ABD ve Japonya gibi ülkeler egzoz gazlarının neden olduğu hava kirliliğinin farkına yetmişli yıllarda varmışlardır. Bu durumun önlenmesi için başta katalitik konvertör olmak üzere bir takım kontrol tedbirleri almaya başlamışlardır. Bütün

bunlar kanuni düzenlemeler ve teknolojik araştırmalarla birlikte yürütülmüştür. Pek çok ülke egzoz ve yakıt sistemine ait otomotiv standartlarını saptayarak uygulamaya koymuşlardır. 1975 yılında ABD emisyon standartlarını, bir rodyum-platin oksidasyon katalizörü kullanarak karşılayan ilk otomobil Chrysler Avenger'dir. Avrupa'da 1992'den sonra silindir hacmi 1,4 litreden büyük araçlar için katalizör kullanımı zorunlu hale gelmiştir.

Ülkemizde bu konuya hem üniversitelerde hem de özel sektör kuruluşlarında da ilgi vardır. Ancak konu ile ilgili düzenlemelerin yapılması gereklidir. Bu konuda çevre müteşarlığı, TSE, otomobil firmaları ve yerel yönetimler çalışmalar yapmaktadır. TSE tarafından 1988 yılında CO değerini ayrı, HC ve NO_x emisyonlarının toplamını esas alan TS 4236 ve TS 5648 sayılı standartlar AET normları esas alınarak hazırlanmıştır ve bu konudaki çalışmalar sürmektedir. Rölanti-boşta çalışma, hızlanma, sabit hız ve yavaşlama olmak üzere dört aşamada atalet benzeşimli bir dinamometre üzerinde 15 kademede yapılan testlerle belirlenen referans kütlesi verilmiş taşıtların kabul edilebilir egzoz emisyon değerleri Çizelge 8.1.'de gösterilmiştir (Yıldırım 1994).

Çizelge 8.1. TS 4236 karayolu taşıtları için gaz kirleticilerin emisyon sınır değerleri (Yıldırım 1994)

Referans Kütle RK (kđ)	Emisyon Miktarları	
	Karbonmonoksit (CO) L ₁ (g/deney)	Hidrokarbon ve No _x emisyonları toplamı L ₂ (g/deney)
RK ≤ 1020	58	19
1020 ≤ RK ≤ 1250	67	20.5
1250 ≤ RK ≤ 1470	76	22
1470 ≤ RK ≤ 1700	84	23.5
1700 ≤ RK ≤ 1930	93	25
1930 ≤ RK ≤ 2150	101	26.5
2150 ≤ RK	110	28

Egzoz emisyonlarının azaltılmasında en etkili yöntem olarak kabul edilen katalizörler, zaman gelecek daha da sıkılaştan standartlar karşısında yetersiz kalabileceklerdir. Bu nedenle katalizörlerle ilgili çalışmalar sürekli olarak devam etmeli ve yeni gelişmeler uygulanmalıdır. Ancak katalizörler ne kadar geliştirilirse geliştirilsinler egzoz emisyonlarını azaltmaları sınırlı olacaktır.

Çizelge 8.2. Zeolit katalizörleri ve diğer katalizörlerin karşılaştırılması
(Otto et al. 1990, Takeshima et al. 1992, Yıldırım 1994)

Platin Grubu Metal-lerin Kullandığı Katalizörler (Platin (Pt), Palladyum (Pd), Rodyum (Rh))	Platin Grubu Metaller (PGM) denilen Platin (Pt), Palladyum (Pd) ve Rodyum (Rh)'un uzun süren çalışmalar sonucunda egzoz emisyonlarının giderilmesinde en başarılı maddeler oldukları bulunmuştur. Ayrıca üç-fonksiyonlu katalizörler, üç önemli zehirli gazı randımanlı olarak zararsız gazlara dönüştürmelerinden dolayı en gelişmiş katalizör sistemi olarak kabul edilirler. Platin ve Palladyum CO ve HC'un kontrolünü sağlar. Platin özellikle HC'ların kontrolünde etkilidir. Rodyum ise NO _x 'in kontrolünü sağlar. Üç-fonksiyonlu katalizör sistemleri iyi yakıt ekonomisi ve taşıt performansına sahiptir. Bu katalizörlerde hava-yakıt oranının yüksek olduğu fakir karışımlardaki NO _x kontrolünün artırılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır.
Adi Metal Katalizörleri (Rutenyum)	Başlangıçta Rutenyumun kullanılması ile NO _x 'in indirgenmesi işleminde oluşan amonyak olayı için başarılı sonuçlar alınmıştır. Ancak bunun uçucu oksitinin egzozda kaybolması bu katalizörlerinde yeterli derecede etkili olmadıklarını gösterir.
Küresel Parçacıklı Katalizör	Endüstriyel uygulamalar için tercih edilmelerine rağmen 100°C civarında gidip gelen gaz akımı için uygun değildir.
Silikalit (Silicalite) Katalizörü	Egzoz sistemi soğukken dışarıya yayılan soğuk atık gaz emisyonlarının özellikle HC'ların tutulmasında etkili olan bir katalizördür. Günümüzdeki katalizörlerin hemen hepsinin çalışma sıcaklığına ulaşınca kadar etkisiz olmaları düşünülürse bu katalizörün önemi ortaya çıkar.
ZSM-5 Katalizörü	Hava yakıt oranı yüksek olduğu zamanlarda fakir karışımlarda düşük olan NO _x indirgemelerini daha çok iyileştirmekte etkili bir katalizördür. Araştırmacıların katalizörlerin geliştirilmesinde üzerinde durdukları önemli konulardan biri olmasından dolayı bu katalizörlerde önem kazanmaktadır.

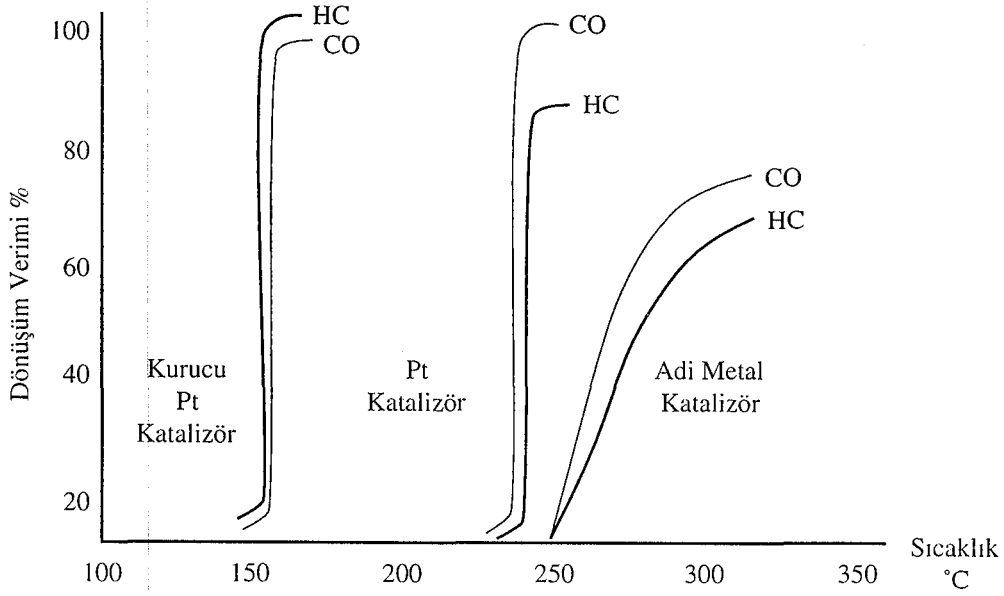
Bu çalışmada yer alan zeolit katalizörleri ve diğer katalizörlerin karşılaştırılması Çizelge 8.2’de verilmiştir. Üç-fonksiyonlu katalizörlerde kullanılan Platin Grubu Metaller (PGM), dünya üzerinde oldukça zor bulunabilen değerli madenlerdir. Ekonomik açıdan bu madenlerden sadece birini çıkarmak olanaksızdır. Bu nedenle otomobil üreten firmalar bu madenlerin oranlarını birbirine uydurmaya çalışmaktadırlar. Birbirine bağlı olan bu madenlerdeki Pt, Pd ve Rh oranı çok önemlidir. Genel olarak üç-fonksiyonlu bir katalizörde kullanılan maden oranları Çizelge 8.3’te gösterilmektedir. PGM’nin maliyetini azaltabilmek amacıyla büyük katalizör şirketleri sadece palladyum kullanılan katalizörleri araştırmaktadırlar. Bu sağlanabilirse PGM maliyetlerinde önemli tasarruflar elde edilebilecektir. Sadece palladyum kullanılan katalizörler bazı Japon üreticileri tarafından üretilmektedir. Basit oksidasyon katalizörleri birçok otomobil üreticileri tarafından tercih edilmiştir. Ancak NO_x ‘in egzoz gazı resirkülasyonu (EGR) tarafından kontrol edilmesi motorda düşük yanma sıcaklığına yol açar. Bu durum ise motorlarda verim kaybına neden olarak yakıt ekonomisiyle aracın performansını düşürmektedir. Çeşitli katalizörlerin farklı sıcaklıklardaki performansları Şekil 8.1’de verilmiştir (Yıldırım 1994).

Çizelge 8.3. PGM oranlarının eşitsizliği (Yıldırım 1994)

Maden Oranı	Pt	Pd	Rh
	100	40	8
Katalizör Oranı (Üç-Fonk. Katalizör)	100	0	15-20

Bu çalışmadaki zeolit katalizörleriyle egzoz gazı emisyonları giderilmeye çalışılmıştır. Genel olarak reaksiyon sırasında oluşan bileşenlerin % 50’sinin zararsız gazlara dönüşmesi için gerekli olan sıcaklığa katalizörlerin çalışma sıcaklığı denir. Bu çalışma sıcaklığına ulaşıncaya kadar katalizörler etkisizdirler. Bu nedenle soğuk çalışma sırasında oluşan ve hava kirliliğinde önemli bir orana sahip olan soğuk atık gaz emisyonlarının, özellikle HC’ların tutulması büyük önem taşır. Buradaki çalışmada yer

alan silikalit katalizörüyle bu soruna çözüm getirilmeye çalışılmıştır. Katalizör maddesi olarak kullanılan silikalit kendi gözenek büyüklüğünden küçük (6 Å) HC'ların adsorplanmasında etkili olur. Ayrıca adsorpsiyon olayının kullanıldığı bu katalizörde, kurusilikalit kullanılmasıyla katalizörün egzoz emisyonlarının giderilmesinde daha etkili olduğu belirtilmiştir.



Şekil 8.1. Değişik metal katalizörlerinin farklı çalışma sıcaklıklarındaki performansı (Yıldırım 1994)

Hava-yakıt oranı yüksek olduğu zamanlarda yani fakir karışımlarda NO_x indirgenmesi az miktarda oluşur. Bunun nedeni oksijenin büyük miktarının zayıf taraf üzerinde hatta yanmadan sonra fakir karışım içinde olmasıdır. Çalışmada yer alan diğer bir zeolit katalizörü olan ZSM-5 katalizörüyle de bu duruma açıklık getirilmiştir. HC oksidasyonu için aktif yerlerin kullanılmasının önlenmesiyle, NO_x indirgenmesi için zeolit katalizörünün aktif yerlerinin daha etkili kullanılması sağlanır. Önce bir geçiş metali ile iyon değişimi gerçekleştirilir. Katalizöre iyon değişimi yerlerinden başka yerlerindeki mevcut geçiş metal oksitini, sülfüre dönüştürmek için hidrojen sülfür gibi sülfür bileşimi içeren gaz akımı içinde sıcaklık uygulanır. Egzoz gazındaki NO_x dönüşümünün az olmasının nedeni, bu çökelen geçiş metal oksiti gibi oksitin, oksitlenme aktivitesinden

dolayı egzoz gazındaki hidrokarbonların oksitlenmesidir. Sülfür gibi bileşimler de glikol ile yıkanarak zeolit yapısından uzaklaştırılır. Bu işlem zeoliti kararlı hale getirmek ve zeolit yapısının tahribini önleyerek katalizörün dayanıklılığını önemli ölçüde artırmak için yapılır. Böylelikle zeolit yapısının kırılması ve bunun yanında gözeneklerinin tıkanması önlenir. Aktif yerlerin artmasına paralel olarak NO_x dönüşümünde iyileşme görülür.

9. ÖNERİLER:

Hava kirliliğinin önlenmesi amacıyla katalitik konvertör yanında alınması gereken bir takım önlemler vardır.

1. Isıtma, endüstri ve taşıt araçlarından kaynaklanan hava kirliliğini önlemek amacıyla yapılan çalışma; tümü için aynı zamanda ve aynı kararlıkta yapılmalıdır. Sadece motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinin önlenmesiyle hava kirliliği sorununa çözüm getirilemez. Sonuç alınabilmesi için diğer kirletici kaynaklarda da aynı zamanda gerekli önlemlerin alınması gerekir.
2. Diğer ülkelerin uygulamakta oldukları insan ve çevre sağlığını koruyan standartlar düzenli olarak izlenmeli ve TSE tarafından ülkemizin şartlarına uygun bir şekilde türk standartları olarak düzenlenmelidir. Egzoz gazları için standartlar denetlenmelidir. Standartlara uygun satış yapan akaryakıt istasyonları sağlanmalıdır.
Düzenlenen bu standartları içeren bir uyum programı hazırlanmalıdır. Motorlu taşıtlardan kaynaklanan hava kirliliğinin önlenmesi amacıyla hazırlanan bu uygulama programı, otomotiv sektörünün gelişimi ile birlikte hazırlanmalıdır.
3. Daha az egzoz emisyonu için, az yakıt yakan araçlara yönelme teşvik edilmelidir. Elektrik enerjisinin kullanıldığı elektrikli trenler, metro, yaylı sistem geliştirilmelidir. Alternatif yakıt olarak LPG (Sıvılaştırılmış Petrol Gazı), CNG (Doğal Gaz), etil alkol veya hidrojen gibi yakıtların kullanımı sağlanmalıdır.
4. Kurşunsuz benzin kullanımını yaygınlaştırıcı önlemler alınmalıdır. Bu amaçla düşük kükürtlü ve kurşunsuz benzin fiyatları düşük tutulmalı ve kurşunsuz benzinle çalışan taşıt üretimi teşvik edilmeli ve vergi muafiyeti gibi uygulamalarla tüketici özendirilmelidir.

5. Bugün, benzinli motorlardan kaynaklanan hava kirliliğini (CO, NO_x, HC_x gibi) azaltmak amacıyla katalitik konvertör kullanılmaktadır. Teknolojisi nedeniyle kurşunsuz benzin kullanılması gereken katalitik konvertör ile ilgili çalışmalar ve yasal düzenlemeler oluşturulmalıdır. Otomobillerde katalitik konvertör kullanımına, gerek ithalatta gerekse yerli imalatta bir an önce geçilmelidir. Katalitik konvertör kullanılan motorlu araçların yıllık kullanım vergisinde indirim sağlanabilir.
6. Katalitik konvertörlü (katalizörlü) araçlarda kurşunsuz benzin kullanılması gerekir. Katalizörlü bir araçta eğer kurşunlu benzin kullanılırsa birkaç depo tüketiminde yanma sonucunda ortaya çıkan kurşun (Pb), fosfor (P), çinko (Zn), magnezyum (Mg) gibi elementler, katalizör içindeki katalitik tabakadaki değerli maddelerle tepkimeye girerek, katalizörü kullanılmaz hale getirir. Çünkü tepkimede meydana gelen aşırı ısı, katalitik yüzeyi eriterek gözenekleri tıkaması sonucunda dışarı atılamayan atık gazların vermiş olduğu basınçla katalizör kullanılmaz hale gelir. Katalizörlü araçlarda motor ayarı ve bakımına dikkat edilmeli ve ayar periyodları kesinlikle uzatılmamalıdır. Ayrıca katalitik konvertörlü araç üretiminin yanında rafinelerin kurşunsuz benzin kapasiteleride artırılmalıdır.
7. İnsanlar daima gözle görülmeyen zarar verici olaylar karşısında pek önlem almazlar. Bu nedenle hava kirliliğinin insanlar üzerindeki etkilerini göstermek için çalışmalar yapılmalıdır. Bu amaçla hava kirlenmesi olan ve olmayan bölgelerde karşılaştırma yapmayı sağlayabilecek yollar aranmalıdır. İnsanlar üzerindeki uzun süreli etkilerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmalıdır. Düzenli ölçümlerin yöntem ve tekniğiyle ilgili standartlar belirlenmelidir.
8. Sinyalizasyon sisteminin sabit hızla gidildiği taktirde durmayı önleyecek şekilde düzenlenerek yeşil dalga sisteminin oluşturulması ve bu sayede gereksiz beklemenin ortadan kaldırılarak egzoz emisyonunun en aza indirilmesi sağlanmalıdır.

9. Ticari araçların şehir içinde gelişi güzel dolaşmaları önlenmelidir. Bu amaçla yasal düzenlemeler yapılmalıdır. Aşırı yükleme yapan araçlar denetlenerek fazla olan yüklerini boşaltmaları sağlanmalıdır.
10. “Toplu Taşıma Sistemi” hızla geliştirilmelidir. Özel oto kullanmayı özendirerek nedenler azaltılmalıdır. Bu sistemin daha ucuz, kolay ve çevre kirlenmesi açısından en az zararlı olduğu benimsenmelidir.
11. Çocukların oyun alanları (park, bahçe vs.) gibi yerler mümkün olduğu kadar trafiğin yoğun olduğu yerlerden uzakta planlanarak yapılmalıdır. Çünkü egzoz gazlarından en çok zararı çocuklar görmektedir.
12. Büyük şehirlerdeki motorlu taşıtlardan kaynaklanan emisyonların denetimi konusunda gerekli önlemler alınmalıdır. Bu amaçla şehir merkezindeki yollar aynı oranda artırılmalı, araçların egzozlarının ayarsız ve bozuk olmaması sağlanmalıdır. Ayrıca ana arterlerde hava akımlarına izin vermeyen bitişik nizamdaki binaların yapılmaması sağlanmalıdır.
13. Motorun soğuk çalışması sırasında oluşan atık gaz emisyonlarının önlenmesi amacıyla başlangıç katalizörleri üretilebilir. Başlangıç katalizörlerinin çalışma sıcaklığına ve matrisin gösterebileceği karşı basınca dayanıklı olmaları gerekir. Bu amaçla düşük basınç sağlayan hem ince folyolardan yapılmış metal matrisleri, hem de günümüzde kullanılan sıradan seramiklerden daha ince duvarlı matris sistemleri geliştirilebilir.
14. Soğuk gaz atık emisyonlarını kontrol etmede daha etkili bir yöntem olarak, katalizörün çalışma sıcaklığına hızla ısıtılmasını sağlayan elektrikle ısıtılan katalizörler kullanılabilir. Bu yöntemde, platin grubu metalinden bir tabaka içeren metal kökenli matris sistemleri olan elektrikli sevkediciler ile enerji direk olarak katalizöre verilebilecektir. Böylece taşıtın çalışması ile elektrik akımı matrise gidecek ve katalizörün çalışma sıcaklığına hızla ulaşabilmesi sağlanabilecektir.

KAYNAKLAR

1. OTTO, K., McCabe, R., Montreuil, C., Todor, O., and Gandhi, H. Adsorption of Hydrocarbons and Other Exhaust Components on Silicalite, Technical Report No: SR-90-67, Ford Research, Dearborn, MI 48121-2053, 19 April 1990.
2. OLSON, D. H., Kokotailo, G. T., Lawton, S. L., and Meixner, W. M., Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM-5, J. Phys. Chem., 85, p. 2238-2243, 1981.
3. FLANIGEN, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L., and Kirchner, R. M., Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve, Nature Vol. 271, p 512-516, 9 February 1978.
4. BORAT, O., SÜRMEK, A. ve BALCI, M., Hava Kirliliği ve Kontrol Tekniği. Teknik Eğitim Vakfı Yayınları, Ankara, s. 72-86, 1992.
5. ÖSER, P., Motorlarda Egzoz Gazlarının Temizlenmesi ve Türkiye'de Uygulanma Olanakları, VW Fabrikaları Araştırma Geliştirme Merkezi Raporu, Wolfsburg, Almanya, s. 137-150, 1984.
6. ÖSER, P., Katalizör Kullanımı ve Kurşunsuz Benzine Geçiş, Çevre Koruma, 33, s. 11-12, 1986.
7. ÖSER, P., Motorlarda Egzoz Gazlarının Temizlenmesi, Çevre ve İnsan, 10, s. 58-65, 1988.
8. BARLAS, H., Motorlardaki Egzoz Gazları ve Önleyici Çalışmalar, Çevre Koruma, 29, s. 4-5, 1986.

KAYNAKLAR (Devam)

9. Çevre Dostu Katalizör, Otohaber, 243, s. 18-19, 1995.
10. ERTÜRK, F., İstanbul'da Hava Kirliliğinin Boyutları ve Kontrolü İçin Alınması Gereken Tedbirler, Yeni Türkiye, 5, 1, ISSN 1300-4174, s. 565-574, Ankara, Temmuz-Ağustos 1995.
11. Motorlarda Yanma Olayının Teorik İncelenmesi ve Motorlu Taşıtların Neden Olduğu Çevre Kirliliği., ŞEKERCİ; N. Yüksek Lisans Tezi., Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Mak. Müh. Böl., Eskişehir, Haziran 1989, s. 1-48.
12. Benzin Motorlarında Egzoz Gazı Emisyonlarının Sepiolit Kullanılarak İyileştirilmesi Olanaklarının Deneysel Çalışmalarla Araştırılması.,KARAMANLI;A. İ. Yüksek Lisans Tezi., Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Makine Müh. Böl., Eskişehir, Ağustos 1992, s. 1-38.
13. Motorlu Taşıtlardan Kaynaklanan Kirlilik ve Giderme Yöntemleri., GÜZELOĞLU; T. Kimya Mühendisliği Uygulamaları Tezi., Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Böl., Eskişehir, 1994, s. 1-30.
14. İkinci Otomotiv ve Yan Sanayi Sempozyumu, End. Müh. Odası, Bursa, s. 1-252, 1989.
15. ERKAN, E., Egzoz Kirletiyor, Çevre Sempozyumu ve Fuarı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, 14, 5-9 Haziran, 1987.
16. KARA, S., YILDIRIM, M. E., KAYTAKOĞLU, S., DÖĞEROĞLU, T. ve VAR, F. Eskişehir: Yapısı, Zenginlikleri ve Faaliyetleri ile Bütünleşen Çevre Kalitesi, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Kimya Müh. Böl., Yunusemre Kampüsü, Eskişehir, s. 1-220, 1991.

KAYNAKLAR (Devam)

17. MÜEZZİNOĞLU, A., Hava Kirliliğinin ve Kontrolünün Esasları. Dokuz Eylül Üniversitesi Yayınları, İzmir, s. 1-292, 1987.
18. ŞAHİNOĞLU, Ş., Ankara'da Gürültü Sorunu ve Motorlu Taşıtlardan Kaynaklanan Kirliliğin Çözümü İçin Yapılan Çalışmalar, Yeni Türkiye, 5., 1, ISSN 1300-4174, s. 585-592, Ankara, 1995.
19. TAKESHİMA, S., Tanaka, T., Oishi, K., and Inoue, T., Catalyst For Purifying Exhaust Gas, Patent Number: 5, 141, 906, Toyota, Japan, 25 Aug., 1992.
20. ANONYMOUS, Emission Control of Fuel Spark-Ignition Engines, Bosch Technical Instruction, Germany, p. 21-27, 1985.
21. ANONYMOUS, Exhaust Systems and Catalytic Converters, Adivision of Tenneco Automotive, Walker Europe, Netherlands, 1988.
22. ANONYMOUS, Autoabgas - Katalysatoren Technischer Prospekt, Geschäftsbereich Anorganische Chemieprodukte, Geschäftsgebiet Katalysatoren und Adsorbentien, Defussa, AG, BRD, 1989.
23. UĞURLUBİLEK, R., Eskişehir'de Egzoz Gazı Emisyon Kontrolü ve Trafik Emniyeti, Hizmet İçer Eğitim Seminerleri Dizisi II, Anadolu Üniv. Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Eskişehir, 1995.
24. İ. K. U. (İstanbul Karayollarında Ulaşım), İstanbul, T.M.M.O., s. 1-57, 1987.
25. PEKİN, Ş., Egzoz Gazlarının Sebep Olduğu Hava Kirliliği ve Katalitik Konvertörler, Kimya Mühendisliği Dergisi, 140, s. 26-29, 1991.

KAYNAKLAR (Devam)

26. İÇİNGÜR, İ., ve SALMAN, S., İçten Yanmalı Motorlardan Kaynaklanan Emisyonlar ve Kontrol Yöntemleri, Yanma ve Hava Kirliliği Kontrolü II. Ulusal Sempozyumu, Anadolu Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi, Eskişehir, Bildiriler Kitabı s. 115-130, 27-29 Eylül 1993.
27. BENSON, R. S., and Whitehouse, N. N., Internal Combustion Engines, Pergamen Press, I, p. 1-160, 1979.
28. BERKEN, A., ve BAYKUT, S., Fizikokimya (2). Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, s. 787-817, 1980.
29. BORAT, O., Hava Kirlenmesi ve Kontrol Tekniği, Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fak. Mak. Müh. Bölümü, s. 1-88, 1983.
30. CEBE, M., Fizikokimya (2). Uludağ Üniversitesi Basımevi, Bursa, 1987.
31. Motorlu Taşıt Katalizörleri., YILDIRIM; M. Makina Projesi., Osmangazi Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Müh. Böl., Eskişehir, Haziran 1994, s. 1-26.
32. SARIKAYA, Y., Fizikokimya (2). Ankara Üniversitesi Fen Fak. Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı, s. 633-653, Ankara 1993.