

## DİZEL MOTORLARINDAN KAYNAKLANAN EGZUZ EMİSYONLARI VE KONTROL YÖNTEMLERİ

**Ahmet KESKİN\***

*Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu MYO,  
Teknik Programlar Bölümü, Bolu  
keskin\_a@ibu.edu.tr*

**Selami SAĞIROĞLU**

*Karabük Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi  
Makina Mühendisliği Bölümü, Karabük  
selamisagiroglu@hotmail.com*

### ÖZET

Dizel motorları ağır hizmet araçlarında kullanılmakla birlikte son zamanlarda hafif hizmet araç pazarındaki payı da giderek artmaktadır. Dizel motor pazarının bu büyüme trendi çevreyle ilgili etkilerin dikkatli bir biçimde değerlendirilmesini gerektirmektedir. Dizel motorlarında egzoz gazındaki kirleticilerin en önemlileri partikül madde (PM), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), hidrokarbonlar (HC) ve karbonmonoksit (CO)'tir. Dizel motorlu araçlar dizel motorların termal verimlerinin yüksek olması sebebiyle benzin motorlu araçlardan daha az CO ve yanmamış HC çıkarırlar. Fakat PM ve NO<sub>x</sub> emisyonları hâlâ yüksektir. Motorlu taşıtlarda emisyon kontrol teknolojileri olarak çeşitli yanma sonrası kontrol yöntemleri bulunmaktadır. Bu çalışmada dizel motor egzoz emisyonlarının yapısı, dizel motorlar için emisyon düzenlemeleri ve dizel motorlarında yanma sonrası emisyon kontrol yöntemleri incelenecektir.

**Anahtar Kelimeler:** Dizel emisyon kontrolü, egzoz emisyonları, seçici katalitik indirgeme, dizel partikül filtresi, oksidasyon katalisti

## Exhaust Emissions Originated Diesel Engines and Their Control Methods

### ABSTRACT

Diesel engines are used in the heavy-duty vehicles. Recently, they also have achieved a growing share of the light-duty vehicle market. This trend of growth of the diesel market requires a careful evaluation of the related environmental effects. The most important pollutants formed at the exhaust gases of diesel engines are particulate matters (PM), nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>), hydrocarbons (HC), and carbon monoxides (CO). Diesel-powered vehicles, because of their high thermal efficiency, emit less CO and unburned hydrocarbons than gasoline-fueled vehicles, but the emission of soot particulates and NO<sub>x</sub> are still high. There are various post combustion emission control methods as emission control technology. In this study, structure of diesel engine exhaust emissions, diesel engine emission regulations and post combustion emission control methods in diesel engines are investigated.

**Keywords :** Diesel emission control, exhaust emissions, selective catalytic reduction, diesel particulate filter, oxidation catalyst

\* İletişim yazarı

Geliş tarihi : 08.02.2010

Kabul tarihi : 22.07.2010

## GİRİŞ

**H**ava kirliliğinde motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonlarının önemli bir payı bulunmaktadır (1). Bu ise emisyon kontrol teknolojilerinin geliştirilmesini zorunlu hâle getirmiştir. Dizel motorlarının yüksek verimi, düşük kullanım maliyetleri, yüksek dayanım ve güvenilirlikleri onları ağır hizmet araç pazarında lider duruma getirmiştir. Son zamanlarda özellikle yakıt fiyatlarının yüksekliğinden dolayı dizel motorlarının hafif hizmet araç pazarındaki payı da giderek artmaktadır. Önümüzdeki yıllarda özellikle Asya ve Avrupa'da satışların önemli ölçüde artacağı beklenmektedir. Dizel motor pazarının bu büyüme eğilimi çevreyle ilgili etkilerin dikkatli bir biçimde değerlendirilmesini gerektirmektedir (2). Dizel motorlarında yanma sonucu oluşan egzoz gazındaki kirlenmelerin en önemlileri partikül madde (PM), azotoksitler (NO<sub>x</sub>), hidrokarbonlar (HC) ve karbonmonoksit (CO)'tir (3). Dizel motorlu araçlar dizel motorların ısı verimlerinin yüksek olması sebebiyle benzin motorlu araçlardan daha az CO ve yanmamış HC çıkarırlar. Fakat PM ve No<sub>x</sub> emisyonları hâlâ yüksektir (4). Bu kirlenici emisyonlar insan sağlığı, hayvanlar ve çevre açısından zararlı ve tehlikeli etkilere sahiptir. Azot oksit emisyonları atmosferde nitrik asit oluşumuna, nitrik asitlerde asit yağmurlarının oluşmasına neden olurlar. PM'nin sağlık etkileri, ekolojik etkiler ve görünürlük gibi potansiyel çevresel etkileri yaygın bir şekilde tartışılmaktadır (5). Dizel PM'nin astım, kalıcı bronşit ve akciğer kanseri gibi sağlık problemlerine sebep olduğundan şüphelenilmektedir (6).

Emisyonların azaltılması konusunda başlıca uygulamalar; motor tasarımında iyileştirmeler, yakıt ön işlemleri, yanma işleminin daha iyi ayarlanıp daha basitleştirilmesi, yakıt formülünün iyileştirilmesi, alkoller ve esterler gibi fosil olmayan alternatif yakıt kullanımı ve yanma sonrası cihaz

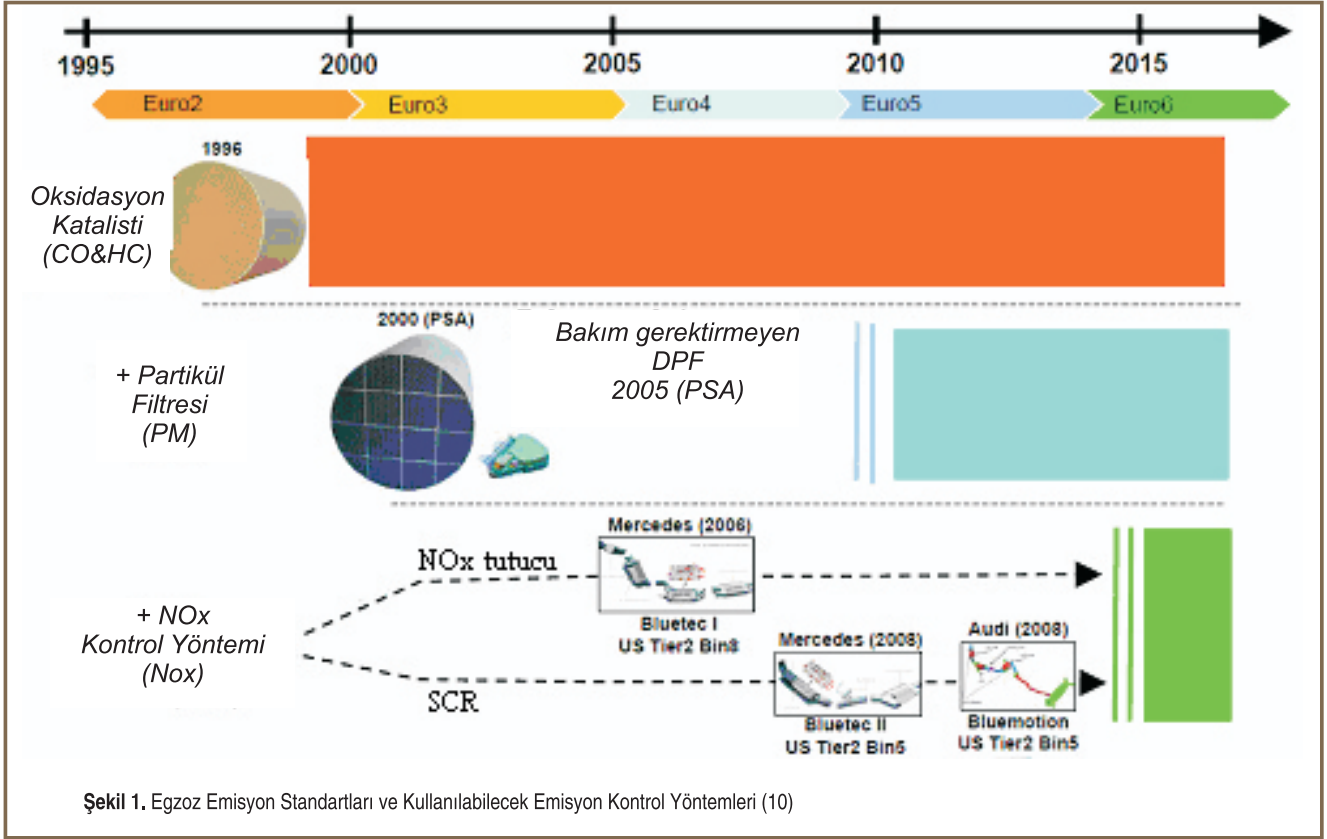
kullanımı şeklinde belirtilebilir (7). Sadece motorlarda yapılacak düzenlemelerle PM ve NO<sub>x</sub> emisyonları yasal düzenlemelerdeki değerlerine düşürülemeyeceği için dizel egzoz emisyonlarının eş zamanlı olarak düşürülmesi için yanma sonrasında kullanılmak üzere cihazlar geliştirilmektedir (4). Geliştirilen ve üzerinde hâlâ çalışılan yanma sonrası stratejilerden birkaçı; oksidasyon katalizörleri, dizel partikül filtreleri, NO<sub>x</sub> tutucular, seçici katalitik indirgeme (SCR), fakir NO<sub>x</sub> katalizörler ve termal olmayan plazma (NTP) katalizörler olarak belirtilebilir (8). Bu yöntemlerden bazılarının üstün ve eksik yönleri Tablo 1'de verilmiştir. Şekil 1'de ise egzoz emisyon standartlarının sağlanmasında hangi yöntemin kullanılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışmada dizel motor egzoz emisyonlarının yapısı, dizel motorlar için emisyon düzenlemeleri ve dizel motorlarında yanma sonrası emisyon kontrol yöntemleri incelenecektir.

## DİZEL MOTOR EMİSYONLARI, AZOTOKSİTLER VE PARTİKÜL MADDENİN YAPISI

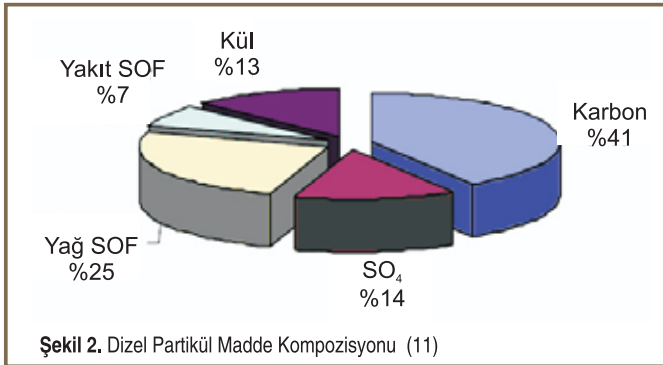
Dizel motor emisyonları oldukça karmaşık karışımlardır. Dizel egzoz bileşimi büyük ölçüde motor tipi ve kullanım şartları, yakıt, yağlama yağı ve emisyon kontrol sistemi kullanılıp kullanılmadığına bağlı olarak değişmektedir. Dizel emisyonları büyük oranda gaz ve partikül fazları arasında dağılmış olan organik ve inorganik bileşiklerden oluşmaktadır. Bunlar; CO, CO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, uçucu organik bileşikler ve su buharı, HC, polinükleer aromatik hidrokarbonlar (PAH), karboksil bileşikler, organik asitler, halojenli organik bileşikler, kükürtdioksit ve dioksinlerdir. Günümüzde başlıca zararlı dizel emisyonlarından olan PM ve NO<sub>x</sub>'in azaltılması için çalışmalar yoğunlaşmıştır (11).

**Tablo 1.** Bazı Emisyon Kontrol Yöntemlerinin Üstün ve Eksik Yönleri (9).

Emisyon Kontrol Yöntemi	Üstün Yönleri	Eksik Yönleri
Dizel Partikül Filtresi (DPF)	Tüm motor boyut ve uygulamalarına ölçeklenebilir Yüksek verimli	Geri basınç artışı yakıt ekonomisini etkiler Kül temizlemek için periyodik bakım gerektirir Gecikmiş son enjeksiyon kullanıldığı zaman yakıt seyrelemesi
Seçici Katalitik İndirgeme - Üre (SCR)	İyi yakıt ekonomisi	Dizel egzoz sıvısı için alt yapı ihtiyacı Boyutunu küçültme zorluğu Şehir sürüş modunda iyi çalışmama
Fakir NO <sub>x</sub> Tutucu (LNT)	Extra sıvı gerektirmez Sürüş moduna duyarlı değil	Kötü yakıt ekonomisi Kükürte karşı duyarlı Ağır vasıta uygulamaları için güvenilirliği iyi değil



Dizel egzoz partikülleri başlıca toplanmış katı karbonlu malzeme ve kül ve uçucu organik ve kükürt bileşiklerinden oluşur (12). Şekil 2. ağır hizmet tipi dizel motorundan kaynaklanan partikül madde kompozisyonunu göstermektedir.



Azot, sekiz farklı oksit oluşturmasına rağmen hava kirliliği bakımından NO (azotmonoksit) ve NO<sub>2</sub> (azotdioksit) en önemlileridir. NO<sub>x</sub>'ler genellikle 1800 K'in üzerindeki yüksek sıcaklıklarda oluşmaktadır. Karışım içindeki havanın yüksek sıcaklıkta iyonize olması ile açığa çıkan azot nedeniyle oluşan tehlikeli No<sub>x</sub> emisyonlarını azaltabilmek için silindir içi sıcaklığın azaltılması gerekir. Dizel motorlarında yanma sonucu oluşan azotoksitin hacimce

yaklaşık % 90'ı NO, %5'i NO<sub>2</sub> ve kalan %5'i N<sub>2</sub>O (diazotmonoksit), N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (diazottrioksit) ve N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'ten (diazotpentaoksit) oluşur. Çevre şartlarında NO-NO<sub>2</sub> dengesi NO<sub>2</sub> oluşturacak yöndedir. Egzoz gazlarının akış hızının yavaş olması durumunda dizel egzozundaki NO, NO<sub>2</sub>'ye dönüşecektir. Genelde stokiometrik orana yakın hava-yakıt karışımlarında yanma sırasında NO oluşur. NO oluşum hızı alevin geçmiş olduğu bölgelerdeki gaz sıcaklığına ve karışım oranına bağlıdır. Isı açığa çıkma hızının artması NO oluşumunu artıracaktır (13).

## DİZEL MOTORLARDA EMİSYON DÜZENLEMELERİ

Motorlu taşıt egzoz emisyonları ile ilgili düzenlemeler 1960'ların ortalarında Amerikan araçlarında HC 15 g/mil, CO 90 g/mil ve NO<sub>x</sub> 6 g/mil olarak belirlenmiştir (14). Günümüzde ise emisyonlarla ilgili sınırlamalar gittikçe sıkılaşmaktadır. Günümüz dizel motorlu araçların emisyon düzenlemeleri; hafif hizmet, ağır hizmet yol araçları, ağır hizmet yol dışı araçlar olmak üzere farklı şekillerde kategorize edilmektedir (15). Tablo 2'de dizel motorlu binek taşıtları için AB emisyon standartları verilmiştir (16).

Motorların çevreye daha az atık bırakması yönünde Avrupa'daki ilk adım Euro 1 standardının yürürlüğe girmesi ile atılmıştır. Bugün Avrupalı ticari araç üreticileri, taşıtlarını

Euro 5 normlarına uygun üretmek zorundadırlar. Bu süreçte üreticiler ve mühendisler, ana ve yan sanayi laboratuvarları çözüm yolları arayıp, ortak çalışmalar yaparak yeni yöntemler geliştirmişlerdir. Yüksek normlu motorların istenilen biçimde ve verimde çalışması için yakıt ve yağ üretiminde de uygunluk gerekmektedir (17). Türkiye, Avrupa Birliği yönetmeliklerine uyum sürecinde daha önce yürürlükte olan emisyon standartlarını Avrupa standartlarına göre yeniden düzenlemektedir. Bu çerçevede, Türkiye'de uygulanmış ve uygulamaya başlanmış dizel emisyon standartları araç tiplerine göre Tablo 3'te verilmektedir (16).

**Tablo 2.** Dizel Motorlu Binek Taşıtları İçin AB Emisyon Standartları (g/km) (16).

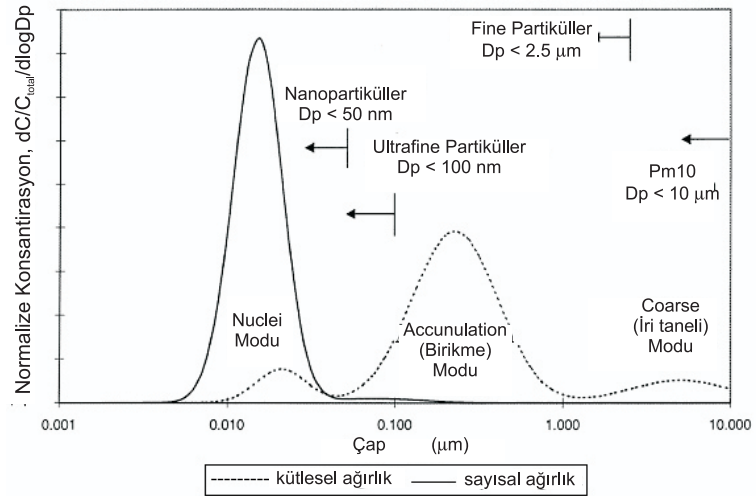
	Tarih	CO	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
<b>Euro 1</b>	07.1992	2,72	0,97	-	0,14
<b>Euro 2</b>	01.1996	1	0,7	-	0,08
<b>Euro 3</b>	01.2000	0,64	0,56	0,5	0,05
<b>Euro 4</b>	01.2005	0,5	0,3	0,25	0,025
<b>Euro 5</b>	09.2009	0,5	0,23	0,18	0,005
<b>Euro 6</b>	09.2014	0,5	0,17	0,08	0,005

PM ile ilgili emisyon düzenlemelerinde partikül maddelerin kütlesi esas alınmaktadır. Bu gerçek PM emisyonlarının gösteriminde yanlıya yol açabilir. Küçük ve büyük partiküllerin partikül kütlesi ve partikül sayılarına katkısı Şekil 3'te görülmektedir. Partikül kütlesinde en önemli yeri tutan birikme (accumulation) modunu oluşturan daha büyük partiküllerin sayıları diğerlerine oranla daha küçük iken çekirdeklenme (Nuclei) modunu oluşturan çok küçük partiküllerin en çok sayıda olduğu açıktır, fakat toplam kütle katkıları azdır (16 18). Günümüzde partikül maddelerle ilgili araştırmalar ince tozların etkisinin etkili bir şekilde nasıl azaltılabileceği ve büyük şehirlerdeki sağlık risklerinin nasıl önlenebileceği hakkındadır. İnce toz diğer kaynaklardan ve filtre edilmemiş dizel motor

egzozundan üretilen çapı 10 mikrondan küçük olan çok küçük parçacıklardır. Mikro partiküller sağlık riski oluşturduğu için Avrupa Birliği tarafından şehir bölgelerinde her metreküp havada maksimum 50 mikrograma kadar izin verilmiştir (19).

## DİZEL OKSİDASYON KATALİSTİ (DOC)

Dizel oksidasyon katalisti CO, HC ve PM gibi egzozdan kaynaklanan kirleticilerin kontrolünde kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Dizel oksidasyon katalistleri genellikle boyuna akışlı, petek şeklinde altlık (metalik veya seramik), platin ve/veya paladyum gibi oksitleyici bir katalistle kaplanmıştır (18). Dizel oksidasyon katalistleri karbon monoksit ve hidrokarbonları karbondioksit ve suya dönüştürür ve dizel partikül emisyonlarının kütlesini azaltır; fakat azot oksitler üzerindeki etkisi küçüktür. Bir oksidasyon katalisti dizel partikülünün çözülebilir organik bölümünün (SOF) %90'a kadarını azaltır. SOF'nin azaltılması önemlidir; çünkü partikülün bu kısmı sağlıkla ilgili çok kimyasalları içermektedir. Dizel oksidasyon katalistleri toplam partikülü oluşturan bileşenlere bağlı olarak partikül emisyonlarının %25-50'sini böylece düşürebilir. Oksidasyon katalistleri CO ve HC emisyonlarındaki azalma sağlamasına ek olarak dizel dumanını düşürmekte ve dizel egzozunun keskin kokusunu da ortadan kaldırmaktadır. Bununla birlikte partikül sayısı

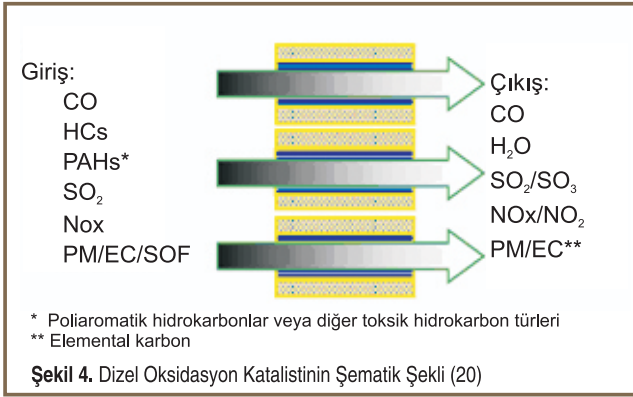


**Şekil 3.** PM Boyutlarının Sayı ve Kütle Bazında Dağılımı (12)

**Tablo 3.** Dizel Motorlu Araçlar İçin Türkiye'deki Emisyon Standartları (16).

		Önceki Durum		Mevcut Durum	
		Standart	Tarih	Standart	Tarih
Dizel Motorlu Hafif Hizmet Taşıtları	Yeni tip onayı	< Euro 1	01.01.2001	Euro 4	01.01.2008
	Tüm tip onayları	< Euro 1	31.12.2002	Euro 4	01.01.2009
Ağır Dizel Araç	Yeni tip onayı	Euro 1	01.01.2001	Euro 4	01.01.2008
	Tüm tip onayları	Euro 1	31.12.2002	Euro 4	01.01.2009





değişmemekte ve aşırı ince partiküllerin etkisiyle ilgili sorunlar çözülmemektedir (7). Şekil 4'te dizel oksidasyon katalistinin şematik şekli verilmiştir.

PM emisyonunun azaltılması için ilk uygulama 1998'de Avrupa'da ve 1996'da ABD'de yeni dizel motorlu araçlar için zorunlu olan dizel oksidasyon katalistinin kullanılması olmuştur. Bu katalistler fakir şartlarda katalist aktivitesini optimize etmek için katalist kompozisyonundaki önemli değişikliklerle birlikte (soy metallerle ilgili olarak) benzinli motorlarda kullanılan konvensiyonel katalitik konvertörlere benzemektedir. Bu sistemler tarafından is partikülleri tutulmamakta; fakat CO ve HC'lar (partikülün çözülebilir organik kısmını içeren) 200 °C'nin üzerinde yakılmaktadır (21). Dizel oksidasyon katalistleri NO<sub>x</sub> tutucular, DeNO<sub>x</sub> katalistler, dizel partikül filtreleri ve seçici katalitik indirgeyicilerle birlikte NO<sub>2</sub> miktarını artırmak veya NO<sub>x</sub>'i indirgeyici (hidrokarbonlar veya amonyak) olarak kullanılan püskürtülmüş indirgeyicinin by-passı ile temizlenmesi için de kullanılmaktadır (7).

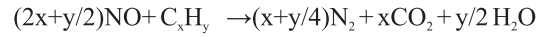
## DİZEL MOTORLARINDA NO<sub>x</sub> İ AZALTMAK İÇİN KATALİST VE TUTUCU SİSTEMLER

DeNO<sub>x</sub> katalistler ve NO<sub>x</sub> katalizörler NO<sub>x</sub> emisyonlarının büyük ölçüde azaltılması için ümit vadetmektedirler. NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları indirgeyici maddenin varlığı ve egzoz sıcaklığına bağlıdır. Dizel motorlarında NO<sub>x</sub> emisyonlarının katalitik olarak azaltılması için endüstri tarafından geliştirilmiş ve değerlendirilmekte olan başlıca dört sistem vardır. Bunlar; DeNO<sub>x</sub> katalistler, NO<sub>x</sub> tutucular veya NO<sub>x</sub> adsorblyıcılar, seçici katalitik indirgeme ve plazma yardımcı katalistlerdir (7). Bu sistemlerin her biri sistemin karmaşıklığı ve mümkün olacak NO<sub>x</sub> kontrol seviyesi açısından farklı imkanlar sunarlar (22,23).

### DeNO<sub>x</sub> (Fakir NO<sub>x</sub>) Katalizörler

Bu teknoloji bir katalizör üzerinde NO<sub>x</sub> emisyonlarının indirgenmesinde hidrokarbonlarının kullanılmasını içermektedir. Hidrokarbonlarla seçici indirgeme olarak da anlandırılmaktadır. Bakır gibi farklı geçiş metalleriyle iyon

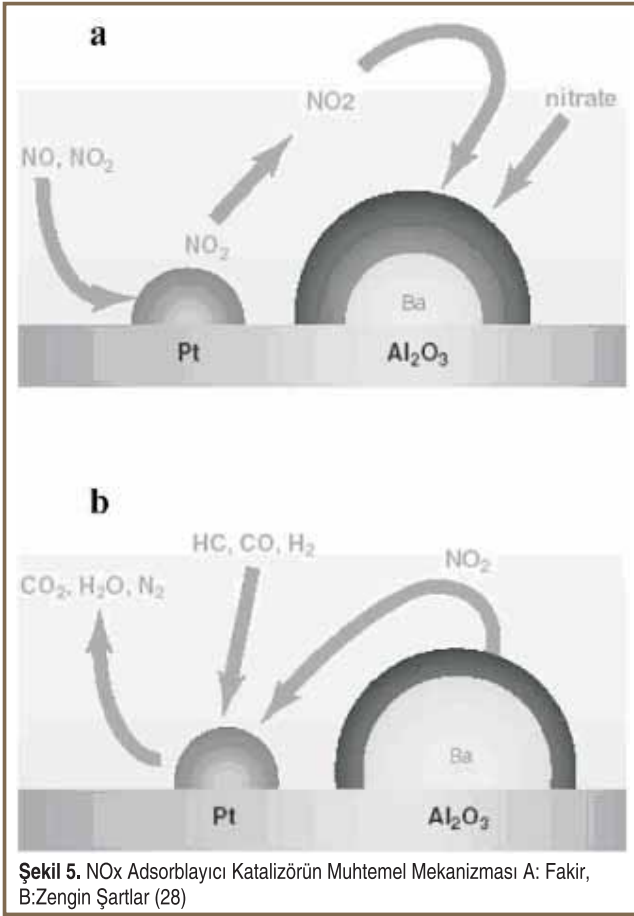
değişimi yapılmış zeolit katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadır (24). NO<sub>x</sub>'lerin HC'larla seçici indirgenmesinde çeşitli metal oksitler, zeolit altlıklı değerli metal (Pt, Pd, Ir) ve baz metal (Cu, Fe, Co) katalizörler üzerinde yaygın olarak çalışılmaktadır (25). Aktif ve pasif olmak üzere iki farklı sistem vardır. Pasif sistem NO<sub>x</sub>'leri indirgemek için dizel motoru egzozunda bulunan indirgeyici maddeleri kullanır. Dizel motor egzozu az miktarda HC içerdiğinden, bir pasif sistem yaklaşık %15 kadar NO<sub>x</sub>'i indirgeyebilir (26). Aktif sistem egzozu ilave HC gönderir. Bu iki şekilde olmaktadır. Birisi egzozu doğrudan dizel yakıtı püskürtmek, diğeri ise silindire egzoz zamanında dizel yakıtı püskürtmek şeklindedir. Aktif sistemler belli şartlarda % 80'in üzerinde NO<sub>x</sub> indirgemesini başarabilmektedir. Yüksek seviyelerde oksijen fazlalığında dizel egzozundaki NO<sub>x</sub>'ler HC'lar tarafından indirgenmektedir. NO<sub>x</sub>'ler katalizör yüzeyinde HC türleri tarafından şu reaksiyonla seçici olarak indirgenmektedir:



Fakir NO<sub>x</sub> katalizör sistemlerinin başlıca dezavantajı yüksek NO<sub>x</sub> indirgemesi için çok dar bir kullanım sıcaklığı aralığı olmasıdır. Mesela nikel ve bakırla iyon değişimi yapılmış zeolit katalizör % 50'nin üzerinde NO<sub>x</sub> indirgemesini sadece 350-430 °C sıcaklık aralığında başarabilmektedir. Bu teknolojinin bir diğer dezavantajı bakır iyonu değiştirilmiş zeolit katalizör örneğinde olduğu gibi katalizörün yüksek termal dayanıma sahip olmamasıdır (24). Ayrıca, NO<sub>x</sub> adsorblyıcılarla benzer olarak, aktif fakir katalizör sistemleri de rejenerasyon için dizel yakıtı kullandığı için yakıt ekonomisinin kötüleşmesine yol açmaktadır. Bu sistemin otomotiv uygulamalarında NO<sub>x</sub>'in azaltılmasında kullanılabilmesi için katalizör termal dayanımının artırılması ve kullanım sıcaklık aralığının genişletilmesi gerekmektedir (27).

### NO<sub>x</sub> Adsorblyıcılar (Fakir NO<sub>x</sub> Tutucular)

NO<sub>x</sub> tutucular NO<sub>x</sub> adsorblyıcı sistemlerin kullanım sıcaklıklarının DeNO<sub>x</sub> katalistlerden daha az kısıtlayıcı olmasının sonucu olarak gelişmeleri daha bir ümit vericidir. NO<sub>x</sub> tutucular fakir şartlardaki azot oksitleri adsorblyar ve depolar. Tipik bir yaklaşım NO<sub>2</sub>'nin hızlı bir şekilde nitrat olarak depolanabilmesi için motora yakın yerleştirilmiş bir oksidasyon katalizörü kullanarak azotmonoksitlerin (NO) azotdioksitlere (NO<sub>2</sub>) dönüşümünü hızlandırmaktadır. NO<sub>x</sub> depolama elemanın fonksiyonu bir motorun fakir kullanım noktaları yoluyla belirlenmiş sıcaklık aralıkları içinde yeterince kararlı nitratlar oluşturabilecek malzemelerle yerine getirilebilir. Depolama malzemeleri kapasiteleri azaldığında rejener edilmelidir. Buna depolanmış NO<sub>x</sub> zengin bir atmosfer oluşturularak salındığında NO<sub>x</sub> rejenerasyon adımı eşlik edilir. Örneğin küçük bir yakıt miktarının püskürtülmesiyle birlikte ve bu tek katalist tabakasında birleşik bir katalist üzerinde hızlı bir şekilde



Şekil 5. NO<sub>x</sub> Adsorblayıcı Katalizörün Muhtemel Mekanizması A: Fakir, B: Zengin Şartlar (28)

karbonmonoksitle birlikte reaksiyona girerek N<sub>2</sub>'ye indirgenmesi gibi (7). NO<sub>x</sub> adsorblayıcı katalizörün muhtemel mekanizması Şekil 5'te verilmiştir.

Bu yaklaşımda ilave bir indirgeyici maddenin eklenmesine ihtiyaç yoktur. Şekil 4'te gösterildiği gibi katalizör zengin ve fakir şartlarda dönüşümlü olarak çalışmaktadır. Fakir şartlarda NO, platin katalizör üzerinde NO<sub>2</sub>'ye oksitlenmektedir ve sonra baryum içeren malzeme üzerinde nitrat formunda depolanmaktadır. Katalizörün rejenerasyonu sonucunda kısa süreli zengin şartların periyodik olarak değişiminden sonra, depolanan NO<sub>x</sub> soy metal katalizör üzerinde HC, CO ve H<sub>2</sub> tarafından N<sub>2</sub>'ye indirgenmektedir (20). NO<sub>x</sub> adsorblayıcı sistemlerin benzinli ve dizel motorlar için optimizasyonu ve gelişimi hâlen devam etmektedir. Bu teknolojiler kullanım sıcaklığı ve sistem uygunluğu ve yakıt kükürt içeriğine bağlı olarak % 50'den % 90'ın üzeri aralığında NO<sub>x</sub> dönüşüm verimi sağlamaktadırlar (7). NO<sub>x</sub> adsorblama teknolojisi önemli gelişmeler göstermektedir ve son zamanlarda EPA'nın orta sınıf kamyonlarda otoyol emisyon standartlarını karşılamak için ticarileşmektedir (23).

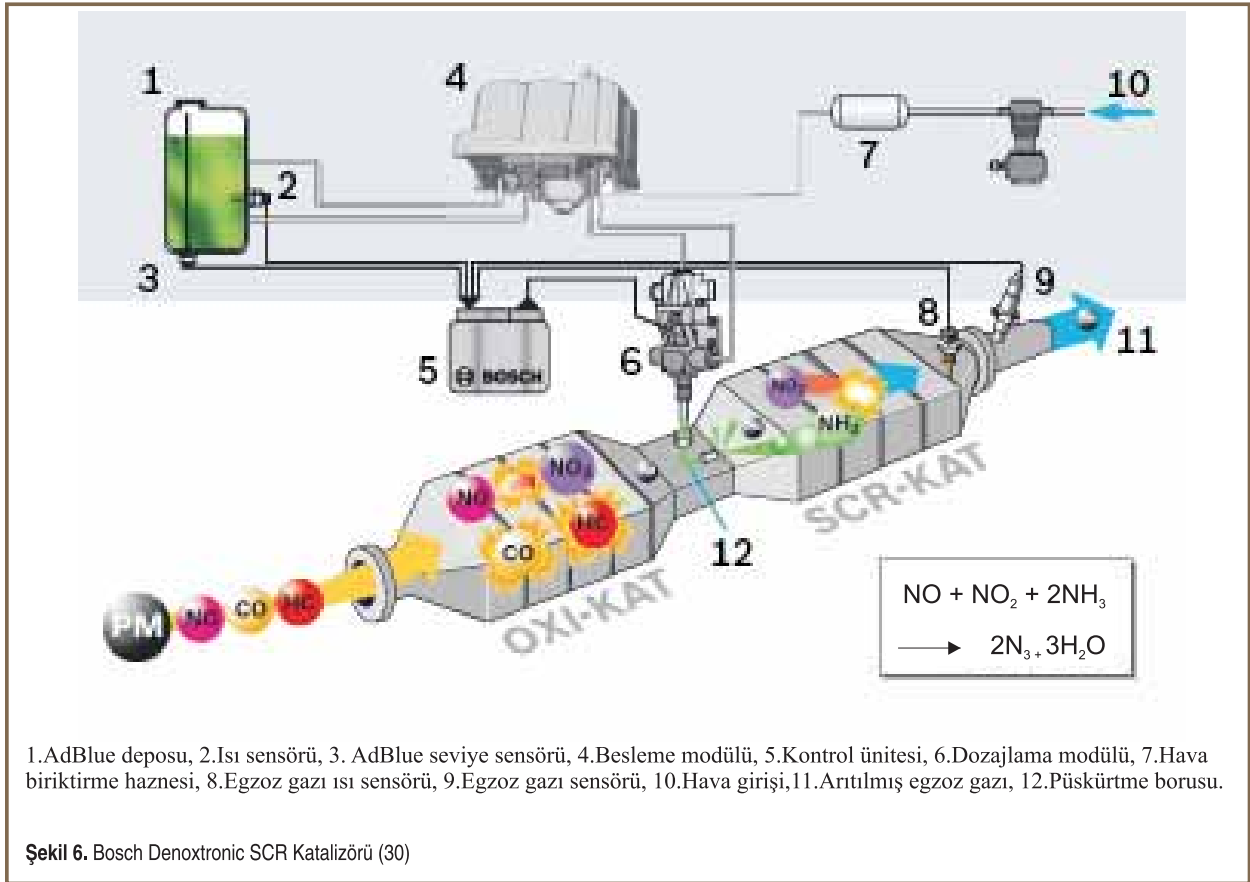
### Seçici Katalitik İndirgeme (SCR)

SCR teknolojisi yirmi yıldan fazla zamandan beri kömür, gaz

yakıtlı güç santralleri, gemiler ve sabit dizel motor emisyonlarındaki NO<sub>x</sub>'in azaltılmasında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. SCR teknolojisi NO<sub>x</sub> indirgeme reaksiyonunun bir oksitleyici atmosferde gerçekleşmesine imkan sağlar. Sistemin "seçici" olarak isimlendirilmesi NO'in amonyak (NH<sub>3</sub>) ile katalitik indirgemesinin bir indirgeyici olarak oksijenin amonyakla oksidasyonuna tercihi olarak meydana gelmesindedir. Birkaç katalist tipi kullanılır ve egzoz sıcaklığı tercihte belirleyicidir. Hareketli kaynak uygulamaları için indirgeyici kaynak tercihi egzoz akışında amonyak üretmek için hızla hidroliz olan sulu üredir. Bir katalist üzerinde amonyak ve NO<sub>x</sub> reaksiyona girerek su ve azot elde edilir. Üre çözeltisi % 32,5 üre ve % 67,5 su karışımıdır. Üre egzoz içerisine püskürtüldüğünde bozunarak amonyağı oluşturur. SCR işlemi üre püskürtme oranının tam kontrolünü gerektirir. Yetersiz püskürtme miktarı kabul edilemez miktarda düşük NO<sub>x</sub> azalmasını, çok yüksek miktarda püskürtme ise sistemden istenmeyen amonyağın salınmasını sağlar. SCR katalistin fakir NO<sub>x</sub> katalizörü ve NO<sub>x</sub> adsorblayıcı sistemlere göre üstünlüğü daha geniş bir sıcaklık aralığında kullanılabilir. SCR sistemleri 200-600°C sıcaklık aralıklarında kullanılabilir. SCR sistemlerinin bir dezavantajı karmaşık kontrol sistemi gerektirmesidir. SCR sistemlerin bir dezavantajı da kükürt, fosfor veya katalist aktif maddesi üzerinde birikerek katalizörün deaktivasyonuna neden olan diğer kimyasallardan etkilenmesidir. Bu kimyasallar motorda kullanılan yakıt ve yağlama yağından kaynaklanmaktadır. Ayrıca SCR katalist yüksek egzoz sıcaklıklarına maruz kalırsa termal bozunma meydana gelebilir. SCR sistemlerin başlıca dezavantajı NO<sub>x</sub>'in azaltılabilmesi için üre bittikçe doldurulma ihtiyacının olmasıdır (27). Ağır hizmet taşıtlar için SCR, Avrupa test çevrimlerinde NO<sub>x</sub> emisyonlarını yaklaşık %80, HC emisyonlarını yaklaşık %90 partikül emisyonlarını yaklaşık %40 azaltmaktadır. SCR'nin bir ön oksidasyon katalisti, bir hidroliz katalisti ve bir oksidasyon katalisti ile birlikte kombinasyonu düşük yük ve sıcaklık şartlarında daha yüksek NO<sub>x</sub> azaltımını sağlayabilir (7). SCR ticari olarak ilk defa 2005 yılında Avrupa ve Japonya'da ağır hizmet taşıtlarına uygulanmıştır. Avrupa'da SCR katalistler vanadia esaslı, Japonya'da ise zeolit esaslıdır (29). Şekil 6'da Bosch firması tarafından üretilen Denoxtronic SCR katalizatörü görülmektedir (30).

### Plazma Yardımlı Katalizörler

Plazma elektrikli olarak nötr kalma eğiliminde olan pozitif ve negatif yüklerden meydana gelen bir gazdır. Plazma serbest elektronlar, iyonlar, atom radikalleri ve çeşitli uyarım durumundaki moleküllerden oluşmaktadır (31). Enerji seviyesi, sıcaklık ve elektronik yoğunluğuna bağlı olarak plazma hâli genellikle yüksek sıcaklık (veya termal) plazma ve soğuk (veya termal olmayan ya da dengede olmayan)



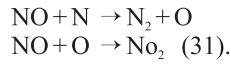
Şekil 6. Bosch Denoxtronic SCR Katalizörü (30)

plazma olarak sınıflandırılabilir. Neon lambaları termal olmayan plazma ve güneş termal plazmaya birer örnektir (32). Termal değişiklikte, yüklü parçacıkların kinetik enerjisi ve ortamdaki gazın kinetik enerjisi benzerdir. Termal plazmada elektronun enerjisi gaz akışının diğer bileşenlerine çarpmasıyla transfer edilir ve yüksek sıcaklık yüzünden termal plazmayı sürdürebilmek için sisteme önemli bir miktarda ısı eklenmelidir. Termal olmayan plazmada (NTP) elektronlar ortamdaki gaz moleküllerinin rastgele hareketiyle ilgili kinetik enerjiden daha yüksek bir kinetik enerjiye sahiptir. Termal olmayan plazmanın kullanımının sebebi egzoz gazında istenen kimyasal değişiklikleri teşvik etmek ve serbest radikallerin seçici olarak transfer edilmesidir. Plazma egzoz kimyasının ardındaki temel prensip elektron etkisinin moleküllere ayrıştırabilmesidir.

Başka bir ifadeyle,  
 $O_2 + e^- \rightarrow O + O + e^-$   
 $N_2 + e^- \rightarrow N + N + e^-$

şekindedir.

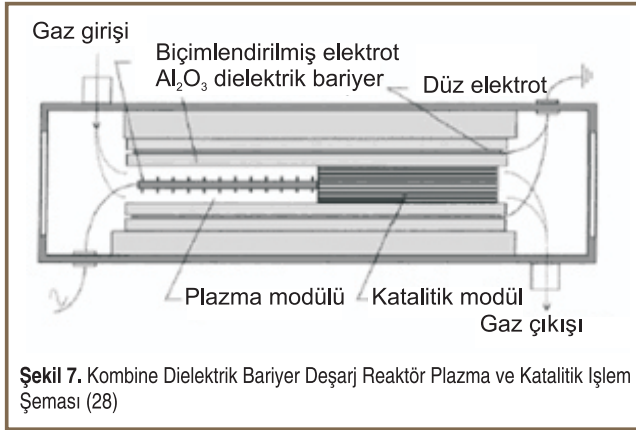
Atomlar HC veya NO gibi egzoz türlerini oksitlemek için kullanılabilir veya NO bir redüktant olarak kullanılabilir. NO'nun NO<sub>2</sub>'ye oksidasyonu ilerideki egzoz sonrası işlemler için gerekli NO<sub>2</sub>'nin sağlanması gibi bir avantaj sağlamaktadır.



Son zamanlarda fakir şartlarda NO<sub>x</sub>'in plazma yardımcı katalitik indirgenmesi üzerinde düşük sıcaklık bölgelerinde NO<sub>x</sub>'i indirgeme kabiliyetinden dolayı yaygın olarak çalışılmaktadır (33). Özellikle, Na ve Ba iyonu değiştirilmiş Y, FAU zeolit katalizörler gibi zeolit katalizörler plazmayla kombine edildiğinde yüksek aktivite göstermektedirler. Son zamanlarda Tonkyn ve arkadaşları NO<sub>x</sub>'in indirgenmesi için iki veya daha fazla plazma katalizör reaktörlerin seri olarak kullanıldığı çok adımlı plazma katalizör işlemini ileri sürmektedirler. Bu durumda birinci katalizör tarafından serbest bırakılan NO ikinci plazma aşamasında asetaldehitin üretiminde kullanılacaktır. Yenilenen asetaldehid daha yüksek NO<sub>x</sub> dönüşümünü sonuç vermektedir (28). Termal olmayan plazma reaktörler bir partikül tutucu veya bir NO<sub>x</sub> dönüştürücü olarak kullanılabilir. NO'nun NO<sub>2</sub>'ye verimli oksidasyonu plazmada oluşturulan aktif bileşikler tarafından üretilmektedir. Bir plazma reaktörde partikül tutulması elektrostatik çökeltme ile başarılmaktadır. NO<sub>2</sub> tarafından karbon kısmının oksidasyonu partikül madde konsantrasyonunu azaltmak için kullanılabilir. Dizel egzozundan NO<sub>x</sub>'in uzaklaştırılmasında termal olmayan plazma ile kombine katalizörlerin kullanımına büyük bir ilgi



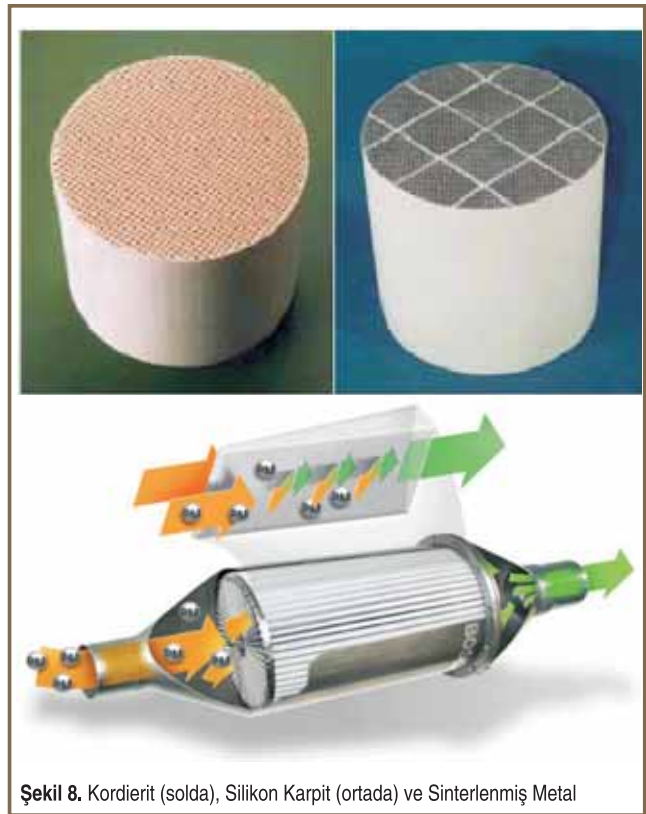
vardır. Plazma katalizör sistemler plazmada NO'nun NO<sub>2</sub>'ye oksidasyonunu takip eden katalizör üzerinden geçişi sırasında kısmi okside olmuş HC'larla veya NH<sub>3</sub>'le reaksiyonuyla NO<sub>2</sub>'nin indirgenmesiyle çalışmaktadır. Böyle sistemlerin kimyası çok komplekstir. Dizel egzozunda kullanılan bütün reaktörlerde aktif türler doğrudan egzoz gazında üretilirler. Gaz deşarjının farklı tipleri termal olmayan plazma üretimi için araştırılmaktadır. En yaygın reaktör tipi dielektrik bariyer deşarj reaktör (DBD)'dür. DBD basit AC güç kaynağıyla ve puls voltajla uyarılabilir. Şekil 7'de kombine DBD plazma ve katalitik işlemin şeması gösterilmektedir. Nanosaniye voltaj palsı kullanıldığında pals korona deşarj aralığının birkaç cm.ye kadar kullanılabilmesi gibi bazı avantajlar sağlar. Üçüncü tip dielektriğin yüzeyinde çubuk elektrotlarla uyarılabilen veya ızgara elektrotlar arasında ferroelektrik paletler içeren dielektrik paketli yatak reaktör olan palslı yüzey deşarjıdır (34). Plazma yardımcı katalizörler laboratuvar değerlendirmelerinde yüksek verim göstermektedir (35). Gerçek motor şartlarında da oldukça iyi verim elde edilmektedir. Yalnız plazma veya yalnız katalizör dizel egzozundan yüksek bir NO<sub>x</sub> azalması göstermemektedir. Bununla birlikte, plazma ve katalizör kombine edildiğinde verimli bir NO<sub>x</sub> azalması meydana gelmektedir. Dizel motorlarında NO<sub>x</sub>'in azaltılmasında potansiyel uygulamalarından dolayı plazmayla birleşik katalizör oldukça önem kazanmaktadır (36).



Plazma yardımcı katalizörlerde NO<sub>x</sub>'i kısmi okside olmuş HC'lar indirgediği için, bu sistem bir HC-SCR sistemidir. Yüksek verimli kombine plazma katalizörler zeolitler ve alüminyum oksitler olmak üzere iki ana grupta sınıflandırılabilir (37,38). Termal olmayan plazma NO<sub>x</sub>'in indirgenmesinde her iki yöntemin faydalarını elde edebilmek için bir SCR reaktörle de kombine edilebilir. Bu uygulama plazma yardımcı katalizörlerin daha geniş sıcaklık aktivite aralığı, daha fazla kükürt toleransı ve daha yüksek dönüşüm verimi gibi avantajlarını sağlar. Fakat bu yöntem Üre-SCR'nin dezavantajları yanında elektrik gücüne ihtiyaç duymakta ve yakıt tüketimini artırmaktadır (39).

## DİZEL PARTİKÜL FİLTRELERİ VE FİLTRE SİSTEMLERİ

Dizel partikül filtreleri PM'nin azaltılmasında teknik olarak en uygun çözümlerden biridir. Dizel partikül filtresi egzoz gazlarının sistem boyunca geçişine izin verirken katı ve sıvı partikül madde emisyonlarını biriktirmek için tasarlanıp egzozu yerleştirilmektedir. Genellikle bir yanma sonrası PM kontrol sistemi dizel egzozundaki PM veya isisi tutabilen gözenekli metal veya seramik bir filtreden oluşur. Filtreden düşük bir basınç azalması ve yüksek is tutma kapasitesine sahip olması istenir. Günümüzde ticarileşmiş dizel partikül filtreleri silikon karpit, kordierit veya metalden yapılmaktadır (Şekil 8). Bu çeşitli filtrelerin biriktirme verimleri kütleli olarak %30-90 arasında değişmektedir; ancak çoğu DPF son derece ince partikül sayıları olarak ifade edildiğinde %99'un üstünde başarı sağlamaktadırlar. Dizel partikül filtreleri difüzyonel çöküntü, eylemsiz çöküntü veya akışı engelleme gibi derin yatak filtreleme mekanizmaları ve yüzey mekanizmalarının kombinasyonu ile partikül madde emisyonlarını tutar. Biriken partiküller sürekli veya periyodik termal rejenerasyon aracılığıyla filtreden uzaklaştırılır. Dizel partikül filtreleri PM emisyonunun katı kısımları üzerinde çok etkilidir, fakat katı olmayan kısımlarında etkisiz olabilir. Wall-flow monolitler (tek parça filtreler) en popüler dizel filtre tasarımıdır. Filtre olarak görev yapan gözenekli duvarlar boyunca gaz akışını zorlamak için kanal sonları alternatif



Şekil 8. Kordierit (solda), Silikon Karpit (ortada) ve Sinterlenmiş Metal