

## Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Kordiyerit Katalizörünün SCR Aktivitesine Ca İçerikli Küllerin Etkisi

Ali KESKİN\*<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Adana

Geliş tarihi: 20.05.2020 Kabul tarihi: 13.09.2021

### Öz

Bu çalışmada seryum (Ce), mangan (Mn) ve titanyum dioksit (TiO<sub>2</sub>) elementlerini içeren katalizörün Ca içerikli küllerin varlığında azot oksitlerin (NO<sub>x</sub>) seçici katalitik indirgenmesine (SCR) etkisi araştırılmıştır. Katalizör üretiminde destek materyal olarak kordiyerit kullanılmış olup katalizör sentezinden önce yüzey alanının artırılması amacıyla %50'lik okzalik asit çözeltisiyle muamele edilmiştir. Daldırma yöntemiyle üretilen katalizörün yüzey özellikleri BET, SEM ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörün BET yüzey alanının 30,38 m<sup>2</sup>/g olduğu tespit edilmiştir. Ca-Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Kordiyerit katalizörünün aktivitesi 200 ile 280 °C sıcaklık aralığında, 1 kW, 2kW ve 3 kW motor yüklerinde araştırılmıştır. Katalitik aktivitenin sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı, motor yükü artışına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. 280 °C sıcaklıkta ve 3 kW motor yükünde elde edilen en yüksek NO<sub>x</sub> dönüşüm oranının %82,2 olduğu tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Seçici katalitik indirgeme, Dizel motor, Katalizör, NO<sub>x</sub>

### Effect of Ca Containing Ashes on SCR Activity of Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Cordierite Catalyst

#### Abstract

In this study, the effect of the catalyst containing cerium (Ce), manganese (Mn) and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) elements on selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in the presence of Ca containing ashes was investigated. Cordierite was used as a support material in the production of catalyst and it was treated with 50% oxalic acid solution in order to increase the surface area before catalyst synthesis. Surface properties of the catalyst produced by dipping method were determined by BET, SEM and XRD analysis. It was determined that the BET surface area of the synthesized catalyst was 30.38 m<sup>2</sup>/g. The activity of Ca-Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Cordierite catalyst was investigated in the temperature range of 200 to 280 °C at 1 kW, 2kW and 3 kW engine loads. It was determined that the catalytic activity increased due to the increase in temperature and decreased due to the increase in engine load. It was determined that the highest NO<sub>x</sub> conversion ratio obtained at 280 °C and 3 kW motor load was 82.2%.

**Keywords:** Selective catalytic reduction, Diesel engine, Catalyst, NO<sub>x</sub>

---

\*Sorumlu yazar (Corresponding author): Ali KESKİN, [akeskin@edu.tr](mailto:akeskin@edu.tr)

## 1. GİRİŞ

Hava kirliliğinin nedenlerinden biri olan azot oksitler (NO<sub>x</sub>) fotokimyasal duman, sis ve asit yağmuru gibi birçok çevresel soruna neden olmaktadır. NO<sub>x</sub> oluşumunun ana kaynağı dizel motor emisyonlarıdır.

Seçici katalitik indirgeme (SCR) NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılmasında en etkili yöntemlerden biridir [1,2]. SCR sistemlerinde katalizör yardımıyla NO<sub>x</sub> indirgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu nedenle birçok araştırmacı tarafından düşük sıcaklıkta yüksek aktiviteye sahip katalizörler araştırılmıştır. Ticari olarak elde edilen V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> katalizörü SCR sistemlerinde uzun zamandan beri kullanılan katalizörlerden biridir. Ancak bu katalizörün sadece 300 ile 400 °C sıcaklık aralığında daha iyi aktivite göstermesi ve bu katalizörden kaynaklanan vanadyum bileşiklerinin toksik etkisi sebebiyle kullanımı sınırlanmıştır [3]. Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> özellikle etanol indirgeyici ile yüksek aktivite göstermesi nedeniyle SCR katalizörü olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bu katalizör düşük sıcaklıkta yüksek aktivite gösterememektedir [4].

Seryum (Ce) içerikli katalizörler düşük sıcaklıkta yüksek NO<sub>x</sub> indirgeme özelliği nedeniyle gelecek vadetmektedir [5]. Bu nedenle birçok araştırmacı tarafından Ce içerikli katalizörler kapsamlı biçimde araştırılmıştır. Zhang ve arkadaşları CeO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizörü ile yaptıkları araştırmada Ce:Fe oranı 1:0,35 olduğunda NO dönüşüm oranının yaklaşık olarak %90'a ulaştığını bildirdiler [6].

Son yıllarda düşük sıcaklık performansının çok iyi olması nedeniyle mangan oksitleri içeren katalizörler tercih edilmektedir [3]. Yao ve arkadaşları Cu-SSZ-39 zeolitlerine Ce ve Mn elementlerinin etkisini iyon değiştirme yöntemi kullanarak araştırmışlardır. Her iki elementinde katalizör aktivitesini arttırdığını bulmuşlardır [7]. Yang ve arkadaşları aktif karbon destekli kütlece %5 Mn-Ce-Fe oksitlerini içeren katalizörün 125°C sıcaklıkta %90'ın üzerinde NO dönüşümü sağladığını tespit etmişlerdir [8]. Youn ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>

katalizörünün düşük katalitik aktivite göstermesine rağmen Mn-Ce/TiO<sub>2</sub>-CNT katalizörlerinin 140-240 °C'de üstün katalitik aktiviteye sahip olduklarını buldular [9].

Katalizörler küllerin varlığında aktifliğini yitirmektedir. Bu küller motor yağı katkı maddelerinden kaynaklanabilmesinin yanı sıra motor parçalarının aşınması sonucu da meydana gelebilmektedir. Kalsiyum (Ca) kül etkisine neden olan elementlerden biridir [10].

Bu çalışmada Ce-Mn/TiO<sub>2</sub> katalizörün düşük sıcaklık aktivitesi ve yüzey özelliklerine kül etkisine sahip olan Ca elementinin etkisi araştırılmıştır. Katalizör üretiminde ıslak daldırma yöntemi kullanılmıştır. Katalizörün düşük sıcaklık aktivitesi 200 ile 280 °C sıcaklık aralığında araştırılmıştır. NO<sub>x</sub> dönüşüm oranlarına motor yükünün etkisinin araştırılması amacıyla performans testleri 1 kW, 2 kW ve 3 kW motor yüklerinde gerçekleştirilmiştir. Ca elementinin katalizörün yüzey özelliklerine etkisi BET, SEM ve XRD analizleri yapılarak incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Katalizör Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada katalizör sentezi için kordiyerit malzeme kullanılmıştır. Ticari olarak temin edilen kordiyerit yaklaşık olarak 0,5 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir. Düşük yüzey alanı katalitik aktif maddelerin yüzeyde dağılımını olumsuz etkilemektedir ve bu durum katalitik aktivitenin düşük olmasına neden olmaktadır. Bu nedenle kaplama işleminden önce 200 cm<sup>3</sup> hacmine sahip olan kordiyerit malzemeler %50'lik sıcak okzalik asit çözeltisinde 3 saat muamele edilmiştir. Sonrasında kordiyerit malzeme saf su ile yıkanmıştır ve bu işleme yıkama suyunun asitliği giderilene kadar devam edilmiştir.

Katalizör sentezi için öncelikle katalitik aktif maddeleri içeren katalizör tozu hazırlanmıştır. Katalizör tozunun hazırlanmasında kullanılan bileşikler seryum (III) asetat hidrat (Ce(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>•xH<sub>2</sub>O), mangan (IV) oksit (MnO<sub>2</sub>)

ve titanyum (IV) oksit ( $TiO_2$ )'dir. Katalizörün Ce ve Mn içeriği %3 olacak şekilde bu bileşiklerden gereken miktarlarda alınarak 500 ml saf suya eklenip ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bu bileşikler çözündükten sonra çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla ısıtılıp suyu buharlaştırılmış ve macun kıvamına geldikten sonra  $120^\circ C$  sıcaklıktaki fırında 2 saat ve  $500^\circ C$  sıcaklıktaki kül fırınında 3 saat muamele edilmiştir. Elde edilen karışım öğütülerek katalizör tozu elde edilmiştir.

Elde edilen katalizör tozunun 400 ml saf suya eklenip ultrasonik karıştırıcı ile karıştırılmasının ardından katalizörün Ca içeriği %0,5 olacak miktarda kalsiyum nitrat tetrahidrat ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ) bileşiği çözeltiye eklenmiş ve karıştırmaya devam edilmiştir. İşlem sonunda hazırlanan solüsyona ön işleminden geçirilen kordiyerit daldırılmış ve  $120^\circ C$  sıcaklıktaki fırında 1 saat ve  $500^\circ C$  kül fırınında 3 saat muamele edilmiştir. Böylece Ca-Ce-Mn- $TiO_2$ /Kordiyerit katalizör sentezi gerçekleştirilmiştir.

Katalizör karakterizasyonu için Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarından (ÇÜMERLAB) yararlanılmıştır. Sorptometer 1042 markalı cihaz BET analizi için, FEI Quante 650 FEG markalı taramalı elektron mikroskobu SEM ve EDS analizi için, PANalytical Empyrean marka cihaz XRD analizi için kullanılmıştır.

## 2.2. SCR Test Sistemi

SCR performans testleri için Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında tasarlanan sistemden yararlanılmıştır. Testler için AKSA A2CRX08 markalı 3000 devir/dakika sabit devirde çalışan iki silindirli V tipi dizel motordan elde edilen egzoz gaz numunesi kullanılmıştır. Egzoz gaz numuneleri, bir elektrikli ısıtıcı kullanılarak ısıtılmıştır. Sıcaklık değişimlerinin belirlenmesi amacıyla iki adet K tipi termokupl sıcaklık sensörü kullanılmıştır. Testler  $30000 \text{ h}^{-1}$  akış hızında gerçekleştirilmiş olup gaz akış hızı orifis plaka ile ölçülmüştür. Orifis plakasındaki basınç U ve dijital manometre yardımıyla kontrol edilmiştir. SCR performans test sistemi bir dizel oksidasyon katalizörü (DOC) ve bir SCR katalizörü içermektedir. DOC ve SCR arasına yerleştirilen

karışım odasına indirgeyicinin gönderilmesi için bir elektrikli pompa ve çok noktalı elektro-hidrolik enjektör kullanılmıştır. Testlerin farklı yüklerde gerçekleştirilmesi amacıyla her biri 1 kW yüklemeye sağlayan 10 adet rezistanstan oluşan yüklemeye ünitesinden yararlanılmıştır.  $NO_x$  dönüşüm oranları SCR katalizörü öncesi ve sonrası iki adet Continental  $UniNO_x$  sensörü kullanılarak ölçülmüştür.

## 3. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

### 3.1. Katalizör Karakterizasyonu

Katalizörlerin yüzey alanı katalitik aktiviteyi etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Yüzey alanı ne kadar büyükse aktivite o kadar yüksek olmaktadır. Ca-Ce-Mn- $TiO_2$ /Kordiyerit katalizörüne ait BET yüzey alanı, Langmiur yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacim değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. Ön muameleden geçirilmemiş olan kordiyerit materyalin yüzey alanı yaklaşık  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  iken ön muamele sonrasında sentezlenen katalizörün BET yüzey alanı ise  $30,38 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Sentezlenen katalizörün yüzey alanında  $60,76$  kat artış olduğu tespit edilmiştir.

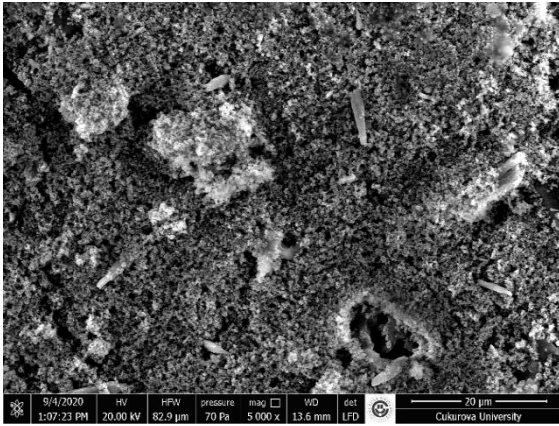
Mikro gözenekler de katalitik aktiviteyi etkilemektedir. BJH (Barrett - Joyner - Halenda) metoduyla belirlenen mikro gözeneklerin alan ve hacim değerlerinin sırayla  $6,91 \text{ m}^2/\text{g}$  ve  $2,44 \text{ mm}^3/\text{g}$  olduğu belirlenmiştir.

**Çizelge 1.** Ca-Ce-Mn- $TiO_2$ /Kordiyerit katalizörünün yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi

BET yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Langmiur yüzey alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mikro gözenek alanı ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Mikro gözenek hacmi ( $\text{mm}^3/\text{g}$ )
27,93	36,68	6,91	2,44

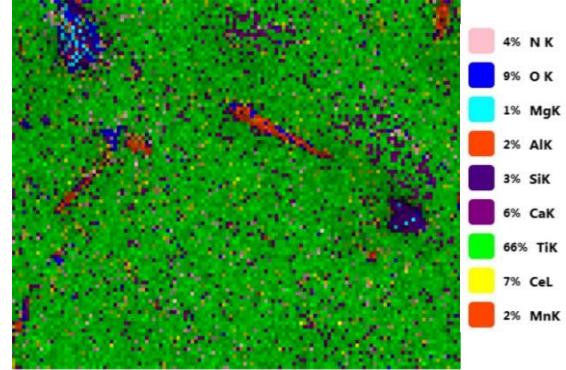
Şekil 1'de  $5000x$  büyütmede alınan SEM görüntüsü verilmiştir. Görüntülerde kordiyerit materyali hemen hemen hiç görünmemektedir. Katalizörün yüzeyinde çok sayıda küçük nanopartikül fark edilmektedir. Bu durum, Ca-Ce-Mn- $TiO_2$ /Kordiyerit katalizörünün katalitik

elementlerle çok iyi kaplandığını ve elementlerin yüzeyde homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Katalizör elementlerinin katalizör yüzeyinde ve gözenek duvarlarında homojen dağılımı SCR aktivitesini olumlu yönde etkilemektedir. Bu nedenle, katalizörün yüksek NO<sub>x</sub> giderme performansına sahip olabileceği düşünülmüştür. Kül etkisi yapan Ca elementinin yüzey morfolojisi üzerinde herhangi bir olumsuz etkisine rastlanmamıştır. Ancak bazı bölgelerde ısıl işlemden kaynaklanmış olabileceği düşünülen kümelenmenin olduğu belirlenmiştir.



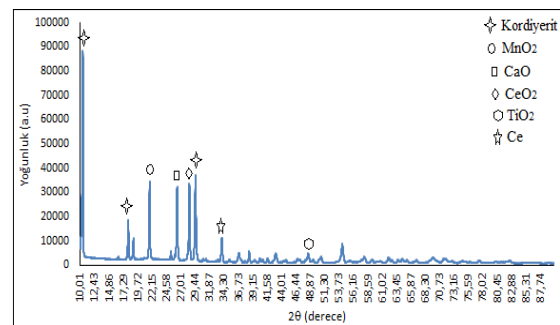
Şekil 1. Katalizörün SEM görüntüsü

Katalitik elementlerin dağılımını incelemek için katalizörlerin EDS haritalaması yapılmıştır ve EDS görüntüleri Şekil 2’de sunulmuştur. Katalizörün farklı noktalarından alınan EDS haritalamasında kordiyeritin yapısını oluşturan oksijen, magnezyum, alüminyum, silikon elementlerinin var olduğu görülmüştür. Ayrıca katalizör yüzeyinde Ti, Ce ve Mn elementlerinin de bulunduğu belirlenmiştir. Katalitik aktif maddeler olarak kullanılan Ce ve Mn elementlerinin kaplama işleminde kullanılan düşük içeriklerinden dolayı oranlarının düşük olduğu tespit edilmiştir. TiO<sub>2</sub> katalitik elementler için bağlanma alanı sağlayarak katalitik aktiviteyi etkilemektedir. EDS görüntülerinde TiO<sub>2</sub> kaplama malzemesinin yüzeyde çok iyi dağıldığı ve en yüksek orana sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuçlar, katalitik aktif malzemelerin kordiyerit yüzeyinde ve gözeneklerinde homojen olarak dağıldığını kanıtlamıştır.



Şekil 2. Katalizörün EDS görüntüsü

Katalizör yüzeyindeki elementlerin kristalizasyonunu belirlemek amacıyla yapılan XRD analizine ait grafik Şekil 3’te verilmiştir. Desende  $2\theta=10,4^\circ$ ,  $18,1^\circ$  ve  $29,4^\circ$ ’de kordiyerite ait yoğun kırınım piklerine rastlanmıştır. Bu piklerin yoğunluğunun diğer piklerden fazla olması ana yapı olarak kullanılan kordiyeritin oranının yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. XRD analizinde kordiyeritin yanı sıra MnO<sub>2</sub>, CaO, CeO<sub>2</sub>, Ce ve TiO<sub>2</sub> pikleri bulunmaktadır. Kaplama elementlerinden olan MnO<sub>2</sub>, CaO, CeO<sub>2</sub> piklerinin birbirine yakın yoğunlukta olduğu görülmektedir.  $2\theta=46,7^\circ$ ’de görülen ve TiO<sub>2</sub> bileşiğine ait olan pik yoğunluğu çok düşüktür. Buna rağmen katalitik elementleri içeren MnO<sub>2</sub> ve CeO<sub>2</sub> bileşiklerine ait piklerin yoğunluğu yüksektir. Bu nedenle katalizörün iyi aktivite göstereceği düşünülmektedir.

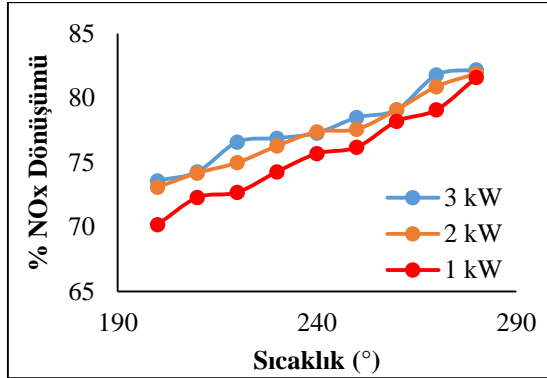


Şekil 3. Katalizörün XRD grafiği

### 3.2. NO<sub>x</sub> Dönüşüm Oranları

Ca-Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Kordiyerit katalizörüne ait sıcaklık ve motor yükü artışına bağlı olarak elde

edilen % NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları Şekil 4'de verilmiştir. Testler 30000 h<sup>-1</sup> akış hızında gerçekleştirilmiştir ve indirgeyici olarak etanol kullanılmıştır.



Şekil 4. Katalizörün NO<sub>x</sub> dönüşümüne motor yükünün etkisi

Sıcaklık artışının katalizör aktivitesi üzerine etkisi 200 ile 280 °C sıcaklık aralığında çalışılarak araştırılmıştır. Sıcaklık artışıyla bütün yüklerde katalizörün aktivitesinin arttığı tespit edilmiştir. 300 °C sıcaklıkta maksimum NO<sub>x</sub> dönüşümü elde edilmiş olup bu değer %82,2'dir. Çalışma sıcaklığında en düşük NO<sub>x</sub> dönüşümü %70,2 olarak 200 °C sıcaklıkta elde edilmiştir.

NO<sub>x</sub> dönüşüm oranlarının Ca etkisiyle azalmış olabileceği düşünülmeye rağmen katalizör veriminin yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun Ce, Mn ve TiO<sub>2</sub> katalitik elementlerinden kaynaklanmış olabileceği sonucuna varılmıştır. Zeng ve arkadaşları MnTi katalizörü ile yaptıkları testlerde NO<sub>x</sub> dönüşüm oranlarının %80'in altında olduğunu tespit etmişlerdir [11]. Liu ve arkadaşları Mn/TiO<sub>2</sub> katalizörünün 240 ile 400 °C sıcaklık aralığında NO<sub>x</sub> dönüşüm oranının yaklaşık %80 olduğunu rapor etmişlerdir [12]. Kwon ve arkadaşları. 300 °C sıcaklıkta Ce-V/T ve Ce-V/TW katalizörlerinin NO<sub>x</sub> dönüşüm oranlarının %80'e yakın olduğunu bulmuşlardır [13].

Farklı motor yükünde egzoz gaz kompozisyonu değişmektedir. Bu değişimin katalitik aktiviteye etkisinin araştırılması amacıyla performans testleri 1 kW, 2 kW ve 3 kW motor yükü altında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4'de motor yükü artışının

katalitik aktiviteyi olumlu etkilediği görülmektedir. Hem yüksek sıcaklıklarda hem de düşük sıcaklıklarda 3 kW motor yükünde NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları en yüksek değerde iken 1 kW motor yükünde en düşük değeredir. Motor yükü artışına bağlı olarak egzoz gazındaki O<sub>2</sub>, konsantrasyonu azalmakta, NO<sub>x</sub> emisyonu ise artmaktadır. O<sub>2</sub> konsantrasyonu azalması test sisteminde bulunan DOC veriminin azalmasına ve dolayısıyla SCR'nin veriminin azalmasına, dolayısıyla NO<sub>x</sub> dönüşüm oranının düşmesine neden olabileceği düşünülmüştür. HC:NO<sub>x</sub> oranı verim açısından son derece önemlidir. Motor yükü artışı NO<sub>x</sub> emisyonlarının artışına böylece HC:NO<sub>x</sub> oranının azalmasına neden olmaktadır. Bu orandaki azalma nedeniyle NO<sub>x</sub> dönüşümünün azalmış olabileceği sonucuna varılmıştır. Benzer sonuçlar Keskin ile Keskin ve arkadaşları tarafından da bulunmuştur [14,15].

#### 4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır:

- Ca-Ce-Mn-TiO<sub>2</sub>/Kordiyerit katalizörünün BET yüzey alanı 30,38 m<sup>2</sup>/g, mikro gözenek alanı 6,91 m<sup>2</sup>/g ve mikro gözenek hacim değeri 2,44 mm<sup>3</sup>/g'dır. Okzalik asitle ön muamele sonrasında sentezlenen katalizörün yüzey alanı kordiyerite göre 60,76 kat artış gösterdi.
- Sıcaklık arttıkça katalizörün aktivitesi yükseldi ve 300 °C sıcaklıkta maksimum NO<sub>x</sub> dönüşümü elde edildi. Elde edilen en yüksek NO<sub>x</sub> dönüşüm oranı %82,2'dir.
- Ca katalitik aktivite üzerinde çok büyük olumsuzluklara neden olmamıştır.
- NO<sub>x</sub> dönüşüm oranları motor yükündeki artışa bağlı olarak arttı ve tüm sıcaklıklarda 3 kW motor yükünde maksimum değere ulaşılmıştır.

#### 5. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Çukurova Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (Proje ID: 13442).

## 6. KAYNAKLAR

1. Keskin, Z., 2020. Ag-Pt-W/TiO<sub>2</sub> Katalizörünün SCR Aktivitesinin Araştırılması. Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 35(3), 805-812.
2. Gu, H., Chun, K.M., Song, S., 2015. The Effects of Hydrogen on the Efficiency of NO<sub>x</sub> Reduction Via Hydrocarbon-selective Catalytic Reduction (HC-SCR) at Low Temperature Using Various Reductants. International Journal of Hydrogen Energy, 40(30), 9602-9610.
3. Sun, P., Huang, S., Guo, R., Li, M., Liu, S., Pan, W., Fu, Z., Liu, S., Sun, X., Liu, J., 2018. The Enhanced SCR Performance and SO<sub>2</sub> Resistance of Mn/TiO<sub>2</sub> Catalyst by the Modification with Nb: A Mechanistic Study. Applied Surface Science, 447, 479-488.
4. Yeom, Y.H., Li, M., Sachtler, W.M.H., Weitz, E., 2006. A Study of the Mechanism for NO<sub>x</sub> Reduction with Ethanol on  $\gamma$ -alumina Supported Silver. Journal of Catalysis, 238, 100-110.
5. Wang, X., Liu, Y., Ying, Q., Yao, W., Wu, Z., 2018. The Superior Performance of Nb-modified Cu-Ce-Ti Mixed Oxides for the Selective Catalytic Reduction of NO with NH<sub>3</sub> at Low Temperature. Applied Catalysis A, General, 562, 19-27.
6. Zhang, K., Wang, J., Guan, P., Li, N., Gong, Z., Zhao, R., Luo, H., Wu, W., 2020. Low-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR Catalytic Characteristic of Ce-Fe Solid Solutions Based on Rare Earth Concentrate. Materials Research Bulletin, 128, 110871.
7. Yao, W., Gang-gang, L., Shao-qing, Z., Xinyan, Z., Xin, Z., Zheng-ping, H., 2020. Promoting Effect of Ce and Mn Addition on Cu-SSZ-39 Zeolites for NH<sub>3</sub>-SCR Reaction: Activity, Hydrothermal Stability, and Mechanism Study. Chemical Engineering Journal, 393, 124782.
8. Yang, J., Ren, S., Zhang, T., Su, Z., Long, H., Kong, M., Yao, L., 2020. Iron Doped Effects on Active Sites Formation Over Activated Carbon Supported Mn-Ce Oxide Catalysts for Low-temperature SCR of NO. Chemical Engineering Journal, 379, 122398.
9. Youn, J.R., Kim, M.J., Lee, S.J., Ryu, I.S., Yoon, H.C., Jeong, S.K., Lee, K., Jeon, S.G., 2021. The Influence of CNTs Addition on Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Low-temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO. Catalysis Communications, 152, 106282.
10. Wang, H., Ge, Y., Tan, J., Hao, L., Wu, L., Yang, J., Du, Q., Zhang, H., Huang, Y., Chen, Y., Li, X., Peng, Z., 2019. Ash Deposited in Diesel Particular Filter: A Review, Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 41-18, 2184-2193.
11. Zeng, Y., Wu, Z., Guo, L., Wang, Y., Zhang, S., Zhong, Q., 2020. Insight into the Effect of Carrier on N<sub>2</sub>O Formation Over MnO<sub>2</sub>/MO<sub>x</sub>(M=Al, Si and Ti) Catalysts for Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>. Molecular Catalysis, 488, 110916.
12. Liu, J., Guo, R.T., Li, M.Y., Sun, P., Liu, S.M., Pan, W.G., Liu, S.W., Sun, X., 2018. Enhancement of the SO<sub>2</sub> Resistance of Mn/TiO<sub>2</sub> SCR Catalyst by Eu Modification: A Mechanism Study. Fuel, 223, 385-393.
13. Kwon, D.W., Lee, S., Kim, J., Lee, K.Y., Ha, H.Y., 2021. Influence of Support Composition on Enhancing the Performance of Ce-V on TiO<sub>2</sub> Comprised Tungsten-silica for NH<sub>3</sub>-SCR. Catalysis Today, 359, 112-123.
14. Keskin, Z., 2021. Enhancing of Low-Temperature OHC-SCR Activity of Ag/TiO<sub>2</sub> with Addition of MnO<sub>2</sub> Nanoparticles, and Performance Evaluation Using Diesel Engine Exhaust Gases. Environmental Technology & Innovation, 21, 101205.
15. Keskin, Z., Özgür, T., Özarslan, H., Yakaryılmaz, A.C., 2021. Effects of Hydrogen Addition into Liquefied Petroleum Gas Reductant on the Activity of Ag-Ti-Cu/Cordierite Catalyst for Selective Catalytic Reduction System. International Journal of Hydrogen Energy, 46, 7634-7641.