

## OTOMOTİV EGZOZ UYGULAMALARI İÇİN KATALİTİK DÖNÜŞTÜRÜCÜ OLARAK NANO-KATALİZÖR ÜRETİMİ

Canan KARAKAYA  
Kocaeli University

E.Emel ÖZER  
Kocaeli University

Nesrin MACHIN  
Kocaeli University  
[nesrin@kou.edu.tr](mailto:nesrin@kou.edu.tr)

### Özet

*Bu çal, ma, halen devam etmekte olan 106M232 Kodlu -Alevde Malzeme Sentezi Yöntemiyle Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Yanma Uygulamalar, için Performans Testleri ad, alt,ndaki TÜB TAK projesinin bir özetidir.*

*Çal, mada amaçlanan, perovskite tipi kar, ,k metal oksitlerin alev ortam,nda senteziyle nano büyüklükte malzeme elde etmek ve elde edilen malzemenin üç yollu katalizör olarak kullan,m,n,n ara t,r,lmas,d,r. Deneysel çal, malara ilk olarak La, Ce, Co, Ag ve Sr içerikli bile imlerle ba lanacakt,r. Bu malzemeler yapt, ,m,z bir önceki çal, mada en aktif olan katalizörlerdir.*

*Alev ortam,nda sentezlenen katalizörlerin aktiflikleri hem metan yanmas,nda hem de egzoz gaz simülasyon de erleri olan N<sub>2</sub> ile seyreltilmi %0.5 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, %0.4 NO, %1.5 CO ve %14 CO<sub>2</sub> gaz kar, ,m,nda test edilecektir. Böylece katalitik dönü türücü olarak dü ünülen perovskite tipi katalizörlerin otomobil egzoz gaz kontrolünde ve metan yanmas,nda aktifli i ara t,r,lm, olacakt,r.*

**Anahtar Kelimeler:** katalitik yanma, üç yollu katalizör, perovskite, araç emisyon kontrol

### 4. Giriş

Gelişmiş ülkelerde taşıt araçlarının artışı CO, HC, NO<sub>x</sub> gibi kirleticilerin de hızla çoğalmasına sebep olmaktadır. Bu kirleticilerin çevre ve insan sağlığını tehdit eder boyuta ulaşması, araştırmaları otomobillerden yayılan emisyonların kontrolü üzerine yoğunlaştırmıştır. Otomobil emisyon kontrolü için geliştirilmiş pek çok yöntem olmasına karşın, katalitik dönüştürücüler CO, HC ve NO<sub>x</sub> emisyonlarının indirgenmesinde kullanılan en iyi yöntemlerden biridir[1]. Bu üç kirleticinin kontrolü için araştırılan katalizörler üç yollu katalizörler olarak bilinir. Üç yollu katalizör teknolojisinin monolit reaktörler ile kombinasyonu otomobil egzoz gazlarının saflaştırılmasında halen geniş ölçüde kullanılan bir yöntemdir[2].

Soy metal bazlı katalizörler, içten yanmalı motorların egzoz gazlarının kontrolünde kullanılan katalizörlerin ana bileşimidir. Bu malzemeler düşük sıcaklıklarda aktif olmaları ve diğer katalizörlere nazaran daha yüksek boşluk hızı sağlamalarından dolayı, aktif faz olarak tercih edilirler. Fakat soy metallerin pahalı oluşu, zehirlenmeye karşı duyarlı ve bazı durumlarda düşük termal dayanıklılık göstermeleri yeni katalizörlerin geliştirilmesini zorunlu kılmıştır[3].

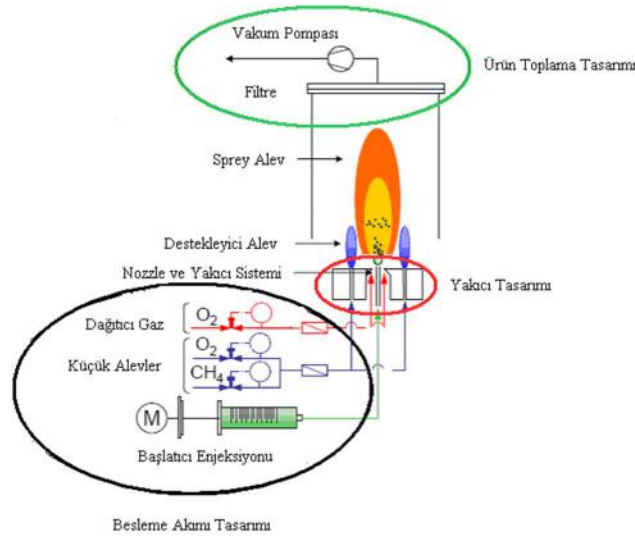
Perovskite tipi katalizörler, termal dayanıklılıklarının yüksek oluşu, Pb/S zehirlenmesine karşı dirençli ve soy metallere nazaran daha ucuz olmaları petrokimyasal reaksiyonlarda, otomobil egzoz gaz kontrolünde ve doğal gazın tam yanmasında geniş ölçüde kullanılan ve araştırılan katalizörlerdir[4]. Genel yapıları ABO<sub>3±δ</sub> olan bu katalizörlerin A ve B pozisyonunda başka iyonlarla yaptıkları yer değiştirme katalizör aktifliğini ve karakterizasyonunu iyileştirebilmektedir. Literatür, bize özellikle A pozisyonunda La'nın Ce, Ag, Sr ile yaptığı yer değiştirme ve B pozisyonunda Co, Ni, Cr ve Mn gibi metallerin varlığının CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ve CH<sub>4</sub> yanmasında aktif olduklarını göstermektedir[5, 6, 7].

Katalizörlerin aktiflikleri ve dayanıklılıklarında hazırlama yöntemi büyük önem taşır. Sol gel sitrat metodu bilinen ve en sık uygulanan yöntem olmasına karşın katalizör yüzey alanları max. 50 m<sup>2</sup>/g kadar çıkabilmiştir ve kalsinasyon sıcaklığının düşük olması sebebiyle katalizörlerin sinterleşmesi söz konusu olmaktadır. Tüm bu dezavantajlar alevde malzeme sentezi tekniği ile çözülebilmektedir. Bu yöntem, hem çok yüksek sıcaklıklarda malzeme sentezlemeye, hem de yüksek yüzey alan eldesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda malzeme sentezi termal dayanıklılığı ve katalizör yapısını iyileştirmektedir. Bu amaçla çalışmamızda hazırlanacak katalizörler alev proliz yöntemi ile sentezlenecektir.

### 2. Deneysel

Deneysel çalışma, katalizörlerin hazırlanması, metan yanmasında ve egzoz gazlarında aktiflik testleri ve katalizörlerin fiziksel karakterizasyon analizlerini içermektedir.

Katalizör hazırlama aşaması alevde malzeme sentezi yöntemi ile yapılacaktır. Bu metodun kapsadığı yöntemlerden bizim için en uygun olanı hem perovskite tipi katalizörlerin hazırlanmasında daha etkin olması, hem de elde edilen katalizörlerin yüzey alanlarının ve aktifliklerinin daha yüksek olmasından dolayı proliz yöntemi olarak seçilmiştir. Proses tasarımı Şekil 1’de gösterilmektedir.



Şekil 1. Alev Proliz Yöntemi Proses Şeması[8]

Perovskite yapısını oluşturacak başlatıcı tuzlar asetatlı yapıdadır ve çözgen olarak propiyonik asit kullanılacaktır. Önceki çalışmalarımızda ıslak yöntem olarak adlandırılan sol-gel sitrat yöntemiyle hazırlanmış katalizörlerden en aktif olan  $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.5}\text{Co}_{1.4}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{CoO}_3$ ,  $\text{La}_{0.7}\text{Ag}_{0.3}\text{MnO}_3$  ve  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$  katalizörleri alev proliz yöntemiyle ilk olarak hazırlanacak bileşimlerdir.

Alev proliz yöntemi genel hatlarıyla üç aşamadan oluşmaktadır:

1. Çözelti ve gazların beslendiği besleme ünitesi,
2. Yakıcı ünitesi,
3. Toplama Ünitesi

Yakıcı ünitesi, kapiler tüpten oluşan bir nozle sistemi ve nozle’i çevreleyen son bir tüp olarak tasarlanmış ve imalat aşamasına geçilmiştir. Başlatıcı tuzların propiyonik asit ile hazırlanan çözeltileri bir şırınga pompa yardımıyla nozle sisteminin merkezine gönderilecektir. Hem dağıtıcı hem de oksidan görevi üstlenen oksijen gazı nozle’in ikinci tüpünden, nozle’i çevreleyen son halkadan ise küçük alevciklerin oluşmasını sağlayan metan/oksijen gaz karışımı gönderilecektir. Besleme akımından yakıcı ünitesine gönderilen çözelti ve gazların akış hızları 0 ile 5 l/dk arasında değişmekte ve alev oluşumuna göre yakıt oranları değiştirilebilmektedir. Sistemde kullanılacak akış ölçer ve kontrol ünitesi BRONKHORST marka ve F-201CV model cihazlardır.

Alevde elde edilen parçacıkların toplanması için yakıcının 40-45 cm yukarısına Whatman marka GF/A model filtre yerleştirilecek ve pompa yardımıyla elde edilen tozların filtreye tutunması sağlanacaktır. Filtre sıcaklığının  $200^\circ\text{C}$ ’yi geçmemesi sağlanarak tutunan partiküllerin sinterleşmesi önlenecektir.

Katalizörlerin aktiflik testleri hem metan yanmasında hem de  $\%0.5 \text{ C}_3\text{H}_8$ ,  $\%0.4 \text{ NO}$ ,  $\%1.5 \text{ CO}$  ve  $\%14 \text{ CO}_2$ ’in  $\text{N}_2$  ile seyreltilmiş gaz karışımında yapılacaktır. Böylece katalizörlerin otomotiv egzoz gazlarında ve metan yanmasında etkinliği araştırılmış olacaktır. Bu iki sistem için katalizörlerin aktiflik testleri 0.6 cm dış çapında kuvars reaktörde gerçekleştirilecektir. 0,2 gam katalizöre aynı miktarda ve büyüklükte kuvars tozu eklenecek ve metan yanmasında  $\text{GHSV } 60,000\text{h}^{-1}$  olarak, egzoz gazı yanmasında ise  $30,000\text{h}^{-1}$  ve  $100,000\text{h}^{-1}$  de sabit kalacak şekilde akış hızları ayarlanacaktır. Metan yanması sonucu oluşan ürünler GC/TCD/FID analizörü ile, egzoz yanma çıkış gazları ise Teledyne model 4020 HC analizörü, 9110EH NOx analizörü ve 7600 kombine gaz analizörü ile kontrol edilecektir.

*Elde edilen nano boyuttaki toz katalizörlerin fiziksel karakterizasyonlar,ndan Kocaeli Üniversitesi bünyesinde BET yüzey alanlar,, SEM/EDS ve XRD analizleri TÜB TAK bünyesinde yapılacaktır.*

### 3. Sonuçlar

Bu alışma 106M232 kodlu ‘Alevde Malzeme Sentezi Yöntemiyle Nano Büyüklükte Malzeme Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Yanma Uygulamaları İçin Performans Testleri’ adı altındaki projeyi kapsamaktadır. Çalışma halen devam etmekte olup, tasarım aşaması bitmiştir. Bu çalışmayla elde edilen katalizörlerin nano büyüklükte ve yüksek yüzey alanına sahip olması beklenmektedir. Ayrıca perovskite katalizörlerin egzoz gazlarındaki azot oksitleri (NOx), yanmamış hidrokarbonları ve CO’i de azalttığı bilindiğinden bu çalışmayla elde edilecek perovskite yapılarının da üç yollu katalizör olarak kullanımında aktif olması beklenmektedir.

#### Kaynaklar

- [1] Labhsetwar N., Biniwale R.B., Kumar R., Rayalu S., Devotta S., Catal. Surveys from Asia, 10 (2006) 55-64
- [2] Holder R., Bollig M., Anderson D.R., Hochmuth J.K., Chem. Engineering Science 61 (2006) 8010 – 8027
- [3] Białobok B., Trawczynski J., Mista W., Zawadzki M., Appl. Catal. B: Environmental 72 (2007) 395–403
- [4] Ran R., Wu X., Weng D., Journal of Alloys and Compounds 414 (2006) 169–174
- [5] Rida K., Benabbas A., Bouremmad F., Pena M.A., Martinez-Arias A., Catal. Communications 7 (2006) 963–968
- [6] Kucharczyk B., Tylus W., Catal. Today 90 (2004) 121-126
- [7] Song K.S., Cui H.X., Kim S.D., Kang S.K., Catal. Today 47 (1999) 155-160
- [8] Camenzind A., Strobel R., Pratsinis E., Particle Technology Laboratory, ETH Zürich, Switzerland, <http://www.ptl.ethz.ch>