

# UYGULAMA KONULARI

## METHODS FOR CONTROL OF AIR POLLUTION CAUSED BY MOTOR VEHICLES

Doç.Dr. Işık ÖNAL  
Kimya Müh. Böl.  
ODTÜ-ANKARA

Massachusetts Institute of Technology (MIT) den 1970 yılında Kimya Mühendisliği dalında lisans ve 1972 yılında Y.Lisans derecelerini alarak Petkim burslusu olarak mezun oldu. Petkim Petrokimya A.Ş. Yarımca tesislerinde mecburi hizmetini tamamladıktan sonra ABD'de Northwestern Üniversitesi'nde 1980 yılında kataliz sahasında doktorasını alarak 6 yılı aşkın bir süre ile UOP Şirketinin araştırma merkezinde yine aynı saha üzerinde araştırma uzmanı olarak çalıştı. 1987'den beri ODTÜ Kimya Mühendisliği'nde öğretim üyesi olarak bulunmaktadır.

Dr. ÖNAL obtained B.S. and M.S. degrees in Chemical Engineering from MIT in 1970 and 1972 respectively as a student with scholarship from Petkim. After having worked at Petkim's petrochemical plants to fulfill his scholarship commitment, he obtained his Ph.D. in the area of catalysis from Northwestern University in 1980. He then worked in the same area at UOP Corporate Research Center as a Research Specialist for more than 6 years. He has been a faculty member at METU Chemical Engineering Department since 1987.

### ÖZET

Kurşun zehirlenmesine kısmen dayanıklı otomotiv katalizör sistemlerinin geliştirilmesi ile ilgili bazı araştırma neticeleri verildi. Motor dinamometre test neticelerinden,  $Pt/\gamma-Al_2O_3/ZrO_2$  ihtiva eden ve monolit (yekpare) yapıda hazırlanan katalizörlerin, standart ve monolit yapıdaki  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  katalizörlerine olan üstünlüğü gösterildi. Bu neticelerin, Türkiye'de motorlu taşıtların yarattığı hava kirliliğine olan ilgisi ve anlamı tartışıldı.

### SUMMARY

Some research results in the development of lead tolerant automotive catalyst systems have been reported. Engine dynamometer tests on monolithic catalysts containing  $Pt/\gamma-Al_2O_3/ZrO_2$  demonstrated these catalysts to be superior to the conventional  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  monolithic catalysts. The implications of these results with respect to the general automotive air pollution control in Turkey have been discussed.

### GEÇMİŞTEKİ GELİŞMELER

Benzin ve fuel oil gibi hidrokarbon ihtiva eden yakıtların yanması neticesinde gaz halinde oluşan atık ürünler, karbon monoksit, hidrokarbonlar ve azot oksitler halinde atmosferi kirleterek ciddi bir sağlık problemi haline gelmişlerdir. Diğer karbon ihtiva eden yakıtları

### HISTORICAL BACKGROUND

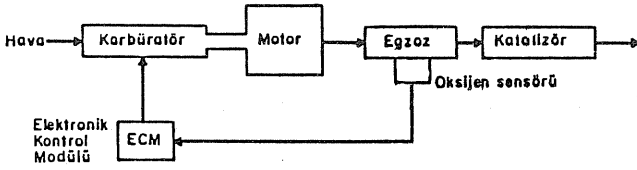
Gaseous waste products resulting from the combustion of hydrocarbonaceous fuels, such as gasoline and fuel oils, comprise carbon monoxide, hydrocarbons and nitrogen oxides, and pose a serious health problem with respect to pollution of the atmosphere. While

yakan, sabit motorlar, endüstriyel fırınlar ve evsel kazanlar gibi kaynaklardan çıkan atık gazların hava kirliliğini yaratmada katkıları herne kadar büyükse de, motorlu araçlardan çıkan ekzoz gazı, hava kirliliğinde rol oynayan en önemli faktörlerden birisidir. Son senelerde, otomobillerin sayısının devamlı artması ile bil-hassa hava kirliliği probleminin net olarak belli olduğu büyük yerleşim merkezlerinde bu konuda ilgi artmış ve hava kirliliğinin kontrolü çok önem kazanmıştır. Karbon monoksit, hidrokarbon ve azot oksit ihtiva eden kirli gazların zararsız gazlara çevrilmesi için şimdiye kadar denenilen çeşitli metodlar arasında içten patlamalı motorun ekzoz hattına yerleştirilen katalizör sistemi, ABD ve Japonya gibi ülkelerin hükümet otoritelerince motorlu taşıt araçları için konulan ve gittikçe sıkılaştırılan standartları karşılayabilmek için en başarılı yöntem olmuştur.

Geçmişte, 1966 yılı öncesi, motorlu taşıtların ekzoz emisyonları hiçbir yerde kontrol edilmiyordu. 1966 yılında Kalifornia Eyaleti ve 1968 yılında ABD Federal Hükümeti, motor modifikasyonları ile karşılanabilen hidrokarbon ve CO kontrolünü öngördü. ABD Federal Temiz Hava Kanununda 1970 yılında yapılan değişiklik CO, hidrokarbon ve  $\text{NO}_x$  (azot oksitlerin karışımı) emisyonlarında on misli bir azaltma zorunluluğu getirdi [1,2]. Bunun neticesinde ABD ve Japonya'da, CO ve hidrokarbon standartlarını karşılayabilmek için 1975 otomobil modellerinde Oksidasyon Katalizör sistemi yer aldı.  $\text{NO}_x$  standartları, ekzoz gazının yeniden motora gönderilmesinin sağlanması (ECR) gibi modifikasyonlarla karşılanabildi. Yukarıda adı geçen ABD kanunu 1977 yılında tekrar değişikliğe uğraması neticesinde, 1981 ve ötesinde karşılanması gereken sıkı hidrokarbon, CO ve  $\text{NO}_x$  standartları konuldu ve bu standartların sağlanabilmesi, hidrokarbon, CO ve  $\text{NO}_x$  emisyonlarını aynı anda azaltabilen Üç Yollu Katalizör adı verilen yeni bir sistemin ortaya çıkması ile mümkün olabildi. Ancak bu katalizör sisteminin gereği gibi çalışabilmesi için de Hava/Yakıt oranının teorik oranda (stoikiometrik) ayarlanabilmesi icap etti. Bu durum da, oldukça karışık teknolojiyi ihtiva eden taşıt-katalizör kontrol sistemlerinin 1981'den itibaren ABD ve Japonya'da yeni otomobillere konulmasına yol açtı. Şekil 1 ve 2'de kapalı devre Üç Yollu Katalizör ve kontrol sistemi şema halinde gösterilmiştir [3]. Böylece 1981 standartlarının karşılanabilmesi, kontrol yapılmayan 1960 (ABD) seviyelerine mukayese ile, hidrokarbon ve CO emisyonlarında % 96,  $\text{NO}_x$  emisyonunda ise % 76 bir azalma sağlamıştır.

exhaust gases from other carbonaceous fuel-burning sources, such as stationary engines, industrial furnaces, residential boilers, etc., contribute substantially to air pollution, the exhaust gases from automotive engines are a principal source of pollution. In recent years, with the ever growing number of automobiles, the discharge of pollutants therefrom has been of increasing concern, particularly in urban areas where the problem is more acute, and the control thereof has become quite important. Of the various methods which have been proposed for converting carbon monoxide, hydrocarbon and nitrogen oxide pollutants to innocuous products, the incorporation of a catalytic converter in the exhaust system of an internal combustion engine holds the most promise of meeting the increasingly rigid standards established for automotive vehicles by the responsible governmental authorities in such countries as U.S.A. and Japan.

Historically, prior to 1966, exhaust pipe emissions of vehicles were uncontrolled. California in 1966, and the U.S. Federal Government in 1968, required control of hydrocarbons and CO which was achieved by engine modifications only. The 1970 amendment to the U.S. Federal Clean Air Act required a further ten fold decrease in emissions of CO, hydrocarbons, and  $\text{NO}_x$  [1,2]. This then led to the requirement of oxidation type catalytic converters in 1975 car models in the U.S. and Japan to meet the emission standards for CO and hydrocarbons.  $\text{NO}_x$  standards was still met by modifications such as exhaust gas recirculation (ECR) techniques. The 1977 amendment of the Clean Air Act in the U.S. (specification of tight hydrocarbon, CO, and  $\text{NO}_x$  standards for 1981 and beyond) required simultaneous control of hydrocarbon, CO and  $\text{NO}_x$  emission by means of a new converter system called three-way catalytic converters. These converters require control of the Air/Fuel ratio near the stoichiometric point for optimum catalyst performance; therefore, elaborate vehicle-catalytic converter control systems have been installed in new car models (starting in 1981) in U.S.A. and Japan. A functional schematic of a closed-loop 3-Way converter system [3] is shown in Figures 1 and 2. These 1981 standards represent a reduction of 96 % for hydrocarbons and CO and 76 % for  $\text{NO}_x$  from the uncontrolled 1960 levels in USA.



Şekil 1 Kapalı devre egzoz ve katalizör sistemi

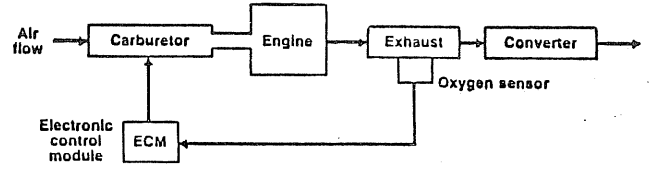
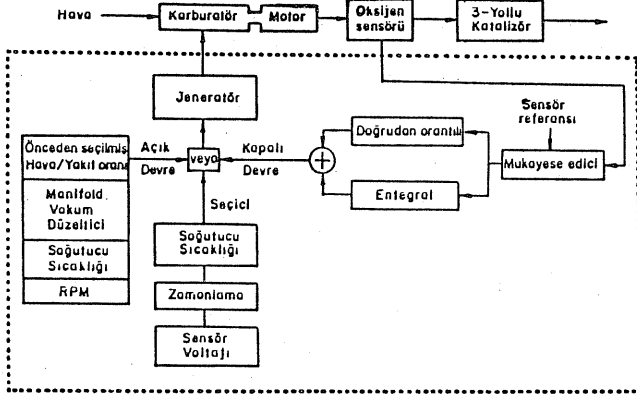


Figure 1 Closed-Loop Converter System Block Diagram



Şekil 2 Elektronik kontrol modülünü (ECM) içeren kapalı devre üç yollu katalizör sistemi (Noktalı çizginin ihtiva ettiği blok elektronik kontrol modülünü göstermektedir)

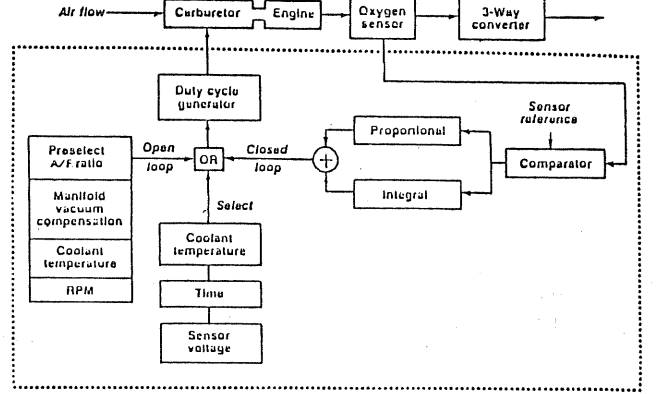


Figure 2 Closed-Loop 3-Way Catalytic Converter System Including Electronic Gain Control Module (ECM) Dotted Lined Block Indicates ECM Components

Avrupa'da ise, otomobil egzoz gazları ile ilgili standartların çıkarılması, Avrupa Ekonomi Topluluğu (AET) ülkelerinin hepsinin kabul edebileceği kanunların çıkarılamaması sebebi ile, çok daha yavaş gelişmiş bulunmaktadır. 1985'den önce Avrupa'da otomobillere katalizör konulması gerekmiyordu. 1985'de Avrupa Topluluğunda (AT) geçirilen kanunlar, benzindeki kurşun seviyesinin zamanla 1994'e kadar devamlı düşürülmesini ve oksidasyon katalizörlerinin böylece verimli olarak kullanabilmesini sağlamayı öngörmüş bulunmaktadır. Halen mevcut  $\text{NO}_x$  emisyon standartları, üç yollu katalizörlerin Avrupa'da kullanılmasını gerektirmektedir.

## OKSİDASYON KATALİZÖRLERİNDE KATALİZÖR ÖMRÜ İLE İLGİLİ PROBLEMLER

Egzoz gazı oksidasyon katalizörleri, katalizörün kirli gazları temizlemesi kabiliyetini azaltan ve **katalizör zehiri** adı verilen kimyasal element veya bileşiklerle pislenme durumundadır. Misal olarak, benzine, motorda **vurgu** olayını önleyen maddeler katmak oldukça yaygın bir metottür. Bu maddeler, otomotiv egzoz gazında bulunan hidrokarbon ve CO gazlarının zararsız  $\text{CO}_2$  ve su buharına çevrilmesini sağlayan oksidasyon katalizörlerini zehirlerler. Bu maddelere tipik bir örnek olarak kurşun alkil bileşikleri vardır. Vurguyu önleyen kurşun alkil bileşikleri motor çıkışında egzoz gazı ile birlikte kurşun bileşikleri olarak çıkarlar. Egzoz gazı,

The situation in Europe with regard to stricter regulations for automotive exhaust gases has developed much more slowly, primarily due to a lack of legal action to be agreed by all EEC countries [3]. There were no catalytic converter requirements before 1985 and EC legislation passed in 1985 required lowering of Pb levels in fuel gradually until 1994 to enable efficient use of oxidation catalysts only. Present standards on  $\text{NO}_x$  emissions do not yet require three-way catalysts in Europe.

## DEACTIVATION PROBLEMS WITH OXIDATION CATALYSTS

Exhaust gas oxidation catalysts are subject to contamination by contact with poisoning constituents which act to decrease the catalyst's ability to convert 'noxious components. For example, it has become common practice to add to automotive gasolines certain anti-knock compounds. These compounds often act as catalyst poisons for automotive exhaust oxidation catalysts employed for the conversion of hydrocarbons and CO in automotive exhaust gases. Typical of the antiknock which pose the greatest potential for poisoning exhaust catalysts are alkyl lead compounds. Lead compounds which are the combustion products of alkyl lead antiknock component exit the engine with the exhaust gas. When this gas is contacted with the exhaust gas

katalizör ile karşılaşınca, katalizörün aktif merkezlerine kurşun yerleşir ve bu da katalizörün aktivitesini yitirmesine sebep olur. Kurşun bileşikler i ihtiva eden ekzoz gazının katalizörün üstünden uzun bir müddet geçmesi halinde, katalizörün ömrü dolar ve istenen temizleme fonksiyonunu yapamaz hale gelir.

Ekzoz gazı katalizörünün bu zehirlenme olayı ile ilgili olarak iki değişik çözüm bulunmaktadır. Bu çözümlerden birincisi, ekzozdan, katalizör ile karşılaşmadan önce zehirleri yok etmektir. Böylece, kurşun bileşiklerinin havada yarattığı sağlık problemleri de kendiliğinden kaldırılmış olur. Bu çözüm, ABD ve Japonya'da benzinden, **vurgu kaldırıcı** kurşun alkil bileşiklerinin elimine edilmesi şeklinde uygulanmıştır. Fakat, maalesef bu çözüm, neticede **katalitik reforming** denilen pahalı ve karışık rafineri proseslerinin gerektirdiği yatırımlar nedeniyle benzinin fiyatının bu ülkelerde artmasına sebep olmuştur. Avrupa'da bu durum kuzey komşularına oranla daha fakir olan Fransa, İtalya, İspanya ve Yunanistan gibi Güney Avrupa ülkeleri tarafından Avrupa Ekonomi Topluluğu (AET) toplantılarında bir kaygı ve itiraz noktası olmuştur. Aynı husus Türkiye için de geçerlidir. İkinci çözüm ise, en azından, bir kaç senelik **geçiş periyodu** olarak kurşuna toleransı olan katalizör sistemlerini geliştirmek ve uygulamaya koymak şeklindedir. Hernekadar kurşundan hiç etkilenmeyecek bir katalizör henüz keşfedilmemişse de, belli bir miktar ömrü olan kurşuna toleranslı bir katalizör sistemi, hava kirliliği problemi ile daha yeni olarak uğraşmaya başlamış ülkelerde, en azından belli bir zaman için, bir çözüm olarak düşünülebilir. Bu yazının geri kalan bölümünde, yazarın bu konuda ABD'de [5] ve Avrupa'da [6] patentlenmiş olan bazı araştırma çalışmaları yer almaktadır.

## DENEYSEL YÖNTEM

### KATALİZÖR SPESİFİKASYONLARI

Standart bir oksidasyon katalizör sistemi, tipik olarak  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gibi bir refrakter inorganik oksit üzerine çöktürülmüş ya hep Pt veya Pt/Pd karışımından teşekkül eder. Bu refrakter oksit maddesi iki değişik şekilde, ya küresel pelletler halinde veya içinde ince kanalların bulunduğu yekpare (monolit) bir yapıya film halinde depozit edilmiş olarak kullanılır. Her nekadar monolit yapı şekli, aşınım, basınç düşmesi ve kapladığı hacim açısından tercih edilmekte ise de, pellet halindeki katalizörler de, bilhassa General Motor Firması imali otomobillerde geniş bir tatbikat alanı bulmuştur. Pelletlerin bir diğer avantajı da, kurşunlu benzin kullanıldığı zaman zehirlenme ve gaz geçişinin tıkanması neticesinde katalizörün ömrü tükendiğinde belli periyotlarda katalizörü değiştirebilme imkanının olmasıdır.

catalyst, lead is deposited on the catalytically active sites of the catalyst, thereby causing deactivation. After long exposure to exhaust gases containing lead compounds the exhaust gas catalyst becomes substantially inactive and incapable of performing its intended functions.

Two alternative solutions exist for coping with this poisoning of exhaust gas catalyst. The first alternative is to eliminate the poisons from the exhaust prior to contact with the catalyst. This also solves some of the health problems associated with exposure to lead compounds. It has been achieved by eliminating alkyl lead compounds as anti-knock components of gasoline in USA and Japan. Unfortunately, the elimination of lead-based anti-knock compounds has resulted in an overall increase in the cost of gasoline in these countries due to investment in expensive and elaborate refining processes typically called catalytic reforming. In Europe, this is a concern and an objection mostly raised by the poorer Southern European countries such as France, Italy, Spain and Greece during EEC negotiations. This situation would be similar in Turkey as well. The second alternative solution at least for the interim period of some years would be to develop and use a lead-tolerant oxidation catalyst. Even though a completely lead-resistant catalyst has not been discovered yet, a lead-tolerant catalyst with some durability would prove to be useful in solving the exhaust gas pollution problems at least for some period of time in countries where the air pollution problem has just started to be tackled. For the remainder of this article, some research results with regard to this subject are presented based on the author's own research work which has been patented in USA [5] and Europe [6].

## EXPERIMENTAL

### Catalyst Descriptions

A conventional oxidation catalyst is typically an all Pt or a Pt-Pd formulation supported on a refractory inorganic oxide such as  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . This refractory oxide support can be used in two different types of configurations, namely either in particulate form as pellets or in monolithic structures. Although a monolithic structure is preferred due to its advantages in attrition, pressure drop and space requirements, pellets are also extensively used by automobile companies such as General Motors. Pellets provide an advantage particularly if periodic replacement of the catalyst is desired due to plugging or poisoning phenomena which occur when leaded fuel is used. A conventional catalyst prepared on a monolithic structure

Katalizör değerlendirme testlerinde, referans katalizör olarak kordierit maddesinden imal edilmiş monolit yapı üzerine hazırlanmış standart bir katalizör kullanıldı. Kurşuna karşı toleranslı bulunan iki yeni tip katalizör aynı şekilde kordieritten imal edilmiş monolit yapı üzerine hazırlandı. Bu iki tipten ilki  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  üzerine çöktürülmüş ve oksidasyon katalizörü olarak seçilen platin metalinden ibaret olup, ikinci tipin hazırlanışında ise, yukarıda bahsi geçen standart  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  katalizörün üzerinde kurşuna karşı koruyucu bir tabaka olarak  $ZrO_2$  veya  $\gamma-Al_2O_3$  kullanıldı. Referans katalizörün ve şimdi bahsi geçen üç yeni katalizörün bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

## KATALİZÖR TEST METODLARI

Yukarıda bahsi geçen 4 katalizör bir motor dinamometre testinde oksidasyon aktivitesi açısından değerlendirildiler. Bu test, iki değişik motor çalışma rejiminde, okside edilebilir bileşiklerin yüzde dönüşümünü katalizör performansı olarak ölçen bir test olup, bu iki ayrı motor çalışma rejimleri, içten patlamalı motorlar için **ivmelenme** ve **seyir** olarak isimlendirilebilir. Tablo 2 ve 3'de test şartları ve yakıt özellikleri verilmiştir.

Yukarıda bahsi geçen oksidasyon testi yapılmadan önce, katalizörler, yüksek kurşunlu benzin ortamında oksidasyon katalizörlerinin bir otomobilde kullanımını simüle eden hızlandırıcı bir **yaşlanma** sürecine 300 saat tabi tutuldular. Bu yaşlanma süreci, rölanti, seyir ve yüksek seyir olmak üzere üç ayrı devreden ibaret olup Tablo 4'de bu süreçte uygulanan şartlar gösterilmiştir.

## SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Yukarıda tarif edilen 300 saatlik yaşlanma sürecinden geçtikten sonra hidrokarbon ve karbon monoksit oksidasyon dönüşümleri ivmelenme ve seyir şartlarında ölçüldü. **HC İ** ve **HC S** hidrokarbon dönüşümünü ivmelenme ve seyir şartlarında; aynı şekilde **CO İ** ve **CO S**'de karbon monoksit dönüşümünü aynı şartlarda göstermektedir. Test neticeleri Tablo 5'de verilmiştir.

B ve D katalizörleri, hemen hemen bütün test şartlarında, kurşun ihtiva eden benzinle yaşlanma sürecini geçirdikten sonra,  $100\% \gamma-Al_2O_3$  dan ibaret olan standart katalizör A'ya göre, üstünlük göstermektedir. Bu neticelere göre,  $ZrO_2$  maddesinin katalizöre nasıl katıldığı değil, sadece katalizör kompozisyonundaki varlığı bile katalizöre kurşuna dayanıklılık özelliği getirmektedir. Burada not etmemiz gereken bir husus, taze (yaşlanmamış) katalizörlerde gene

which was composed of cordierite was used as a reference catalyst during catalyst evaluation tests. Two types of new catalysts which were found to be lead-tolerant in evaluation tests were also prepared on monolithic cordierite structures. The first type comprised a  $ZrO_2/\gamma-Al_2O_3$  support material and an oxidation catalytic metal component selected as platinum metal. The second type consisted of a protective overcoat material made of either  $ZrO_2$  or  $\gamma-Al_2O_3$  deposited on the conventional  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  monolithic catalyst described earlier. The properties of both the reference catalyst and the three new catalysts are given in Table 1.

## CATALYST EVALUATION PROCEDURES

The four catalysts were tested for oxidation activity in an engine dynamometer test. This test consisted of a measure of the sustained performance (the percent conversion of oxidizable compounds in the exhaust gas) at two different operating regimes. These operating regimes simulate an acceleration condition and a cruise condition for an internal combustion engine. Table 2 and 3 set out the test conditions and the fuel specifications for the dynamometer test.

Prior to carrying of the above-described oxidation test the catalysts were aged for 300 hours in an accelerated aging cycle designed to simulate vehicle aging of oxidation catalysts in a high lead content environment. The aging cycle consists of idle, cruise, and high cruise modes of operation. Table 4 elucidates the conditions employed in the aging sequence. Aging fuel specifications are similar to those given in Table 3.

## RESULTS AND DISCUSSION

The hydrocarbon and carbon monoxide oxidation conversions were measured after the above-described 300 hours aging cycle. The conversions were measured at acceleration and cruise conditions. **HC A** and **HC C** denote conversion of hydrocarbons at acceleration and cruise conditions, respectively. **CO A** and **CO C** denote conversion of CO at acceleration and cruise conditions, respectively. The results obtained are indicated in Table 5.

The tabulated data clearly show that catalysts B and D afford superior conversions after **lead aging** over the conventional  $\gamma-Al_2O_3$  washcoat catalyst in virtually all modes of operations. From these results, one can conclude that the presence of  $ZrO_2$  and not necessarily

olarak hidrokarbon dönüşümünün % 90'larda ve CO dönüşümünün de % 99+ olduğudur. Genel olarak kurşun katalizör hidrokarbon dönüşümünü, CO dönüşümüne oranla daha çok etkiler. Bu sebeple, hidrokarbon dönüşümü, bir katalizörün performansının izlenmesinde kritik bir değişkendir. Katalizör aktivitelerinin ayırımında ivmelendirme test şartının da en hassas bir çalışma şartı olduğu bilinmektedir. Bunun böyle olduğunu gösteren bir kaç tane katalitik açıdan sebep sayılabilir. Bir kere, testin bu bölümünde yüksek miktarda katalizörden geçen hidrokarbon ve CO akımı mevcuttur. CO konsantrasyonu on misli ve hidrokarbon konsantrasyonu % 25 daha fazladır. Literatürde verilen bilgiye göre [7,8], hidrokarbon reaksiyonları hidrokarbon konsantrasyonu ile kesirli veya negatif kuvvette orantılı olup, bunun neticesinde daha yüksek HC konsantrasyonlarında dönüşümlerin düşük olması normaldir. İkinci bir sebep olarak da **sert** (doymuş) hidrokarbon konsantrasyonunun **ivmelendirme** test bölümünde daha fazla oluşunu sayabiliriz. Reaksiyona girmesi daha zor olan bu doymuş hidrokarbonların fazla oluşu da dönüşümü otomatik olarak düşürür.

ZrO<sub>2</sub> ihtiva eden katalizörün (bilhassa katalizör B'nin) bu üstün özelliği, katalizör karakterizasyonu ve katalizörde cereyan eden kimyasal reaksiyonlar açısından bilimsel olarak incelemeye tabi tutulmuş olup, bu araştırmanın neticeleri başka bir yayında sunulacaktır.

Bu araştırmaların bir özeti yapılacak olursa, yakıttaki kükürtün içten patlamalı motordan çıkan ekzozda SO<sub>2</sub>'ye çevrildiği ve bu SO<sub>2</sub> gazının da katalizördeki oksidasyon mekanizmasını sağlayan Pt tarafından SO<sub>3</sub>'e dönüştüğü söylenebilir. Bunun neticesi olarak da oksidasyon olayının cereyan ettiği mikroskopik kataliz merkezlerinde PbSO<sub>4</sub> oluşur. PbSO<sub>4</sub>'in oksidasyon reaksiyonlarını kimyasal olarak önleyici bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır. Katalizör destek maddesi olarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanıldığı zaman, ekzoz gazı sıcaklıklarında termodinamik olarak Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> oluşumu imkan dahiline girer ve bu da yukarıda bahsi geçen, oksidasyon katalizi açısından olumlu olan PbSO<sub>4</sub> oluşumunu engeller. Halbuki, Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>'in ise, ekzoz gazı sıcaklığında termodinamik açıdan oluşumu imkansızdır ve bu da PbSO<sub>4</sub>'in oluşumunda gerekli kükürtün serbest kalmasına yol açar. SO<sub>2</sub>'in faydalı etkileri başka araştırmalarda da görülmüş olup, bu araştırmaların neticeleri de yukarıda anlatılan buluşları destekler mahiyettedir [9].

the manner in which it is disposed upon the cordierite monolith promotes the lead-tolerant effect.

It should be noted that fresh (unaged) catalyst conversions are usually in the range of 90's for HC conversion and 99 + % for CO conversion. Generally lead deactivates catalyst hydrocarbon steady-state activities to a much greater extent than CO activities. Therefore, in monitoring the performance of a particular catalyst, loss of HC conversion with aging time is a critical variable to consider. It is also known that the acceleration test mode is the most sensitive mode for differentiating catalyst activities. There are several possible catalytic reasons why the acceleration mode is so demanding on the HC conversion of the catalyst. First, there are high HC and CO mass throughputs. The CO concentration is ten times higher and the HC concentration is 25 % higher for the acceleration mode. It has been reported that the HC reactions are fractional or negative order with respect to HC concentration [7,8]. By definition, this would result in lower conversions at higher hydrocarbon concentrations. Secondly, there are more **hard** (saturated) hydrocarbons in the **acceleration** mode exhaust compared to the **cruise** mode. The shift to higher levels of harder to react saturated hydrocarbons would reduce conversions even lower.

The superior performance of ZrO<sub>2</sub> containing catalyst, especially catalyst B, has been scientifically investigated in terms of catalyst characterization and possible chemical reactions occurring. The results of this investigation will be reported in another publication. As a summary of these investigations, it is believed that the sulfur in the fuel is converted to SO<sub>2</sub> in the internal combustion engine exhaust, which SO<sub>2</sub> is in turn oxidized to SO<sub>3</sub> by the oxidation component Pt in the catalyst. Subsequently, PbSO<sub>4</sub> is formed at the oxidation component catalytic site; PbSO<sub>4</sub> being less deleterious to the oxidation component catalytic function. When aluminum is present in the catalyst support, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> preferentially forms at exhaust gas temperatures thereby inhibiting the formation of the desirable PbSO<sub>4</sub> species. Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, on the other hand, does not form at exhaust gas temperatures, thus freeing the sulfur to form the innocuous PbSO<sub>4</sub> species. The beneficial effect of SO<sub>2</sub> has been observed in connection with other investigations [9] and the results support the findings discussed above.

## SONUÇLAR

Yukarıda detaylı olarak verilen katalizör araştırma neticelerinden görüldüğü gibi  $ZrO_2$  ihtiva eden kurşuna toleranslı oksidasyon katalizörlerinin motor testlerinde sadece  $\gamma-Al_2O_3$  ihtiva eden standart katalizöre mukayese ile dayanıklılık süreci daha fazladır. Her nekad bu katalizörler, sadece monolit yapıda incelenmişse de, bunların pellet olarak kullanılabilmesi de doğaldır. Böylece, katalizörün ömrü tükendikten sonra kolay ve ucuz olarak değiştirilebilmesi de mümkün olur. Dolayısı ile, kurşunsuz benzinin bol olarak imal edilmediği ülkelerde, ABD ve Japonya'da olduğu gibi bir katalizörden istenen 80000 km'ye dayanıklılık şartına da uyulması gerekmemiş olacaktır. Oksidasyon katalizörlerinin başka bir avantajı da, üç yollu katalizörler için icabeden motor ve ekzoz sistemlerindeki yüksek teknoloji değişikliklerine ihtiyaç olmayışıdır. Böylece, gelecekte daha iyi bir ekzoz kirliliği kontrol teknolojisini geliştirebilmeleri için hem otomotiv, hem de rafineri endüstrilerine zaman verilmesi olacaktır. Burada not edilmesi gereken bir diğer husus da, gerek pellet gerekse monolit olarak oksidasyon katalizör sistemlerinin Türkiye'de imal edilmesinin güç bir iş olmayacağıdır.

## KAYNAKLAR

1. Kummer, J.T., "Catalysts for Automobile Emission Control", Prog. Energy Combust. Sci., 6, 177-199, 1980.
2. Lester, G.R., "The Development of Automotive Exhaust Catalysts", Heterogeneous Catalysis-Selected American Histories, ACS Symposium Series 222, 1983.
3. Hegedus, L.L., J.J. Gumbleton CHEMTECH, 10, 630-642, 1980.
4. Koberstein, E., Engler, B.H. and Völker, H., "Catalytic Automotive Exhaust Purification-The European Situation 1985", SAE Paper No. 852094, 1985.
5. Önal, I., "Lead-Tolerant Catalyst System for Treating Exhaust Gas Containing Lead Compounds", U.S. Patent No. 4.572, 904, 1986.
6. Önal, I., "Catalyst and Method for Treating Exhaust Gases", European Patent Office Publication No. 0-139-240 A2, 1985.
7. Otto, K. and Montruell, C.N., "Environmental Science and Technology", Platinum Metals Review, 10 (2), 154, 1976.

## CONCLUSIONS

The catalyst research reported above demonstrates that lead-tolerant oxidation catalysts containing  $ZrO_2$  in the support material have engine durability superior to the conventional catalyst containing  $\gamma-Al_2O_3$  only. Although these catalysts have been investigated in monolithic form only, it is reasonable to expect that they can be used as pellets as well. This would provide easy and inexpensive replacement after catalyst deactivation occurs. It can therefore be possible not to have to conform to the 80000 km catalyst durability requirement as in USA and Japan for countries where unleaded fuel is not in abundant supply. Oxidation catalysts have the added advantage of not requiring elaborate engine and exhaust system modifications as for the case of 3-way catalytic converters. This would then give time for technology development both for automotive and refining industries for better exhaust pollution control in the future. It should also be noted here that it would not be difficult to manufacture oxidation catalysts either as pellets or monoliths in countries such as Turkey.

## REFERENCES

1. Kummer, J.T., "Catalysts for Automobile Emission Control", Prog. Energy Combust. Sci., 6, 177-199, 1980.
2. Lester, G.R., "The Development of Automotive Exhaust Catalysts", Heterogeneous Catalysis-Selected American Histories, ACS Symposium Series 222, 1983.
3. Hegedus, L.L., J.J. Gumbleton CHEMTECH, 10, 630-642, 1980.
4. Koberstein, E., Engler, B.H. and Völker, H., "Catalytic Automotive Exhaust Purification-The European Situation 1985", SAE Paper No. 852094, 1985.
5. Önal, I., "Lead-Tolerant Catalyst System for Treating Exhaust Gas Containing Lead Compounds", U.S., Patent No. 4.572, 904, 1986.
6. Önal, I., "Catalyst and Method for Treating Exhaust Gases", European Patent Office Publication No. 0-139-240 A2, 1985.
7. Otto, K. and Montruell, C.N., "Environmental Science and Technology", Platinum Metals Review, 10 (2), 154, 1976.

8. Koberstein, E., "Catalysis to Meet Future European Emission Standards", Ceramic Engineering Scientific Process, Series 2, Issue 5-6, p.385, 1981.

9. Sachtler, J.W.A., Önal, I., Marinangeli, R.E., "Reactivation of Lead-Poisoned Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Sulfur Dioxide", Studies in Surface Science and Catalysis, 30, 1987.

8. Koberstein, E., "Catalysis to Meet Future European Emission Standards", Ceramic Engineering Scientific Process, Series 2, Issue 5-6, p.385, 1981.

9. Sachtler, J.W.A., Önal, I., Marinangeli, R.E., "Reactivation of Lead-Poisoned Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by Sulfur Dioxide", Studies in Surface Science and Catalysis, 30, 1987.

Table 1 Catalyst Properties

Monolithic Substrate: Cordierite 300 squares/in<sup>2</sup>

| Designation | Washcoat Description                                                                      | Pt Loading (g/ft <sup>3</sup> ) | Nominal Washcoat Loading (g/ft <sup>3</sup> ) |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------|
| A           | 100% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                             | 10                              | 2800                                          |
| B           | 50wt% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>50wt% ZrO <sub>2</sub>                  | 10                              | 2800                                          |
| C           | 100% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Overcoat | 10                              | 2800<br>2800                                  |
| D           | 100% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>ZrO <sub>2</sub> Overcoat                | 10                              | 2800                                          |

Table 2 Oxidation Catalyst Evaluation Test

| Test Conditions  | Light off and Acceleration | Cruise |
|------------------|----------------------------|--------|
| % CO             | 2.0                        | 0.2    |
| % O <sub>2</sub> | 4.8                        | 5.3    |
| Air/Fuel Ratio   | 17/1                       | 19/1   |
| Inlet Temp., °F  | 700                        | 700    |

Table 3 Gasoline Specifications

|    | mg/liter | Mole(ppm) | Wt(ppm) |
|----|----------|-----------|---------|
| Pb | 150      | 95        | 200     |
| S  | 185      | 756       | 250     |
| P  | 1        | 5         | 1.5     |
| Cl | 53       | 195       | 70      |
| Br | 59       | 96        | 78      |

**Table 4 Aging Cycle Conditions**

|                                          | Mode of Operation |               |                |
|------------------------------------------|-------------------|---------------|----------------|
|                                          | Idle              | Cruise        | High Cruise    |
| Inlet Temperature ( $^{\circ}\text{F}$ ) | 850 $\pm$ 25      | 1400 $\pm$ 25 | 1100 $\pm$ 100 |
| Inlet CO (%)                             | 0.1-0.2           | 0.1-0.3       | 0.1-0.2        |
| Inlet O <sub>2</sub> (%)                 | 2 $\pm$ 0.5       | 1.5 $\pm$ 0.5 | 2.0 $\pm$ 0.5  |

**Table 5 Evaluation Test Results for Catalysts Aged for 300 Hours**

|          |  | 100% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>Washcoat | 50%:50%<br>ZrO <sub>2</sub> : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>Washcoat | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$<br>Overcoat | ZrO <sub>2</sub><br>Overcoat |
|----------|--|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| Catalyst |  | A                                               | B                                                                        | C                                          | D                            |
| HC A     |  | 63                                              | 70                                                                       | 53                                         | 68                           |
| CO A     |  | 97                                              | 98                                                                       | 90                                         | 97                           |
| HC C     |  | 64                                              | 70                                                                       | 67                                         | 70                           |
| CO C     |  | 90                                              | 92                                                                       | 90                                         | 93                           |