

Ag-Pt-W/TiO₂ Katalizörünün SCR Aktivitesinin Araştırılması

Zeycan KESKİN*¹

¹Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya, Adana

Geliş tarihi: 24.08.2020

Kabul tarihi: 23.10.2020

Öz

Bu çalışmada gümüş (Ag)-platin (Pt)-tungsten (W) içeren katalizörün azot oksitlerin (NO_x) seçici katalitik indirgenmesine (SCR) etkisi araştırılmıştır. Katalizör destek materyali olarak kordiyerit kullanılmış olup katalizör üretiminde daldırma yöntemi kullanılmıştır. Kaplamadan önce kordiyerit materyali %40'lık okzalik asit çözeltisiyle ön muamele işleminden geçirilmiş ve yüzey alanı artırılarak kaplamaya hazır hale getirilmiştir. Kaplama işleminden sonra BET analizi ile katalizör karakterize edilmiştir. Sentezlenen katalizör ile ön muamele işleminden geçirilmeyen kordiyeritin yüzey alanı karşılaştırıldığında, katalizörün yüzey alanının yaklaşık olarak 60,76 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Ag-Pt-W/TiO₂ katalizörünün aktivitesi 200 ile 270 °C sıcaklık aralığında, üç farklı akış hızında (40000 h⁻¹, 50000 h⁻¹, 60000 h⁻¹) ve dört farklı motor yükünde (1 kW, 2 kW, 3 kW, 4 kW) araştırılmıştır. Katalitik aktivitenin sıcaklık artışına bağlı olarak arttığı fakat motor yükü artışına bağlı olarak azaldığı belirlenmiştir. Katalizörün en yüksek NO_x dönüşüm oranı %86,1 olarak bulunmuştur ve bu değer 40000 h⁻¹ akış hızında, 270 °C sıcaklıkta ve 4 kW motor yükünde elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Etanol, Katalizör, NO_x, SCR

Investigation on SCR Activity of Ag-Pt-W/TiO₂ Catalyst

Abstract

In this study, the effect of catalyst containing silver (Ag)-platinum (Pt)-tungsten (W) on the selective catalytic reduction (SCR) of nitrogen oxides (NO_x) was investigated. Cordierite was used as catalyst support material and catalyst production was carried out by impregnation method. Before coating, the cordierite material was pre-treated with 40% oxalic acid solution and made ready for coating by increasing the surface area. After coating, the catalyst was characterized by BET analysis. When the surface area of not pre-treated cordierite and synthesized catalyst was compared, it was found that the surface area of the catalyst was approximately 60.76 times higher. The activity of the Ag-Pt-W/TiO₂ catalyst within the temperature range of 200 to 270 °C, at three different space velocities (40000 h⁻¹, 50000 h⁻¹, 60000 h⁻¹) and four different engine loads (1 kW, 2 kW, 3 kW 4 kW) has been investigated. It was found that the catalytic activity increased with the increase in temperature but decreased with the increase in the engine load. The highest NO_x conversion ratio of the catalyst was found to be 86.1%, which was achieved at 40000 h⁻¹ space velocity, 270 °C temperature and 4 kW engine load.

Keywords: Ethanol, Catalyst, NO_x, SCR

* Sorumlu yazar (Corresponding author): Zeycan KESKİN, zeycankeskin01@gmail.com

1. GİRİŞ

Günümüzde hava kirliliği önemli boyutlara ulaşmış olup çevreyi ve insan sağlığını etkilemektedir. Hava kirliliğinin artışındaki en büyük etkenlerden biri motorlu taşıtlardan salınan egzoz gazlarıdır.

Dizel motorların benzinli motorlara nazaran yüksek verimi, yüksek dayanımı ve güvenilirlikleri nedeniyle kullanımı giderek yaygınlaşmıştır. Dizel motorlar avantajlar sunsa da önemli oranda kirletici emisyonlar salmaktadır. Kirletici emisyonların oranı %1'den az olmasına rağmen yüksek oranda NO_x emisyonu salması dizel motorların çevre açısından daha dikkatli değerlendirilmesini gerektirmektedir [1,2]. Birçok ülke tarafından uyulması gereken egzoz emisyon standartları bulunmaktadır. Egzoz emisyon standartlarının giderek daha sıkı hale getirilmesi sonucunda bu sıkı standartların sağlanması ancak emisyon kontrol sistemlerinin kullanımı ile mümkün olmaktadır [3].

Dizel motorlardan salınan NO_x emisyonlarının azaltılması amacıyla uygulanan emisyon kontrol sistemlerinden en etkili SCR sistemidir. SCR sisteminde bir indirgeyici kullanımıyla ve katalizör yardımıyla NO_x, N₂ ve H₂O'ya dönüşmektedir [1,4-7].

SCR sisteminde indirgeyici olarak amonyak, sulu üre çözeltisi (AdBlue), hidrojen ve hidrokarbonlar kullanılmaktadır [4]. İndirgeyici olarak amonyak ve amonyak kaynağı olarak sulu üre çözeltisinin kullanımı amonyağın kolayca alevlenmesi, motor parçalarının aşınması, depolanmasının zor olması gibi birçok olumsuz duruma neden olmaktadır. Hidrojenin de yanıcı ve patlayıcı özellikte olması nedeniyle SCR sisteminde indirgeyici olarak kullanımı zordur. Bu nedenlerden dolayı son zamanlarda indirgeyici olarak hidrokarbonların ve oksijenli hidrokarbonların kullanımı yaygınlaşmıştır [8,9].

SCR sistemlerinde NO_x azaltılması bir katalizör yardımıyla gerçekleştirilmektedir. Katalizörler

substrat materyal, substrat kaplama materyali ve katalitik etki gösteren bileşiklerden oluşmaktadır. Substrat materyali olarak genellikle kordiyerit (2Al₂O₃.5SiO₂.2MgO) kullanılmaktadır. Kordiyerit düşük termal genleşme katsayısına sahip olup ekonomik açıdan avantajlıdır [10-12]. Substrat kaplama materyali olarak SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, aktif karbon ve zeolit kullanılmaktadır. Metal ve geçiş metallere oksitleri katalizörlerde kullanılan katalitik materyallerdir [10,13].

Ag/Al₂O₃ katalizörleri indirgeyici olarak hidrokarbon ve oksijenli hidrokarbonların kullanımıyla, özellikle etanolle yüksek aktivite göstermektedir [14,15]. Fakat bu katalizörün düşük sıcaklık aktivitesinin kötü olması en büyük dezavantajdır. Platin içeren katalizörler 200-250 °C sıcaklık aralığında aktiftir [2,16,17].

Cao ve arkadaşları yaptıkları çalışmada amonyak kullanımıyla WO₃-TiO₂-SiO₂ ve CeO₂-WO₃/TiO₂-SiO₂ katalizörlerinin yüksek sıcaklıklarda SCR performansını araştırdılar. Her iki katalizörün 450-600 °C sıcaklık aralığında NO_x dönüşüm oranının % 80'in üzerinde olduğunu tespit ettiler [18]. Chen ve arkadaşları V₂O₅-TiO₂ katalizörü ve V₂O₅/WO₃-TiO₂ katalizörü ile çalışma yaptılar. V₂O₅-TiO₂ katalizörü ile 350 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda NO_x dönüşümünün % 95'den fazla olduğunu tespit ettiler. V₂O₅/WO₃-TiO₂ katalizörünün daha düşük sıcaklıklarda daha aktif olduğunu belirlediler [19].

Bu çalışmada Ag içeren katalizörün düşük sıcaklık aktivitesinin Pt ve W kullanılarak artırılması amaçlanmıştır. Katalizör üretiminde daldırma yöntemi kullanılmıştır. Üretilen katalizörün düşük sıcaklık aktivitesinin araştırılması amacıyla testler 270 ile 200 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Değişik parametrelerde NO_x dönüşüm oranları (40000 h⁻¹, 50000 h⁻¹, 60000 h⁻¹ akış hızlarında ve 1 kW, 2 kW, 3 kW, 4 kW motor yüklerinde) tespit edilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Katalizör Hazırlanması ve Karakterizasyonu

2.1.1. Kordiyerit Malzemenin Ön Muamelesi

Katalizör üretiminde kullanılan kordiyerit malzeme ticari olarak temin edilmiş olup hacmi 200 cm^3 olarak ayarlanmıştır. Kordiyerit malzemenin yüzey alanının yaklaşık olarak $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ olması katalizör aktif bileşenlerinin dağılımını ve dolayısıyla katalizörün SCR aktivitesini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle kordiyerit malzeme kaplama işleminden önce ön muameleden geçirilerek yüzey alanı artırılmıştır.

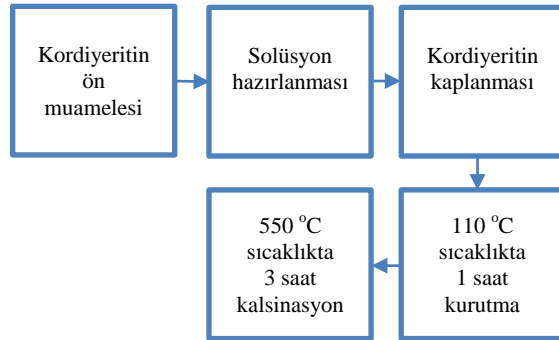
Ön muamele işlemi için %40'lık okzalik asit çözeltisi hazırlanmıştır. Okzalik asit çözeltisi ısıtılarak içine kordiyerit malzeme eklenmiş ve 3 saat boyunca sıcak çözelti içerisinde muamele edilmiştir. 3 saatin sonunda kordiyerit malzeme asitliği gidene kadar saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra $110 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta fırında kurutulup akabinde $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kül fırınında kalsine edilmiştir.

2.1.2. Katalizörün Hazırlanması, Karakterizasyonu

Katalizörlerin hazırlanması için kaplama solüsyonu hazırlanmıştır. Solüsyon hazırlanması amacıyla %99,99 saflıkta Sigma-Aldrich marka amonyum (para) tungstat hidrat $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, ≥ 50 Pt esaslı tetra amin platinum (II) nitrat $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2]$, titanyum dioksit (TiO_2) ve gümüş nitrat (AgNO_3) kullanılmıştır. Solüsyon hazırlanması sırasında 250 mL distile suyun içerisine, yapılan hesaplamalar doğrultusunda katalitik aktif madde içeriği kütlece % 2,5 Ag, % 0,9 Pt ve % 2,5 W olacak şekilde AgNO_3 , $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6$, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ ve 50 g TiO_2 eklenmiştir. Katalitik maddeler ile substrat malzemenin yapışma gücünün artırılması amacıyla solüsyonun içerisine 0,5 g SiO_2 ilave edilmiş ve 30 dakika boyunca ultrasonik karıştırıcı yardımıyla karıştırılmıştır.

Hazırlanan solüsyona ön muameleden geçirilen kordiyerit malzeme daldırılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından tıkanan gözenekler yavaşça üflenerek açılmıştır. Kaplanan malzeme $120 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki fırında 1 saat boyunca kurutulduktan sonra $550 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta kül fırınında 3 saat boyunca kalsine edilerek kaplama işlemi tamamlanmıştır. Katalizör üretim şeması Şekil 1'de gösterilmiştir.

Sentezlenen katalizörün karakterizasyonu Çukurova Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarında (Çümerlab)'da yapılmıştır. Yüzey alanı ve mikro gözenek ölçümü Sorptometer 1042 markalı cihaz ile Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodu kullanılarak sıvı azotun fiziksel adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak analiz edilmiştir.



Şekil 1. Katalizör üretim şeması

2.2. Performans Test Sistemi

Performans test sistemi Çukurova Üniversitesi Otomotiv Mühendisliği Laboratuvarında kurulmuş olup kullanılan egzoz gaz numunesi 3000 devir/dk sabit devirde çalışan AKSA A2CRX08 marka iki silindirli V tipi dizel motordan elde edilmiştir. Performans test sistemi bir dizel oksidasyon katalizörü (DOC) ve bir SCR katalizöründen oluşmaktadır. İndirgeyici olarak kullanılan etanol, DOC ve SCR katalizörü arasında bulunan karışım odasına gönderilmektedir. İndirgeyicinin gönderilmesi, bir elektrikli pompa ve çok noktalı elektro-hidrolik enjektör ile kontrol edilmektedir. Farklı yüklerde egzoz gazı

içerisindeki NO_x miktarı değişmektedir. Bu değişimin etkisinin araştırılması amacıyla testler 1 kW, 2 kW, 3 kW ve 4 kW yüklerde yapılmıştır. Katalizör performansı sıcaklık değişiminden büyük oranda etkilenmektedir. Katalizörün performansına sıcaklığın etkisinin tespit edilmesi için testler 200 ile 270 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Egzoz gazı örnekleri, bir elektrikli ısıtıcı ile ısıtılmıştır. Sıcaklık değişimleri iki adet K tipi termokupl sıcaklık sensörü ile belirlenmiştir. Testler 40000 h⁻¹, 50000 h⁻¹, 60000 h⁻¹ akış hızlarında yapılmıştır. Gaz akış hızı 10000 h⁻¹ ila 100000 h⁻¹ arasında ölçüm kapasitesine sahip olan orifis delikli plaka ile ölçülmüştür. Orifis plakasındaki basınç dijital ve U manometre kullanılarak kontrol edilmiştir. NO_x dönüşüm oranlarını ölçmek için SCR katalizörü öncesi ve sonrası iki adet Continental UniNOx sensörü kullanılmıştır. NO_x dönüşüm oranları bilgisayar ekranı ile takip edilmiştir.

NO_x giriş ve NO_x çıkış SCR katalizörünün giriş ve çıkışındaki NO_x dönüşüm miktarlarını belirtmek üzere % NO_x dönüşüm oranı aşağıdaki denkleme göre hesaplanmıştır (Eşitlik 1):

$$\% \text{NO}_x \text{ dönüşüm oranı} = \left(\frac{[\text{NO}_x]_{\text{giriş}} - [\text{NO}_x]_{\text{çıkış}}}{[\text{NO}_x]_{\text{giriş}}} \right) \times 100 \quad (1)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Katalizörün Karakterizasyonu

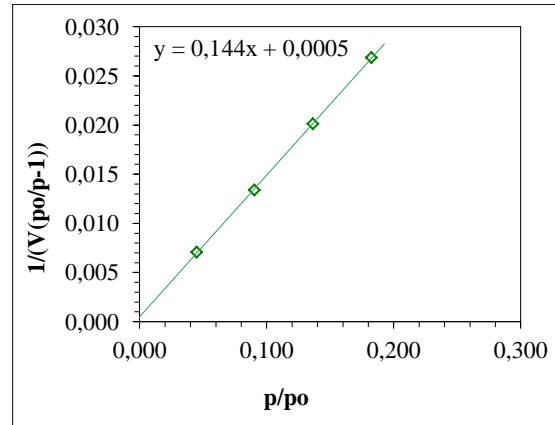
Tablo 1’de katalizörün BET yüzey alanı, Langmiur yüzey alanı, mikro gözenek alanı ve mikro gözenek hacmi değerleri verilmiştir. Kordiyerit materyalin yüzey alanı yaklaşık 0,5 m²/g’dir. Ön muamele sonrasında yapılan kaplama işlemi ile elde edilen katalizörün BET yüzey alanı 30,38 m²/g olarak tespit edilmiştir. Katalizörün yüzey alanı kaplanmamış kordiyeritin yüzey alanına göre 60,76 kat daha fazladır. Yüzey alanındaki bu artış katalizörün SCR aktivitesini olumlu yönde etkilemesi açısından önemlidir.

Çizelge 1. Katalizörün yüzey alanı, gözenek alanı ve gözenek hacmi değerleri

	BET yüzey alanı (m ² /g)	Langmiur yüzey alanı (m ² /g)	Mikro gözenek alanı (m ² /g)	Mikro gözenek hacmi (mm ³ /g)
Ag-Pt-W/TiO ₂	30,38	39,68	8,14	2,86

Langmuir yüzey alanı her zaman BET yüzey alanından daha yüksektir. Bu durum Langmuir yüzey alanı analizinin adsorplanan gazın tek tabaka halinde adsorbe olduğu, tüm yüzeye homojen biçimde dağıldığı ve adsorbe olan gazların kendi aralarında etkileşmediği varsayımına dayanmasından kaynaklanmaktadır.

Gözeneklerin yüzey alanları ve hacimleri BJH (Barrett-Joyner-Halenda) metoduyla belirlenmektedir. Katalizörün mikro gözenek alanı 8,14 m²/g bulunurken mikro gözenek hacmi 2,86 mm³/g olarak tespit edilmiştir.



Şekil 2. Katalizörün BET doğrusu

BET doğruları yüzey alanı hakkında bilgi veren doğrulardır. 0,05<P/Po<0,3 aralığındaki bağıl denge basıncının adsorplama kapasitelerinin belirlenmesiyle elde edilen katalizörün BET doğrusu Şekil 2’de gösterilmiştir. BET doğrusunun eğiminden faydalanılarak özgül yüzey alanı hesaplanmaktadır.

3.2. NO_x Dönüşüm Oranları

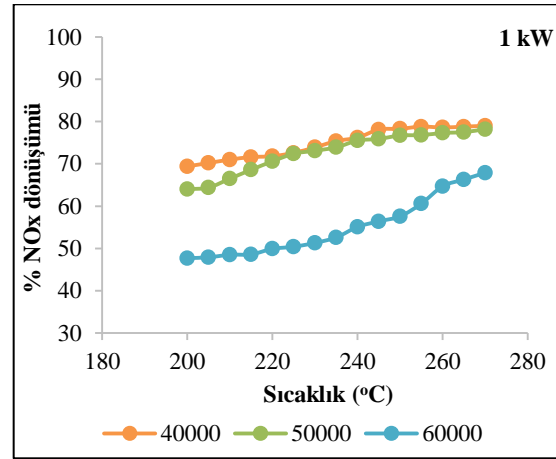
Şekil 3-6'da Ag-Pt-W/TiO₂ katalizöründe sıcaklık, akış hızı ve motor yüküne bağlı olarak etanol ile elde edilen %NO_x dönüşüm oranları verilmektedir. Şekillerde görüldüğü gibi sıcaklık artışıyla birlikte katalizörün aktivitesi artmış ve en yüksek NO_x dönüşüm oranları 270 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. 200 °C sıcaklıkta tespit edilen en yüksek NO_x dönüşüm oranı %79,9 iken 270 °C sıcaklıkta bu oran %86,1'e yükselmiştir. NO_x dönüşüm oranı verileri üretilen katalizörün SCR performansının literatürdeki çalışmalarıyla karşılaştırıldığında oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. Bu durum bilimsel açıdan gelecekte yeni çalışmaların yapılmasına katkı sağlayacaktır.

Katalizör verimini etkileyen en önemli etken üretimde kullanılan katalitik aktif maddelerdir. Gümüş içerikli katalizörlerin 300 °C sıcaklıkta, Pt içerikli katalizörlerin ise 200-250 °C sıcaklık aralığında daha aktif olduğu bilinmektedir [2,16,17]. 250-270 °C sıcaklık aralığında artan katalitik aktivitenin sentezlenen katalizöre W eklenmesinden kaynaklandığı sonucuna varılabilir. Chen ve arkadaşları tarafından W ilavesinin katalizörün düşük sıcaklık performansını arttırdığı belirlenmiştir [19].

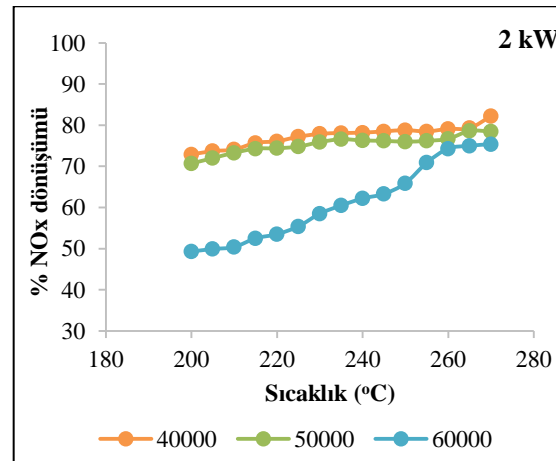
Ag-Pt-W/TiO₂ katalizörü ile 40000 h⁻¹, 50000 h⁻¹ ve 60000 h⁻¹ gaz akış hızında elde edilen maximum % NO_x dönüşüm oranları sırayla %86,1, %81,2 ve %77,1'dir. 40000 h⁻¹ ile 50000 h⁻¹ akış hızında tespit edilen % NO_x dönüşüm oranları birbirine yakın değerlerde olsa da 60000 h⁻¹'deki oranlar son derece düşüktür. Katalitik aktivitenin gaz akış hızı açısından karşılaştırılması yapıldığında artan akış hızının katalitik aktiviteyi olumsuz etkilediği ve % NO_x dönüşüm oranlarının azaldığı görülmektedir. Test sonuçları akış hızının artmasıyla katalizör ve indirgeyicinin temas süresinin azaldığını, böylece NO_x dönüşüm oranlarının düştüğünü göstermektedir. Benzer sonuçlar Dong ve arkadaşları tarafından da tespit edilmiştir [20].

Testlerde, motor yüklerinin artmasıyla birlikte genellikle NO_x dönüşüm oranlarının arttığı gözlenmiştir. En yüksek NO_x dönüşüm oranları

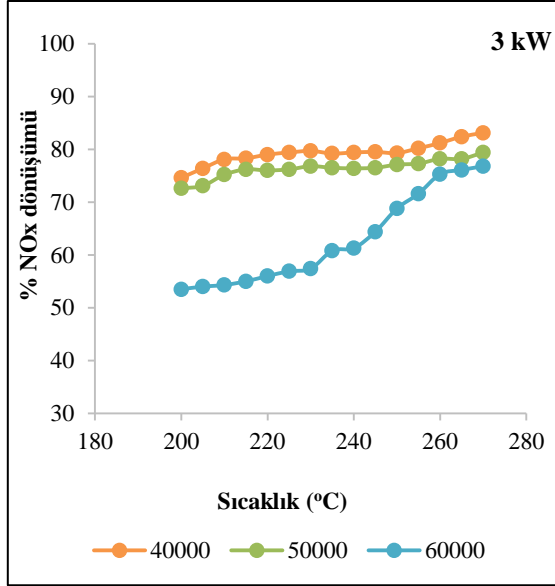
4 kW motor yükünde elde edilmiştir. Egzoz gazındaki O₂ konsantrasyonu, motor yüklerinin artmasıyla azalmaktadır. O₂ konsantrasyonundaki azalmaya bağlı olarak, test sisteminde kullanılan DOC verimliliğini kaybetmekte ve dolayısıyla SCR katalizörüne ulaşan CO ve HC konsantrasyonu artmaktadır. CO ve HC konsantrasyonunun artması ise SCR sisteminde NO_x dönüşüm oranlarının artmasına neden olmaktadır. Motor yükü artışının NO_x dönüşüm oranına etkisi Resitoglu ve arkadaşları ile Keskin ve arkadaşları tarafından da araştırılmış olup benzer sonuçlar elde edilmiştir [21,22].



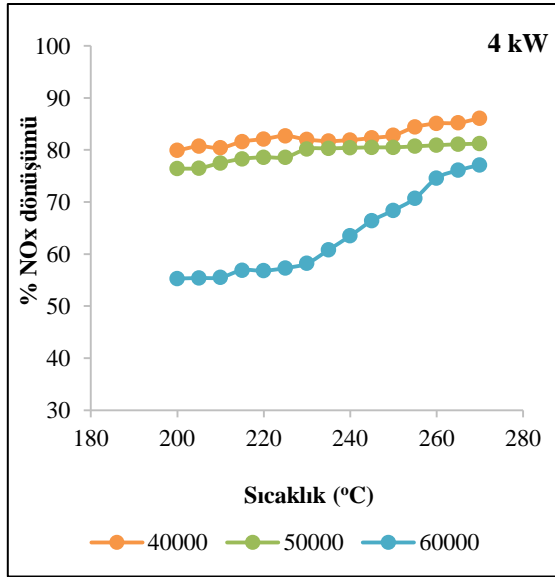
Şekil 3. 1 kW motor yükü altında gaz akış hızının NO_x dönüşümüne etkisi



Şekil 4. 2 kW motor yükü altında gaz akış hızının NO_x dönüşümüne etkisi



Şekil 5. 3 kW motor yükü altında gaz akış hızının NO_x dönüşümüne etkisi



Şekil 6. 4 kW motor yükü altında gaz akış hızının NO_x dönüşümüne etkisi

4. SONUÇLAR

Bu deneysel çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- Ön muamele işlemi kordiyeritin yüzey alanının son derece artmasını sağlamıştır. Ön muamele sonrasında yapılan kaplama işlemiyle sentezlenen katalizörün yüzey alanı ön muameleden geçirilmemiş kordiyeritin yüzey alanına göre 60,76 kat daha fazladır. BET analizi ile Ag-Pt-W/TiO₂ katalizörünün tespit edilen yüzey alanı 30,38 m²/g'dır.
- Tüm testlerde reaksiyon sıcaklığının artmasıyla NO_x dönüşüm oranları artmış ve 270 °C sıcaklıkta en yüksek dönüşümler, 200 °C sıcaklıkta en düşük dönüşümler elde edilmiştir. 270 °C sıcaklıkta Ag-Pt-W/TiO₂ katalizörü ile elde edilen maksimum NO_x dönüşüm oranı % 86,1'dir.
- Gaz akış hızının artması katalizör ve indirgeyicinin temas süresini düşürmüştür ve bu nedenle NO_x dönüşüm oranları azalmıştır. Farklı gaz akış hızı ile yapılan testlerde en yüksek NO_x dönüşüm oranları 40000 h⁻¹de elde edilmiştir.
- % NO_x dönüşüm oranları motor yükündeki artışa bağlı olarak artmıştır ve 4 kW motor yükünde maksimum değere ulaşmıştır.

5. KAYNAKLAR

1. Casapu, M., Bernhard, A., Peitz, D., Mehring, M., Elsener, M., Kröcher, O., 2011. A Niobia-Ceria Based Multi-purpose Catalyst for Selective Catalytic Reduction of NO_x, Urea Hydrolysis and Soot Oxidation in Diesel Exhaust. Applied Catalysis B: Environmental, 103, 79–84.
2. Sawatmongkhon, B., 2011. Modelling of Catalytic Aftertreatment of NO_x Emissions Using Hydrocarbon as a Reductant. The University of Birmingham, Doctor of Philosophy.
3. Reşitoğlu, İ.A., Altınışık, K., Keskin, A., 2015. The Pollutant Emissions from Diesel-engine Vehicles and Exhaust Aftertreatment Systems. Clean Technologies and Environmental Policy, 17, 15–27.

4. Valanidou, L., Theologides, C., Zorpas, A.A., Savva, P.G., Costa, C.N., 2011. A Novel Highly Selective and Stable Ag/MgO-CeO₂-Al₂O₃ Catalyst for the Low-temperature Ethanol-SCR of NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 164-176.
5. Shan, W., Liu, F., He, H., Shi, X., Zhang, C., 2012. An Environmentally-benign CeO₂-TiO₂ Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH₃ Insimulated Diesel Exhaust. *Catalysis Today*, 184, 160-165.
6. Wang, J., Liu, Z., Feng, G., Chang, L., Bao, W., 2012. In Situ Synthesis of CuSAPO-34/Cordierite and its Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides in Vehicle Exhaust the Effect of HF. *Fuel*, 109, 101-109.
7. Hsieh, M.F., Wang, J., 2011. Design and Experimental Validation of an Extended Kalman Filter-based NO_x Concentration Estimator in Selective Catalytic Reduction System Applications. *Control Engineering Practice*, 19, 346-353.
8. Mrad, R., Aissat, A., Cousin, R., Courcot, D., Siffert, S., 2015. Catalysts for NO_x Selective Catalytic Reduction by Hydrocarbons (HC-SCR). *Applied Catalysis A.: General*, 504, 542-548.
9. Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J., 2007. Catalytic Performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ System for the Removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust. *Environmental Policy*, 147, 415-421.
10. Li, F., Shen, B., Tian, L., Li, G., He, C., 2016. Enhancement of SCR Activity and Mechanical Stability on Cordierite Supported V₂O₅-WO₃/TiO₂ Catalyst by Substrate Acid Pretreatment and Addition of Silica. *Powder Technology*, 297, 384-391.
11. Popovych, N.O., Kyriienko, P.I., Soloviev, S.O., Orlyk, S.M., Dzwigaj, S., 2016. Influence of Partial Dealumination of BEA Zeolites on Physicochemical and Catalytic Properties of AgAlSiBEA in H₂-promoted SCR of NO with Ethanol. *Microporous and Mesoporous Materials*, 226, 10-18.
12. Wang, J., Peng, Z., Chen, Y., Bao, W., Chang, L., Feng, G. 2015. In-situ Hydrothermal Synthesis of Cu-SSZ-13/cordierite for the Catalytic Removal of NO_x from Diesel Vehicles by NH₃. *Chemical Engineering Journal*, 263, 9-19.
13. Popovych, N.O., Soloviev, S.O., Orlyk, S.M., 2016. Selective Reduction of Nitrogen Oxides (NO_x) With Oxygenates and Hydrocarbons Over Bifunctional Silver-alumina Catalysts: a Review. *Theoretical Experimental Chemistry*, 226 10-18.
14. Yeom, Y.H., Li, M., Sachtler, W.M.H., Weitz, E., 2006. A Study of the Mechanism for NO_x Reduction with Ethanol on γ -alumina Supported Silver. *Journal of Catalysis*, 238 100-110.
15. Yu, Y., He, H., Feng, Q., Gao, H., Yang, X., 2004. Mechanism of the Selective Catalytic Reduction of NO_x by C₂H₅OH Over Ag/Al₂O₃. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 159-171.
16. Silva, R., Cataluna, R., Martinez-Arias, A., 2009. Selective Catalytic Reduction of NO_x Using Propene and Ethanol Over Catalysts of Ag/ Al₂O₃ Prepared by Microemulsion and Promotional Effect of Hydrogen. *Catalysis Today*, 143, 242-246.
17. Tamaldin, N., 2010. Experimental Investigation of Emission from a Light Duty Diesel Engine Utilizing Urea Spray SCR System. Coventry University, Doctor of Philosophy.
18. Cao, L., Wu, X., Xu, Y., Lin, Q., Hu, J., Chen, Y., Ran, R., Wen, D., 2019. Ceria-modified WO₃-TiO₂-SiO₂ Monolithic Catalyst for High Temperature NH₃-SCR. *Catalysis Communications*, 120, 55-58.
19. Chen, H., Xia, Y., Fang, R., Huang, H., Gan, Y., Liang, C., Zhang, J., Zhang, W., Liu, X., 2018. The Effects of Tungsten and Hydrothermal Aging in Promoting NH₃-SCR Activity on V₂O₅/WO₃-TiO₂ Catalysts. *Applied Surface Science*, 459, 639-646.
20. Dong, H., Shuai, S., Li, R., Wang, J., Shi, X., He, H., 2008. Study of NO_x Selective Catalytic Reduction by Ethanol Over Ag/Al₂O₃ Catalyst on a HD Diesel Engine. *Chemical Engineering Journal*, 135, 195-201.
21. Resitoglu, I.A., Altinisik, K., Keskin, A., Ocakoglu K., 2020. The Effects of Fe₂O₃ Based DOC and SCR Catalyst on the Exhaust

- Emissions of Diesel Engines. Fuel, 262, 116501.
- 22.** Keskin, A., Yaşar, A., Candemir, O.C., Özarlan, H., 2020. Influence of Transition Metal Based SCR Catalyst on the NO_x Emissions of Diesel Engine at Low Exhaust Gas Temperatures. Fuel, 273, 117785.