

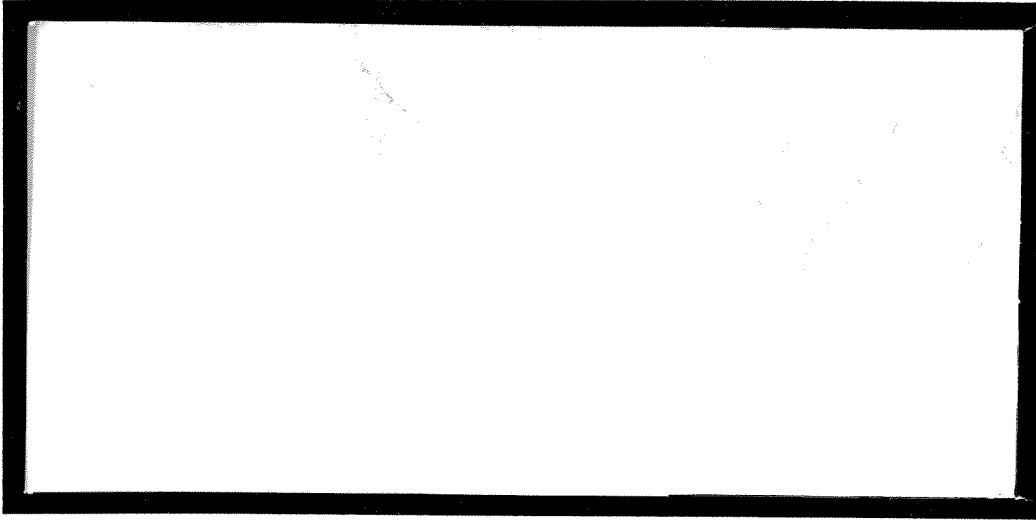
2000-176

DUP



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY



**Makina, Kimyasal Teknolojiler, Malzeme ve İmalat Sistemleri  
Araştırma Grubu**

**Mechanical Engineering, Chemical Technologies, Material  
Sciences and Manufacturing Systems Research Grant  
Committee**

TÜBİTAK  
ARAŞTIRMA PROJESİ SONUÇ RAPORU

ATIK ORGANİK MADDELERİN ARITIMI İÇİN KULLANILAN  
FOTO-KATALİZÖRLERDEKİ KATKI MADDELERİNİN  
ETKİLEŞİM MEKANİZMALARININ ARAŞTIRILMASI

PROJE NO: MISAG 96

DOÇ. DR. DENİZ ÖZBAY ÜNER

SERHAN ÖZBEK

N. ALPER TAPAN

EYLÜL 1999

ANKARA

## İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER .....	i
ŞEKİL LİSTESİ .....	iii
TABLO LİSTESİ .....	iv
ÖZ .....	i
ABSTRACT .....	ii
GİRİŞ .....	1
1.1. Konu ve Amaç .....	1
1.2. İncelenen Parametreler .....	2
1.3. Projenin Değerlendirilmesi .....	2
2. GELİŞME .....	4
2. 1. TEORİK ESASLAR .....	4
2.1.1. Fotokatalitik Reaksiyonlar .....	4
2.1.2 Metal katkılı fotokatalizörler .....	4
2.1.3 Schottky etkisi .....	5
2.1.4 Taşma olayları .....	6
2.1.5 Reaksiyonun hızını etkileyen faktörler .....	6
2.1.6. TiO <sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanması .....	8
2.2 YÖNTEM .....	10
2.2.1 Katalizör hazırlanması .....	10
2.2.2 Adsorplanma deneyleri .....	11
2.3 BULGULAR VE TARTIŞMA .....	14
2.3.1 Metal parçacık büyüklüğünün belirlenmesi: .....	14
2.3.2 Oksijen adsorplanması: .....	15
2.3.3 Taşma olayının mikrokinetik analiz yöntemi ile modellenmesi: .....	15
2.3.4 Adsorplanma deneylerinin sonuçları .....	17

2.3.5 Reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar .....	22
2.3.6 Model sonuçları.....	26
2.3.3.1 Taşma olayının diffüzyon dikkate alınarak modellenmesi:.....	26
2.3.3.2 Reaksiyon modelleri:.....	27
SONUÇLAR .....	33
TAVSİYELER .....	35
KAYNAKLAR .....	36
BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU.....	38
PROJE İLE İLGİLİ YAYINLAR.....	39

## ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 1. Adsorplanma Manifoldu ..... 12
- Şekil 2. Gaz karışımı hazırlama ve reaksiyon üniteleri..... 13
- Şekil 3. Mikrokinetik analiz yöntemi ile hesaplanan oksijen adsorplanması süreci. Burada %1 Pt/TiO<sub>2</sub> katalizörünün 21000 Pa Oksijen altında ve 300 K'deki davranışı incelenmiştir. .16
- Şekil 4. Sıcaklığın TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasına etkisi ..... 17
- Şekil 6. Pt'nin oksitlenme halinin oksijen adsorplanması üzerindeki etkisi..... 19
- Şekil 7. TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasının tersinirliği ölçümleri. Her bir izoterm ölçümü sonrasında katalizör yüzeyi yarım saat vakum uygulanarak temizlenmiştir..... 21
- Şekil 8. Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasının tersinirliği ölçümleri. Her bir izoterm ölçümü sonrasında katalizör yüzeyi yarım saat vakum uygulanarak temizlenmiştir. .... 21
- Şekil 9. Fotokatalizörün deaktivasyonu. Toplam molar akış hızı=3.3 10<sup>-3</sup> mol/dakika, %4 benzen hava karışımı, deneyler 45 g katalizörün dolgulu yatak düzeninde reaktöre yüklenmiş haliyle yapılmıştır ..... 23
- Şekil 10. Karbonlaşma oranının zamana bağlı değişiminin ince film reaktöründe gazların debisine bağlılığı ..... 24
- Şekil 11. Karbonlaşma oranlarının molar akış hızı ile değişmesi. Yatışkın hal verileri ..... 25
- Şekil 12. Diffüzyon hesaba katılarak yapılan model sonuçları ..... 26
- Şekil 13. TiO<sub>2</sub> ve Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde gerçekleşen termal katalitik reaksiyon verileri (Fu *et al.*, 1995) kullanılarak benzen oksidasyonu reaksiyonunun yalancı birinci mertebeden modelle kıyaslanması ..... 28
- Şekil 14. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> üzerinde desteklenmiş Pt ve W<sup>+6</sup> ile zenginleştirilmiş Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde gerçekleşen termal katalitik reaksiyon verileri (Papaefthimiou *et al.*,1998) kullanılarak benzen oksidasyonu reaksiyonunun yalancı birinci mertebeden modelle kıyaslanması ..... 29

## TABLO LİSTESİ

Tablo 1. Hidrojen adsorplanması ile belirlenen metal dağılım oranları .....	14
Tablo 2. Mikrokinetik analiz yapmak için literatürden elde edilen adsorplanma/desorplanma ile ilgili parametreler .....	16
Tablo 3. Oksijen adsorplanma ısısının Pt yüküne bağlı olarak değişimi.....	20
Tablo 4. Farklı katalizörlerin benzenin termal oksidasyonu reaksiyonu Arrhenius parametreleri üzerindeki etkileri.....	30

## ÖNSÖZ

TÜBİTAK MİSAG 96 projesi çerçevesinde ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümünde gerçekleştirilen 'Atık organik maddelerin arıtımında kullanılan foto-katalizörlerdeki etkileşim mekanizmalarının incelenmesi' başlıklı projede literatürde savunulan Schottky etkisi ve taşma olayları hipotezleri, oksijen adsorplanması ölçümleri ve benzen dönüşüm reaksiyonu kullanılarak incelenmiştir.

## ÖZ

Bu projenin amacı, fotokatalizör olarak kullanılan  $TiO_2$ 'nin etkinliğini artırdığı bilinen Pt katkı maddesinin oksit yüzey ile olan etkileşim mekanizmalarını incelemektir. Bu amaçla, Pt'nin  $TiO_2$  üzerindeki oksijen adsorplanması ve benzenin fotokatalitik oksidasyonu reaksiyonu incelenmiştir. Bu ölçümleri yapabilecek düzenekler laboratuvarımızda kurulmuştur. Adsorplanma düzeneğinde, değişik oranda Pt içeren ve saf  $TiO_2$  üzerinde oksijen ve hidrojen adsorplanma deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonucuna göre Pt'in  $TiO_2$  üzerinde oksijen adsorplanma miktarını artırıcı bir etkisi görülmemiştir. Ayrıca oksijen adsorplanma miktarlarının Pt'in etki değeriyle de bir ilişkisi olmadığı belirlenmiştir. Buna karşılık desorplanma deneyleri sonucunda Pt bulunan katalizörlerde oksijenin desorplanma hızının arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak Pt'in etkisinin yüzeydeki oksijen mobilitesini ve desorplanma kinetiğini hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Oksijen adsorplanma izotermelerinden elde edilen adsorplanma ısıları kıyaslandığında ise Pt içeren katalizörlerde oksijenin adsorplanma ısısının düştüğü belirlenmiştir. Laboratuvarımızda kurulan çeşitli gaz ve organik buhar karışımlarının hazırlanmasına elverişli bir ünite ve buna bağlı bir fotoreaktör kullanılarak yapılan benzenin foto oksidasyonu çalışmasında ise  $TiO_2$ 'nin fotoetkinliği ve deaktivasyonu incelenmiştir. Fotoreaktördeki işletme düzenindeki bir arızadan ötürü Pt içeren fotokatalizörlerde reaksiyonun davranışı incelenememiştir. Laboratuvarımızda elde edilen sonuçlar ve literatürde yer alan veriler kullanılarak yapılan modellemede deaktivasyonun karbon birikmesi sonucu gerçekleştiği ve bu birikmenin stokiometrisinin 1 karbon/1 aktif merkez olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlara ek olarak Pt'in etkisinin aslında deaktivasyonu geciktirici ve yüzeyde ara ürün birikmesini engelleyici yönde olduğu da belirlenmiştir.

Bu projede yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar 11. Ulusal Kimya Kongresi, Üçüncü Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 16. NAM Catalysis Society Meeting'de ve 8<sup>th</sup> International Symposium Catalyst Deactivation'da sunulmuş, bu son tebliğ ayrıca Studies in Surface Science and Catalysis'te basılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Fotokatalizörler, destekli metal katalizörler, taşma, katalitik oksidasyon



## ABSTRACT

The objective of this project was to identify the interaction mechanisms between Pt and TiO<sub>2</sub> during the photooxidation of the volatile organic compounds. This study was conducted by performing oxygen adsorption and photooxidation reaction studies on pure and Pt promoted TiO<sub>2</sub>. The measurements were performed on home built apparatus in our laboratories. On the other hand, oxygen and hydrogen adsorption measurements were done on various pure and Pt promoted TiO<sub>2</sub> catalysts. The results of adsorption experiments indicated that the presence of Pt did not influence the oxygen adsorption amounts in a positive manner. Furthermore, the oxygen adsorption amounts were not affected by the oxidation state of Pt. However, desorption experiments indicated that the presence of Pt increased the rate of desorption of oxygen from the surface. Based on these data, it was concluded that the role of Pt was to increase the mobility of surface oxygen and enhance the desorption kinetics of oxygen from the surface. The heats of adsorption of oxygen obtained from the isotherms decreased when Pt was present on TiO<sub>2</sub> further supporting this conclusion. In a home-built set up for gas preparation and photooxidation, the deactivation rate of TiO<sub>2</sub> was investigated. Due to a malfunction in the UV light source, the photoreaction of Pt/TiO<sub>2</sub> could not be investigated. Only the data pertinent to TiO<sub>2</sub> could be collected. A model developed based on the data collected from this set up and from the literature indicated that the deactivation was due to the growth of a carbonaceous layer on TiO<sub>2</sub> with a stoichiometry of 1 carbon species/active site. In addition, it was observed that the role of Pt was to inhibit the deactivation by enhancing the rate of the final oxidation step.

The results of this project were presented in the following conferences: 11<sup>th</sup> National Chemistry Conference, 3<sup>rd</sup> National Chemical Engineering Conference, 16<sup>th</sup> NAM Catalysis Society Meeting, 8<sup>th</sup> International Symposium: Catalyst Deactivation. The final paper was also published in the journal *Studies in Surface Science and Catalysis*.

**Keywords:** Photocatalysis, supported metal catalysis, spillover, catalytic oxidation

## GİRİŞ

### 1.1. Konu ve Amaç

Bu projenin amacı organik maddeleri fotokatalitik olarak parçaladığı bilinen titanyum dioksitin ( $TiO_2$ ) etkinliğini artırmak amacı ile kullanılan metallerin, oksit destek ile olan etkileşim mekanizmalarını açığa çıkarmaktır.

Titanyum dioksitin fotokatalitik özellikleri 1972 yılında Fujishima ve Honda'nın  $TiO_2$  elektrotlarında suyun fotokatalitik parçalanmasını gözlemlenmesi ile açığa çıkmıştır. Bu konuda yapılan yoğun araştırmaların bir kısmı, yakın zamanda literatüre geçen derleme yayınlarda özetlenmiştir (Legrini *et al.*, 1993; Linslebigler *et al.*, 1995).  $TiO_2$  fotokatalitik etkinliğini, UV dalga boylarına karşı gelen Eşik enerjisinden (3.2 eV) kazanmaktadır. UV ışınları ile uyarıldığında,  $TiO_2$  yapısı içinde elektron-boşluk çiftleri oluşmaktadır. Bu elektron boşluk çiftleri

1. yüzeye giderek indirgenme yükseltgenme reaksiyonlarını başlatmakta
2. yapı içinde egzotermik olarak birleşebilmektedirler.

UV ışınması ile oluşturulan elektron-boşluk çiftlerinin ısı açığa çıkararak birbirlerini yok etmeleri, fotokatalizörlerin kuantum verimini düşürücü bir olaydır. Burada kuantum verimi,  $\phi$ , fotokatalitik olarak dönüştürülen moleküllerin sayısının sisteme giren foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır.

Sisteme giren fotonların ürettiği elektron-boşluk çiftlerinin birbirlerini yok etmelerini engellemek için fotokatalitik malzemeler çeşitli metal katkı maddeleri ile (örneğin Pt ya da W) zenginleştirilmektedir. Metal-yarı iletken ara yüzeyinde oluşan Schottky bariyeri, elektronları bu bölgeye çekmekte ve boşluklarla birleşmelerine engel olarak kuantum verimini yükselttiği öngörülmektedir (Linslebigler *et al.*, 1995). Ancak, bu metallerin varolan katalitik özellikleri ve özellikle gaz fazı reaksiyonlar için söz konusu olan adsorplama/taşma (spillover) mekanizmalarından kaynaklanan bir verim artışı da söz konusudur. Taşma olayları katalitik performansı ve adsorplanma metodlarının kullanıldığı katalizör karakterizasyonlarının sonuçlarını yakından etkilemektedir (Uner *et*

*al.*, 1995). Ayrıca, taşma sonucu destek üzerine giden parçacıklar, yapı içerisinde yük taşıyıcılarının hareketliliğini etkilemektedirler(Khoobiar *et al.*, 1968).

Metal katkı maddelerinden kaynaklanan taşma olaylarının fotokatalitik reaksiyonların performanslarına olan etkileri henüz hiç incelenmemiştir. Taşma olaylarının gaz fazı reaksiyonlar üzerindeki etkileri bilinmektedir. Oksit desteklerin normal koşullarda parçalayamadığı moleküller, ortamda bulunan bir metal tarafından parçalandıktan sonra oksit destek üzerine taşmakta ve burada reaksiyona girebilmektedir. Bu çalışmada, metallerin fotokatalizörler üzerindeki etkilerinin de benzer olduğunu öngörülmüş ve bu savın sınınanacağı deneyler tasarlanmış ve gerçekleştirilmiştir.

### 1.2. İncelenen Parametreler

Bu proje kapsamında platin (Pt) katkılı veya katkısız titandioksit'in ( $TiO_2$ ) üzerindeki taşma olayları incelenmiş ve metalin bulunmadığı ortamlarda benzenin fotokatalitik dönüşümü reaksiyonu izlenmiştir. Taşma olayını izlemek üzere yapılan deneylerde parametre olarak metal yükleme oranı, sıcaklık ve platinin etki değeri incelenmiştir. Benzenin fotodönüşüm deneyleri sırasında da dönüşümün yatışkın durumda tepkenlerin geçiş hızına, yatışkın olmayan durumda ise zamana bağlılığı izlenmiştir.

Proje başvurusunda öngörülen deneylerden bazıları elde edilen sonuçların ve proje başvurusundan sonra yayınlanan bazı makalelerdeki bilgilerin ışığı altında proje kapsamından çıkarılmıştır. Bu hususa projenin değerlendirmesi kısmında detaylı olarak yer verilecektir.

### 1.3. Projenin Değerlendirilmesi

Bu projede Pt katkı maddesinin  $TiO_2$ 'nin foto-katalitik etkinliği üzerinde literatürde yer alan varsayımların incelenmesi amaçlanmıştır. Bu proje başvurusu sırasında henüz literatürde yer almayan, ancak çalışmalar sırasında yayınlanan bazı makalelerde varsayım olarak ortaya atılan taşma (spillover) olayının incelenmesi amaçlanmıştır. Pt katkısının  $TiO_2$  üzerinde oksijen adsorplanmasını azalttığını gösterir somut kanıtlar elde edilmiştir. Bu sonuç itibarı ile oksijen adsorplanması sırasında taşma olayının gerçekleşmediği kesinlik kazanmıştır. Dolayısı ile taşma olayının kinetik parametrelerini

bulmayı sağlayacak Pt folyo ve Pt/SiO<sub>2</sub> ile TiO<sub>2</sub> mekanik karışımları ile yapılması öngörülen deneyler proje kapsamında çıkarılmıştır. Oksijen adsorplanmasının metal parçacık büyüklüğü ile ilişkilendirileceği deneyler yapılmıştır. Ayrıca, platinin etki değerliğinin TiO<sub>2</sub> üzerindeki oksijen adsorplanmasını etkilemediğini kanıtlayan sonuçlar elde edilebilmiştir. Bu sonuçlar, Schottky etkisi ile ilgili varsayımların en azından oksijen adsorplanması için geçerli olmadığını kanıtlamaktadır.

Metal dağılımının (dispersion) ölçülmesi için kullanılan hidrojen adsorplanması yönteminde ise hidrojenin taşma olayı sonucu TiO<sub>2</sub> üzerinde tersinmez adsorplanmasından kaynaklanan ciddi ölçüm hataları doğmuştur. Parçacık büyüklüğü dağılımı ölçümlerini yapabilmek amacı ile Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM) için numune hazırlanmış ancak ODTÜ Metalürji Mühendisliği Bölümünde bulunan TEM cihazının operatörlerinin toz numunelerde deneyimlerinin olmaması nedeni ile bu ölçümler yaptırılmamıştır.

Bu çalışma sırasında reaksiyon hızının metallsiz ortamlarda ölçümü 80 °C sıcaklıkta yapılabilmiş, metalli numuneler için hazırlanan deney düzeneğinde ortam sıcaklığı oda sıcaklığında olmak durumunda olduğundan gözlenebilir bir dönüşüm sağlanamamıştır.

## 2. GELİŞME

### 2. 1. TEORİK ESASLAR

#### 2.1.1. Fotokatalitik Reaksiyonlar

Fotokatalitik reaksiyon ifadesi foton etkisi ile katalizör etkisinin aynı anda kullanıldığı sistemler için kullanılır. Bu tür sistemlerde reaksiyonlar iki değişik şekilde gerçekleşebilir: (1) fotonlar tepkenlerle etkileşime girerek onları reaksiyona girecek bir ara elektronik yapıya dönüştürebilir. Katalizör, bu ara ürünü dönüştürmekle yükümlüdür. (2) Bazı sistemlerde fotonlar katalizör içinde değişimlere yol açabilir ve fotonlar aracılığı ile katalizör içinde oluşan yeni elektronik haller tepkenlerin dönüşümünü sağlayabilir (Linsebigler *et. al.*, 1995). Bu mekanizmalardan hangisinin gerçekleşeceği, kullanılan ışığın dalga boyu ile tepkenin ve foto katalizörün ışık soğurma karakteristiğine bağlıdır.

#### 2.1.2 Metal katkılı fotokatalizörler

Karanlık ve ışıklı ortam ölçümlerinin sonuçlarına göre, TiO<sub>2</sub> saf halde iken organik maddelerin toplam oksitlenmesine yönelik katalitik aktifliği çok iyi değildir. Ancak, Pt veya W gibi metallerle katılandırıldığı zaman düşük sıcaklıklarda aktifleşmekte ve 200 0C civarında %100 dönüşümlere elverişli aktifliğe ulaşmaktadır (Papefthimiou *et al.*, 1998). Isıl etkinin yanı sıra UV ışınması kullanıldığında, %100 dönüşüm için gerekli sıcaklıklar 70 0C civarına düşmektedir (Fu *et al.*, 1995). Ancak, foto katalizörlerin etkin olması beklenen oda sıcaklığındaki aktiviteleri hala son derece düşüktür. Oda sıcaklığında yüksek aktivite gösteren katalizörlerle ilgili çalışmalar devam etmekte, bu hususta rasyonel bir katalizör tasarımı yapabilmek için gerekli temel bilgileri elde etmek amacı ile yapılan çalışmalara literatürde sıklıkla rastlanmaktadır. Bu çalışmalarda, fotokatalitik reaksiyon mekanizmaları incelenmekte, yüzeydeki ara ürünler doğrudan ya da dolaylı olarak incelenmektedir (Örneğin Larson *et al.*, 1995; Kennedy ve Datye 1999).

Literatürde yer alan çalışmalarda kullanılan metalin yanı sıra dönüştürülecek tepkenin de reaksiyonun quantum verimini etkilediği gözlemlenmiştir. Örneğin, aseton'un foto-parçalanması

sırasında Pt eklenmesi quantum verimini %20 ila %40 arasında düşürürken, CO foto-oksidasyonu sırasında Pt eklenmesi quantum verimini bir merteye artırabilmektedir (Vorontsov, *et al.*, 1997).

### 2.1.3 Schottky etkisi

Literatürdeki çalışmalarda gündeme gelen ve tartışma konusu olan önemli bir husus metalin bir yarı iletken olan  $TiO_2$  üzerindeki etkisidir. Yakın zamana kadar ağırlık kazanan Schottky engeli varsayımında, metalin temas halinde olduğu yarı iletkenle bir Schottky engeli oluşturduğu, bunun da elektron delik geri birleşme olasılığını azalttığı, dolayısı ile reaksiyonun kuantum verimini yükselttiği tezi savunulmuştur (Linslebigler, *et al.*, 1995). Ancak yukarıda da açıklandığı gibi, reaksiyonun quantum verimi tepkene de güçlü bir şekilde bağlıdır. Fotokatalitik etkinliği bilinen  $TiO_2$ 'nin, Pt ile zenginleştirildiğinde oksitlenme reaksiyonlarına yönelik aktifliğinin ve  $CO_2$  seçiciliğinin arttığı bilinmektedir. Bu artışların Metal-Yarı İletken arayüzünde oluşan bir Schottky engelinden ötürü olduğu yaygın olarak savunulmaktadır. Oluşan Schottky engeli sayesinde elektronların Pt- $TiO_2$  arayüzüne çekilmesi söz konusudur. Bu çekilmeden ötürü elektron delik çiftlerinin yapı içerisinde ya da yüzeyde egzotermik olarak birleşme olasılıklarının azaldığı savunulmakta, bunun da reaksiyonun quantum verimini artırdığı düşünülmektedir. Bu düşünce ancak elektron-delik çiftlerinin reaksiyon ortamındaki ömürlerinin hız belirleyici olması durumunda geçerli olabilir. Yük taşıyıcılarının Schottky etkisi ile tuzaklanması (trapping) sonucunda Elektron-delik çiftlerinin  $TiO_2$  yapısı içerisinde yaklaşık ömürlerinin nanosaniyenin bir kesiri kadar uzadığı bilinmektedir (Linslebigler, *et al.*, 1995). Ayrıca,  $e^-h^+$  geribirleşme olaylarının pikosaniye mertebelerinde gerçekleştikleri bilinmektedir (Alberici ve Jardim, 1997). Dolayısı ile, bu basamağın hız belirleyici olabilmesi için reaksiyonun geri kalan basamaklarının bu zaman aralığından daha kısa süre içinde gerçekleşmesi gerekmektedir. Bununla ilgili en kesin kanıtların fotokatalitik reaksiyonların yüzeyde gerçekleşen basamakların *in-situ* yöntemler kullanılarak incelenmesi ve bunların hız sabitlerinin doğrudan yöntemlerle belirlenmesi sonucunda elde edilmesi gerekmektedir. Bu detayda incelemeler karmaşık reaksiyonlar için teknolojik

açından şimdilik zor olduğundan, şu anki yorumlar global kinetik ölçümlere dayalı uygun deney tasarımları sonucuna dayandırılmak zorundadır.

#### 2.1.4 Taşma olayları

Literatürde taşma olayları 60lı yıllardan beri bilinmektedir. Taşma olayı destekli metal katalizörlerde yaygın olarak gözlemlenmektedir. Bu olay iki fazlı bir katı sisteminde adsorbanın fazlardan birinde adsorplanması ve/veya parçalanması sonrasında normalde bu maddeyi adsorplayamayan diğer faz üzerine yüzey difüzyonu ve değiş/tokuş mekanizmaları aracılığı ile geçişi şeklinde tanımlanır. Son yıllarda taşma olayı sistematik olarak katalitik reaksiyonların seçiciliğini artırmakta ve deaktivasyonu engellemekte kullanılmaya başlanmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlarda metalin taşma olayı üzerindeki etkisi Falconer ve Magrini-Bair (1998) tarafından bir sav olarak atılmıştır. Bu konuda, ara ürünlerin metal ve/veya destek üzerinde yüzey ya da gaz fazından geçişi ile tepkimeye girebileceğini kanıtlayan deneyler literatürde yer almaya başlamıştır (Kennedy ve Datye, 1998).

#### 2.1.5 Reaksiyonun hızını etkileyen faktörler

Herhangi bir reaksiyon gibi fotokatalitik reaksiyonların hızı da çeşitli faktörlere bağlıdır. Bu faktörler literatürde değişik amaçlı çalışmalarda incelenmiştir. Bu kısımda bu çalışmaların kısa bir derlemesi sunulacaktır.

Kütle transferi etkileri: Heterojen katalizörün yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun hızı çok yüksekse, tepkenlerin katalizör yüzeyine ve/veya aktif merkeze ulaşması hız belirleyici olabilir. Bu etkilerin  $TiO_2$ 'nin fotokatalizör olarak kullanıldığı sistemlerde deneysel ve yarı-deneysel (semi-empirical) yöntemlerle incelenmesi literatürde çalışılmıştır. Bu çalışmalardan birisinde gaz fazında trikloroetilen'in parçalanma hızı, gaz debisine bağlı olarak incelenmiş ve düşük debilerde reaksiyon hızının kütle transferine bağlı olduğu gözlemlenmiştir (Wang *et al.*, 1998). Ancak bu çalışmada fotokatalizör, cam boncuklar üzerine sabitlenerek reaktöre yüklenmiştir. Bu tür sistemlerde düşük debilerde kanallaşma (channelling) söz konusu olabilir ve giren gazın tümü reaktörde bulunan katalizör

yüzeyinin tamamı ile etkileşime girmeden çıkabilir. Alberici ve Jardim (1997) yarı-deneysel bir analizle gaz fazında kütle transfer katsayılarını hesaplamış ve 20 gibi düşük bir Reynolds sayısında bile kütle transferi etkisinin ihmal edilebilecek boyutta olduğunu göstermişlerdir. Bu iki çalışmanın kıyaslanması sonucunda, Wang *et al.* (1998) tarafından kütle transferi olarak yorumlanan etkinin kanallaşma nedeniyle olduğu düşünülmektedir. Fotokatalitik sistemlerde, reaksiyon hızının yeterince düşük olması, hız belirleyici basamağın reaksiyon olması sonucunu doğurmaktadır.

Işık dalga boyu: Foto-katalitik reaksiyonlarda ışığın dalga-boyunun reaksiyon hızına etkisi kullanılan fotokatalizörün yasak enerji aralığına bağlıdır.  $TiO_2$ 'nin yasak enerji aralığı 3.2 eV civarındadır. Bu aralıktaki elektronları uyarmak için gerekli ışın dalga boyu 385 nm'den daha düşük olmak zorundadır.  $TiO_2$ 'nin kullanılan formlarındaki yapısal düzensizlikler nedeni ile 250-360 nm dalga boyları arasındaki ışımalarda VOC(buharlaştırılabilir organik karbon) dönüşüm reaksiyonlarının quantum veriminde bir değişiklik gözlemlenmemiştir (Alberici ve Jardim, 1997).

Işığın şiddeti: Foto-katalitik reaksiyonlarda reaksiyon hız sabiti ışığın şiddetine aşağıdaki denklemdeki gibi bağlıdır:

$$k = k_0 I^\alpha \quad (1)$$

Bu eşitlikte  $k$ , reaksiyon hız sabitini,  $I$  ise ışığın şiddetini gösterir (Wang,*et al.*, 1998). Denklemin mertebesi olan  $\alpha$ 'nın reaksiyon sırasında elektron-delik geri birleşme olasılığı ile ilişkisi olduğu savunulmaktadır (Jacoby et al., 1995). Bu kurama göre  $\alpha$ 'nın 1 civarında olduğu durumlarda e-h çiftleri reaksiyon tarafından hızla tüketilmekte, e-h geribirleşme reaksiyonlarının ağırlık kazanması halinde ise  $\alpha$ 'nın 0.5 değeri civarında olması gerekmektedir.

Reaksiyon mekanizması: Yapılan çeşitli çalışmalarda fotokatalitik reaksiyonların tepkenlere göre Langmuir-Hinshelwood mekanizması ile gerçekleştiği gözlemlenmiştir (Falconer ve Magrini-Bair, 1998,; Alberici ve Jardim, 1997; Sauer ve Ollis, 1996). Langmuir-Hinshelwood mekanizmasındaki varsayımlar tepkenlerin adsorplanması ve ürünün desorplanması basamaklarının çok hızlı gerçekleşmesi nedeni ile yalancı-denge (pseudo-equilibrium) durumunda olması ve yüzey reaksiyon basamağının hız belirleyici olmasıdır. Ancak, TCE (trikloroetilen) parçalanması reaksiyonu sırasında



adsorplanma basamağının hız belirleyici olduğu gözlemlenmiştir (Wang *et al.*, 1998). Adsorplanma yüzeyini artırıcı etkisi olan ancak fotoaktif olmayan aktif karbonun  $TiO_2$  ile karıştırılarak, suda çözülmüş fenol'ün giderilmesi sırasında gözlemlenen sinerji, fenol'ün fotokatalizör üzerinde adsorplanma hızının artmasına bağlanmıştır (Matos *et al.*, 1998).

Katalizör deaktivasyonu:  $TiO_2$ 'nin en önemli dezavantajlarından birisi hızlı deaktivasyona uğramasıdır. Deaktivasyonun gerekçeleri kesin olarak belirlenmemiş olmakla birlikte, bir karbon tabakası birikimi sonucunda gerçekleştiği savunulmaktadır. Ancak gaz fazı reaksiyonları sırasında nemli hava kullanıldığı takdirde deaktivasyon yavaşlamaktadır (Fu *et al.*, 1995). Bunun gerekçesi olarak, suyun yüzeydeki aktif merkezler üzerinde tepken veya ara ürünle rekabetçi (competitive) olarak adsorplanarak OH grupları oluşturması gösterilmektedir (Agugliaro *et al.*, 1998; Mendez-Roman ve Cordona-Martinez, 1998). Diğer taraftan, yüzeydeki OH gruplarının ve bunların taşıdıkları asiditenin fotokatalitik reaksiyonlar üzerindeki etkileri incelenmiştir (Mendez-Roman ve Cordona-Martinez, 1998). OH gruplarının fotokatalitik reaksiyonlar sırasında gerçekleşen zincirleme reaksiyonları başlatıcı rolleri reaksiyon mekanizmalarında yer almaktadır (Agugliaro *et al.*, 1998).

Suyun etkisi: Sitkiewitz ve Heller (1996) katalizörün suyun bulunmadığı ortamlarda hızla deaktive olduğunu, su buharının bulunduğu ortamlarda ise aktivitesini 300 saat boyunca koruduğunu gözlemlemişlerdir. Benzer gözlemler, konu ile ilgili yapılan diğer çalışmalarda da vurgulanmaktadır (örneğin Fu *et al.*, 1995).

#### 2.1.6. $TiO_2$ üzerinde oksijen adsorplanması

$TiO_2$  üzerinde oksijen adsorplanması çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmış, bu çalışmalar genellikle ince film yüzeylerinde ve ultra yüksek vakum koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu konuda yapılan çalışmalardan ilerde söz edilecektir. Burada öncelikle toz numune kullanılarak Elektron Spin Rezonans (ESR) yöntemi ile rutil (rutile) fazındaki  $TiO_2$  üzerinde yapılan oksijen adsorplanması çalışmasına yer vermekte yarar vardır. Bu çalışmada öncelikle vakum altındaki  $TiO_2$  ESR kullanılarak karakterize edilmiş ve  $Ti^{+3}$  ile F merkezlerinden kaynaklanan iki ESR sinyali kaydedilmiştir. Burada F

merkezleri, yapı içindeki deliğin (hole) bir elektron yakalayarak lokalize bir elektron merkezine dönüştükten sonraki haline verilen ad olarak geçmektedir. Aynı çalışmada, F merkezlerinin yüzeye ait oldukları belirlenmiş, ve oksijen adsorplanmasının bu merkezler üzerinde gerçekleştiği yolunda deneysel kanıtlar ortaya konulmuştur. Adsorplanma sonrasında oksijenin  $O_2^-$  durumunda olduğunu gösterir ESR kanıtları elde edilmiştir (Qin, D. *et al.*, 1992).

İnce film üzerinde yapılan erken çalışmalardan birisinde iletkenlik ve yüzey potansiyel ölçümleri sonrasında oksijen adsorplanmasının defekt merkezlerinde gerçekleştiği, adsorplanma sonrasında oksijenin  $O_2^-$  durumuna geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca düşük sıcaklıkta oksijen adsorplanmasının yük transferi olaylarını belirlediği ancak oksijenin desorplandığı yüksek sıcaklıklarda yük transferinin yüzey altındaki defekt reaksiyonları nedeniyle gerçekleştiği yorumları yapılmıştır (Göpel *et al.*, 1983).

Kurtz *et al.* (1989), tavllanmış (annealed)  $TiO_2$  (110) yüzeyi üzerinde oksijen adsorplanmasını incelemiştir. Bu çalışmadan elde ettikleri sonuçları kısaca özetlemek gerekirse, oksijen adsorplanmasının 400 K üstünde sıcaklıklarda paçalanma şeklinde gerçekleştiği, bu sıcaklığın çok altında ise moleküler adsorplanmanın bir yoğunlaşma mekanizması ile oluştuğu, oksijen adsorplanması sonrasında ise Fermi seviyesi ile Valans bandının en üst sınırındaki ayırımın azaldığı (bununla ilgili olarak work function değişiminin de arttığı), ve tavllanmış yüzeylerde oksijen adsorplanması sonrasında faz dönüşümünün gözlemlendiği.

$TiO_2$ (110) üzerinde fotokimyasal yöntemler kullanılarak iki oksijen adsorplanma halinin olduğu CO oksidasyon reaksiyonu kullanılarak belirlenmiştir (Lu *et al.*, 1995). Bu çalışmanın sonuçlarına göre oksijen adsorplanması moleküler olarak gerçekleşmektedir. Moleküler olarak adsorplanan oksijen  $\alpha$  kanalı ve  $\beta$  kanalı olarak adlandırılan iki değişik adsorplanma halinde bulunmaktadır.  $\alpha$  kanalında adsorplanmış oksijen fotoaktif edilerek CO oksidasyonu reaksiyonunu gerçekleştirebilmektedir.  $\beta$  kanalındaki oksijen ise sadece fotodesorplanma gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca 200 K üstündeki sıcaklıklarda  $\beta$  kanalı oksijeni,  $\alpha$  kanalı formuna dönüşebilmektedir. Yine bu çalışmada daha önceki

çalışmalarda da belirtildiği gibi molaküler oksijenin adsorplandıktan sonra süperoksit ( $O_2^-$ ) formunda olabileceği belirtilmektedir

Gaz fazındaki  $O_2$  ile  $TiO_2$  üzerinde adsorplanan  $H_2O$  içindeki oksijenin değiş tokuş reaksiyonunun hızının UV ışınması altında dramatik bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir (Mugli ve Falconer, 1999). Aynı çalışmada, bu değiş tokuş olaylarının  $CO_2$  için geçerli olmadığı, ayrıca yüzeyde adsorplanmış organik maddelerin bulunması halinde değiş tokuş olaylarının yavaşladığı, ve bunun da oksijenin adsorplanmasının engellenmesi ile ilişkili olduğu bildirilmektedir. Bu veriler ışığında, oksijen değiş tokuş olaylarının adsorplanma sonrasında gerçekleştiği sonucuna varılmaktadır.

Aqua çözelti içinde kullanılan  $Pt/TiO_2$  elektrotları üzerinde potansiyel süpürme (potential sweep) yöntemi ile çalışılan oksijen adsorplanması deneylerinin sonucunda  $TiO_2$  üzerinde oksijen taşması gözlemlenmiştir (Lin, 1999). Bu çalışmada oksijen taşması için dolaylı kanıtlar sunulmakla birlikte, potansiyel süpürme sonucunda elde edilen akım-voltaj (I-V) diyagramlarındaki davranışlar yorumlanarak, oksijen taşmasının gerçekleştiği, oksijen taşması sonrasında yüzeyde ve yığında oksijen difüzyonu gerçekleştiği, yığına giden oksijenin aradaki (interstitial) oksijene dönüştüğü öne sürülmektedir.

## 2.2 YÖNTEM

### 2.2.1 Katalizör hazırlanması

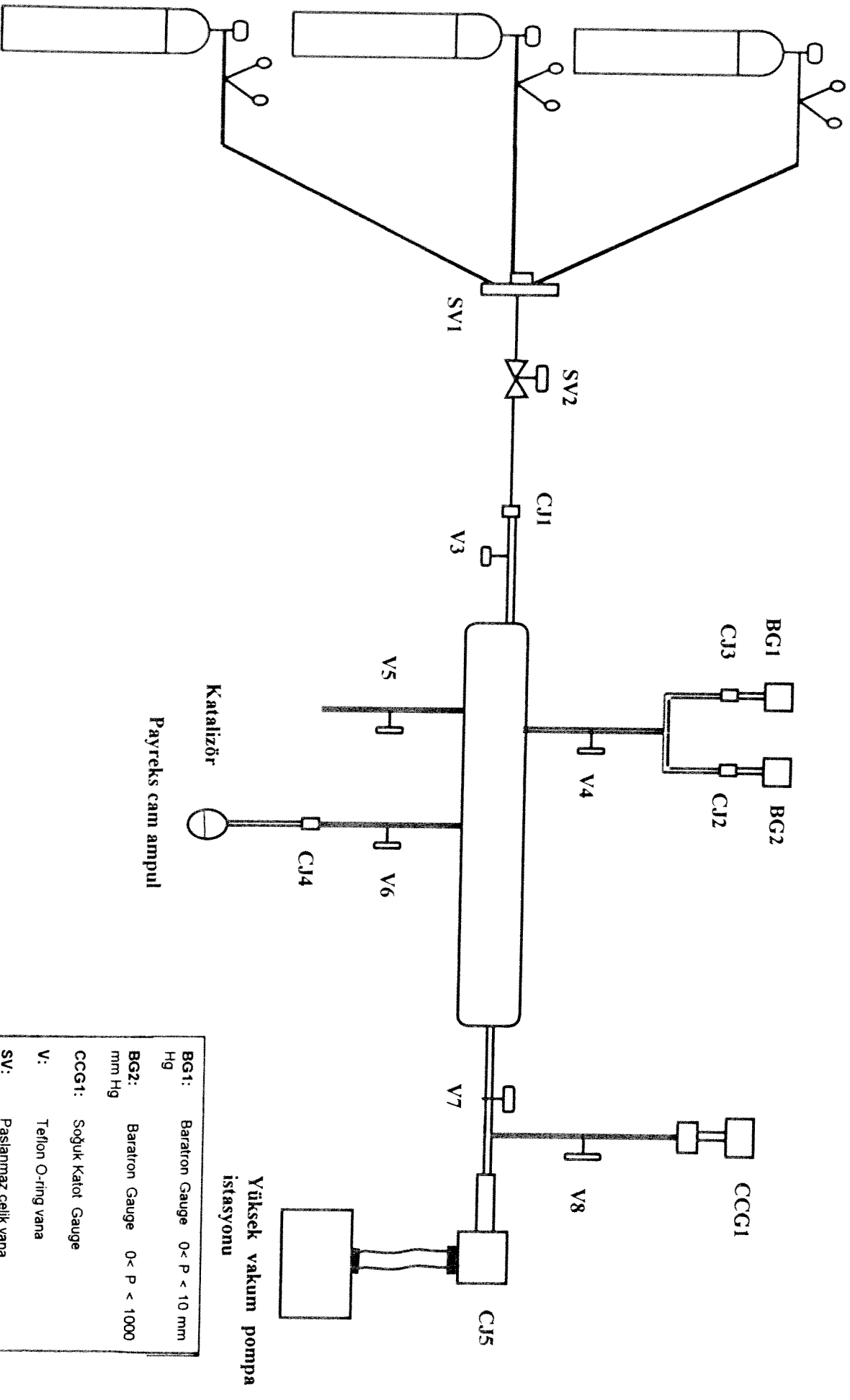
Bu çalışmada kullanılan metal katkılı katalizörler ıslaklık başlangıcı (incipient wetness) yöntemi ile hazırlanmıştır. Bu yöntemde, yeterli miktarda  $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$ , (Johnson Matthey), destek yüzeyini kaplayacak miktarda su içinde çözülür. Bu çözelti,  $TiO_2$  (Degussa P25) üzerine emdirilir. Oluşan çamur önce oda sıcaklığında daha sonra ise  $110^\circ C$ 'de kurutulur. Pt'nin metal hale indirgenmesi hidrojen ortamında  $350^\circ C$ 'de gerçekleştirilir. Bu çalışmada kullanılan katkısız  $TiO_2$ , alındığı hali ile başka hiç bir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır.

### 2.2.2 Adsorplanma deneyleri

Adsorplanma deneyleri, laboratuvarımızda kurulan bir vakum manifoldu kullanılarak yapılmıştır. Bu vakum manifoldu,  $10^{-5}$ Torr tabansayım (background) basıncına elverişli şekilde tasarlanmıştır. Vakum sağlamak için bir mekanik bir pompa ile seri bağlı bir Turbomoleküler pompa (Varian V-70) kullanılmıştır. Basınç ölçümleri üç değişik aralıkta hassas bir şekilde ölçülebilmektedir. Vakum basınçları ( $10^{-2}$  Torr) bir soğuk katot basınçölçer ile izlenmiş,  $10^{-2}$ -10 Torr ve  $10^{-1}$ -1000 Torr aralıklarında duyarlı bir şekilde basınç ölçülebilmek için iki ayrı kapasitans basınçölçer kullanılmıştır. Manifold'un şematik çizimi Şekil 1'de verilmiştir.

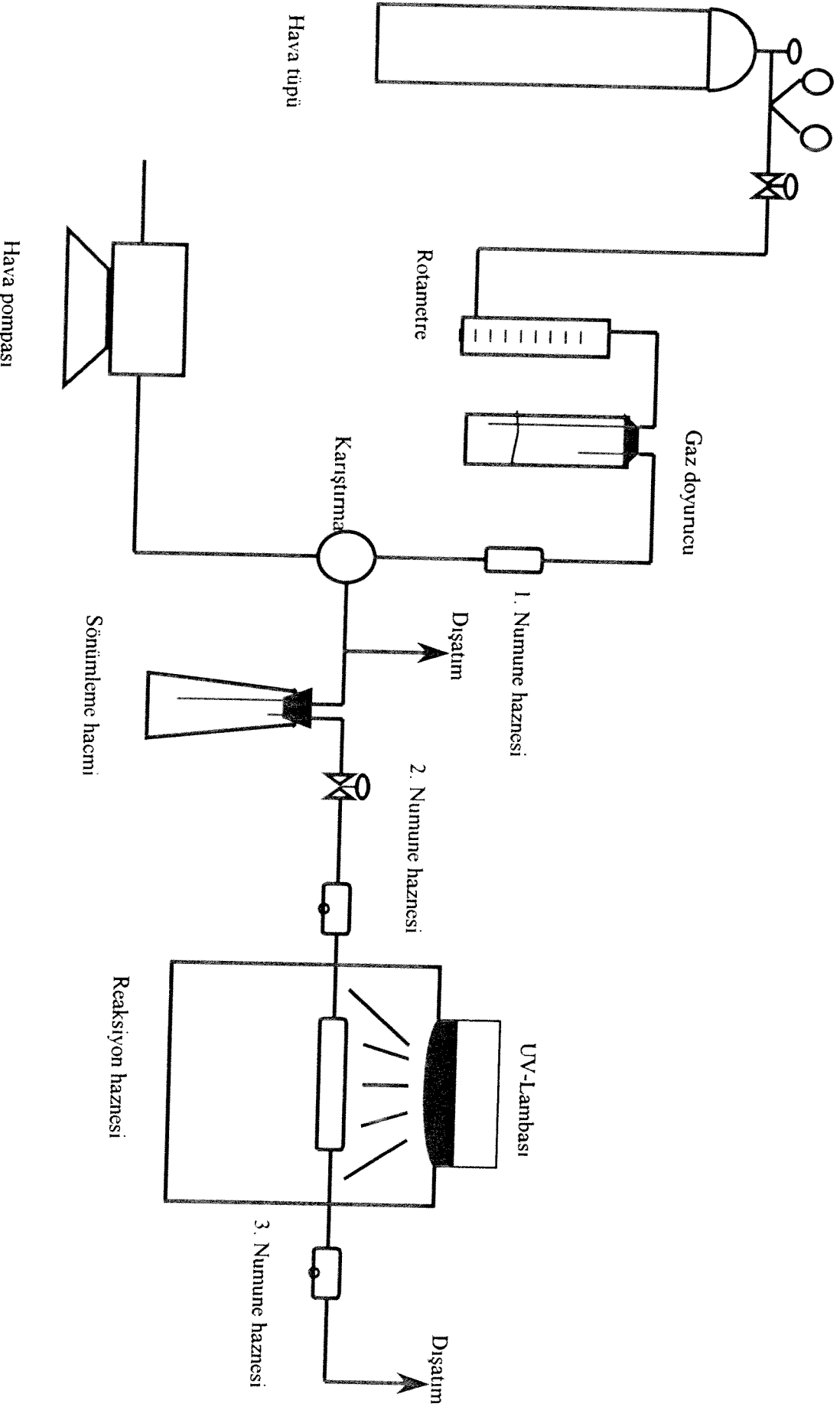
### 2.2.3 Reaksiyon deneyleri

Reaksiyon deneyleri için laboratuvarımızda bir gaz hazırlama ve reaksiyon ünitesi kurulmuştur. Gaz karışımının ithal yoluyla eldesi çok pahalı olduğundan bu karışım laboratuvarımızda deney sırasında hazırlanabilecek şekilde bir ünite tasarlanmış ve bu ünite reaksiyon ünitesine seri olarak bağlanmıştır. Gaz karışımını hazırlamak için gaz tüpünden gerekli miktarda kuru hava bir iğne vana ile ayarlanarak sıvı benzen içeren bir gaz doyurucuya gönderilmiştir. Gaz doyurucu çıkışında gazlar bir karıştırma ünitesinde akvaryum pompası yardımı ile atmosferik hava ile karıştırılmış ve bu karışımın gerekli miktarı reaktöre, fazlası ise dışatım (purge) hattına yollanmıştır. Bu şekilde hazırlanan gaz karışımı dolgu yatağı ya da ince film tarzında katalizör yüklenmiş reaktörde dönüştürülmüştür. Gaz karışımı reaktör giriş ve çıkışlarında bileşimi için bir Gaz Kromatografi kullanılarak (HP 5890) analiz edilmiştir. Benzen analizleri HP-1(methyl silicon gum, 5m, 0.53mm çap, 2.65 µm film kalınlığı) türü bir kolon kullanılarak alev iyonlaştırma dedektöründe (FID) yapılmıştır. Karbondioksit, su ve hava analizleri ise karışım Poropak Q kolonunda ayrıştırıldıktan sonra ısı iletkenlik dedektöründe (TCD) yapılmıştır. Gaz hazırlama ve reaksiyon ünitelerinin şematik çizimleri Şekil 2'de detaylı olarak gösterilmektedir.



Şekil 1. Adsorplanma Manifoldu

BG1:	Baratron Gauge	0 < P < 10 mm Hg
BG2:	Baratron Gauge	0 < P < 1000 mm Hg
CCG1:	Soğuk Katot Gauge	
V:	Teflon O-ring vana	
SV:	Paslanmaz çelik vana	
CJ:	Cajon bağlantılı parçası	



Şekil 2. Gaz karışımı hazırlama ve reaksiyon üniteleri

## 2.3 BULGULAR VE TARTIŞMA

### 2.3.1 Metal parçacık büyüklüğünün belirlenmesi:

Bu çalışmada kullanılan destekli metal katalizörlerindeki metal parçacık boyutlarının belirlenmesi için Uner *et al.*(1995) tarafından önerilen uyarlanmış hidrojen adsorplanması yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde adsorplanma deneylerinde uygulanan prosedür uygulanmış, ancak hidrojen adsorplanması 50 °C sıcaklıkta yapılmıştır. Bu sıcaklıkta metal üzerinde adsorplanan hidrojenin miktarında oda sıcaklığına nazaran bir değişiklik olmadığı, destek üzerine taşan hidrojen miktarında önemli ölçüde azalma olduğu dolayısı ile elde edilen metal dağılım oranlarının (dispersion) daha doğru bir şekilde ölçülebildiği daha önceki bir çalışmada (Uner, 1995) gösterilmiştir. Bu yöntem kullanılarak ölçülen metal dispersiyonları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1 Hidrojen adsorplanması ile belirlenen metal dağılım oranları

Pt ağırlık yüzdesi	H <sub>ads</sub> /Pt oranı	Metal dağılım yüzdesi	H <sub>ads</sub> /gram Katalizör oranı
0.0001	6.41	641	32.9 10 <sup>-9</sup>
0.01	2.31	231	1.18 10 <sup>-6</sup>
0.1	0.038	3.8	0.19 10 <sup>-6</sup>
1.83	0.123	12.3	11.50 10 <sup>-6</sup>

Yukarıdaki tablodaki verilerden, en düşük miktarda Pt içeren katalizörün çok büyük bir hidrojen adsorplanma kapasitesi olduğu, oluşan hidrojen bağlarının da son derece güçlü olduğu sonucu çıkmaktadır. Yüksek sıcaklıklar kullanılmasına rağmen, birim metal başına düşen metal/destek arayüzünün en yüksek oranda olması nedeni ile tersinmez hidrojen taşması gerçekleştiği düşünülmektedir. Tablodaki en son sütunda ise beher gram katalizör üzerinde adsorplanan hidrojen miktarı verilmektedir. Bu sonuçlarda bir dalgalanma söz konusu olmakla birlikte genel davranış metal miktarının artması ile adsorplanan hidrojenin miktarının artması şeklindedir. Bu da adsorplanmanın ağırlıklı metal üzerinde gerçekleştiğini göstermektedir.

### 2.3.2 Oksijen adsorplanması:

Bu proje sunulduğunda, metal katkı maddesinin fotokatalitik reaksiyonlar üzerindeki etkilerinin incelenmesi için yola çıkılmıştır. Çalışmaya başlanıldığında yapılan taşma varsayımı şu şekildedir:

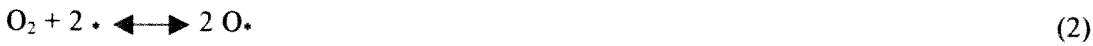
*Metal katkı maddelerinin esas işlevi TiO<sub>2</sub> yüzeyinin oksijen adsorplanma kapasitesini taşma mekanizması yolu ile artırmaktır. Pt bulunmayan ortamda moleküler olarak adsorplanan oksijen, Pt bulunan ortamlarda parçalanma yolu ile adsorplanabilir. Bunun nihai etkisi reaksiyon hızını artırmak yönündedir.*

Bu varsayımı sınamak için metalli ve metallsiz katalizörler üzerinde oksijen adsorplanma izotermi öncelikle mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak hesaplanmış, daha sonra bu izotermi deneysel olarak ölçülerek model sonuçları ile nicel olarak kıyaslanmıştır.

### 2.3.3 Taşma olayının mikrokinetik analiz yöntemi ile modellenmesi:

Taşma olayı basit bir değiş-tokuş reaksiyonu olarak imgeledikten sonra TiO<sub>2</sub> ve Pt/TiO<sub>2</sub> sistemlerinde aşağıdaki reaksiyon ara basamakları adsorplanma süreci için öngörülmüştür.

TiO<sub>2</sub> üzerinde sadece parçalanır adsorplanma/desorplanma reaksiyonları gerçekleşir:



Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde ise parçalanır adsorplanma/desorplanma reaksiyonlarının yanı sıra Pt üzerinden TiO<sub>2</sub> üzerine tersinmez taşma reaksiyonu gerçekleşmektedir:



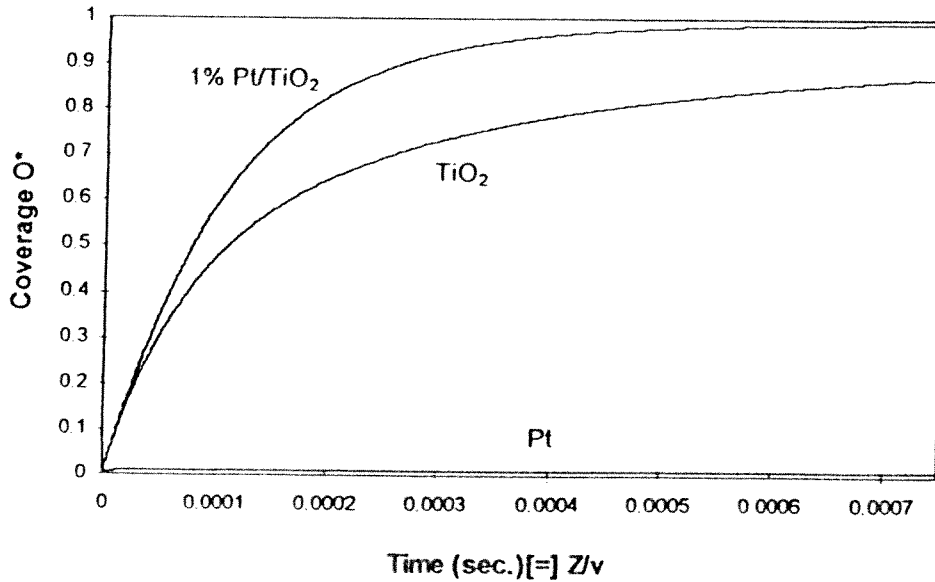
Bu reaksiyonların hız sabitleri ince film sistemlerinde elde edilen yapışma katsayısı ve desorplanma aktivasyon enerji değerleri kullanılarak hesaplanmış ve kesikli bir sistemde adsorplanma olayı modellenmiştir. Literatürden elde edilen bu değerler elde edildikleri kaynakları ile birlikte Tablo 2'de gösterilmiştir.



Tablo 2. Mikrokinetik analiz yapmak için literatürden elde edilen adsorplanma/desorplanma ile ilgili parametreler

Yüzey	Yapışma katsayısı, $S_0$	Desorplanma frekans faktörü $v_{des}$ ( $cm^2/s$ )	Desorplanma aktivasyon enerjisi $E_A$ (kJ/mol)	Kaynak
TiO <sub>2</sub>	$8 \cdot 10^{-5}$	$10^{-2}$	94	Göpel <i>et al.</i> (1983)
Pt	0.064	$2.4 \cdot 10^{-2}$	200±20	Yeo <i>et al.</i> (1997) ve içindeki diğer kaynaklar

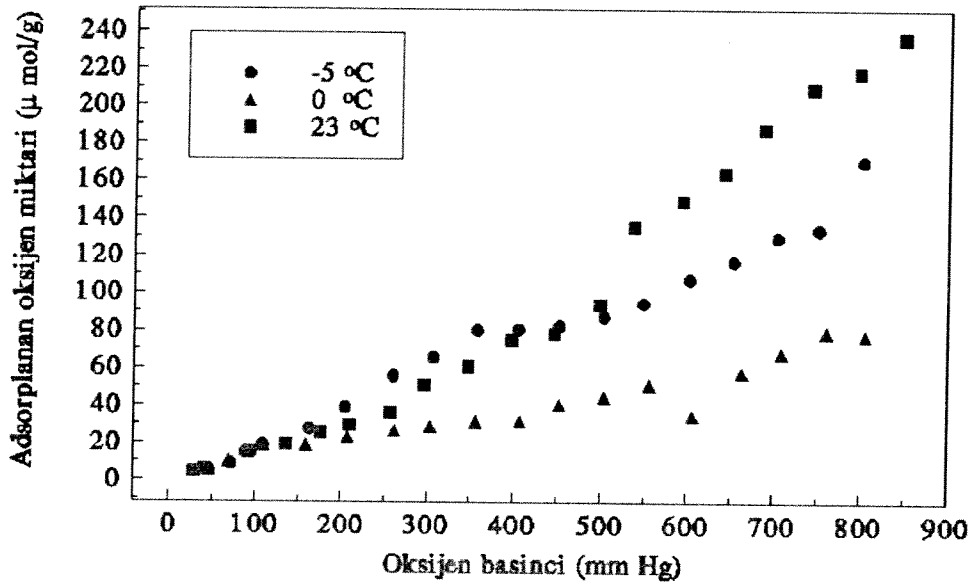
Bu parametreler kullanılarak yapılan hesapların sonucunda, yüzey kaplanma oranının zamana bağlı değişimi Şekil 3'te gösterilmektedir. Bu şekildeki sonuçlar, bu projenin başında varsayımı yapılan Pt bulunan ortamlarda oksijen adsorplanma hızının artması ve TiO<sub>2</sub> üzerindeki oksijen kaplanma oranının artmış olmasını desteklemektedir. Ancak, taşma olayının yüzey diffüzyonu ile belirlenen hızının burada dikkate alınmamış olması sonuçların güvenilirliğini tartışmalı hale getirmektedir. Bilahare yapılan deneyler sonucunda model sonucunun tersine bulgular elde edilmesi de bu modelin yeterli karmaşıklığı içermediğini ortaya koymaktadır.



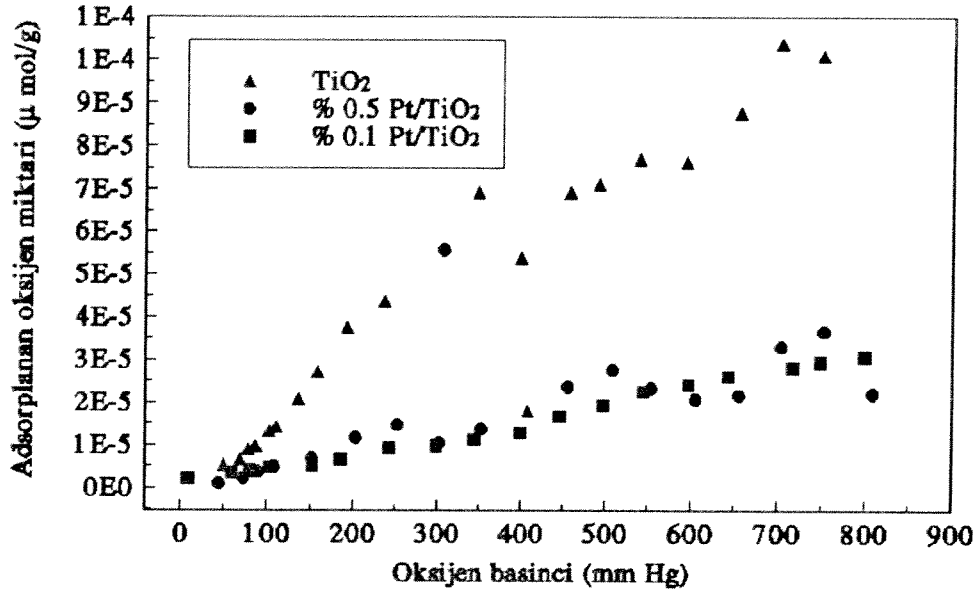
Şekil 3. Mikrokinetik analiz yöntemi ile hesaplanan oksijen adsorplanması süreci. Burada %1 Pt/TiO<sub>2</sub> katalizörünün 21000 Pa Oksijen altında ve 300 K'deki davranışı incelenmiştir.

### 2.3.4 Adsorplanma deneylerinin sonuçları

Yöntem kısmında anlatılan düzende katalizör önce hidrojen ortamında indirgenmiş, daha sonra oksijen adsorplanması deneyleri yapılmıştır. Oksijen adsorplanmasının hem  $\text{TiO}_2$  hem de  $\text{Pt/TiO}_2$  üzerinde son derece hızlı olduğu gözlemlenmiştir. Pt'nin değişik oranlarda  $\text{TiO}_2$  üzerinde yüklendiği durumlarda gerçekleşen oksijen adsorplanmasının izotermi oda sıcaklığında ve  $0^\circ\text{C}$ 'ta ölçülmüştür. Bu ölçümler sonrasında elde edilen izotermi Şekil 4 ve Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 4 ve 5'ten de görüleceği gibi, beklenilen aksine Pt bulunan katalizörlerde oksijen adsorplanmasında bir düşüş gözlemlenmektedir. Bu düşüş, taşma olayının gerçekleşmediğini, tam aksine Pt'nin  $\text{TiO}_2$  üzerindeki oksijen adsorplanmasını engellediğini göstermektedir.

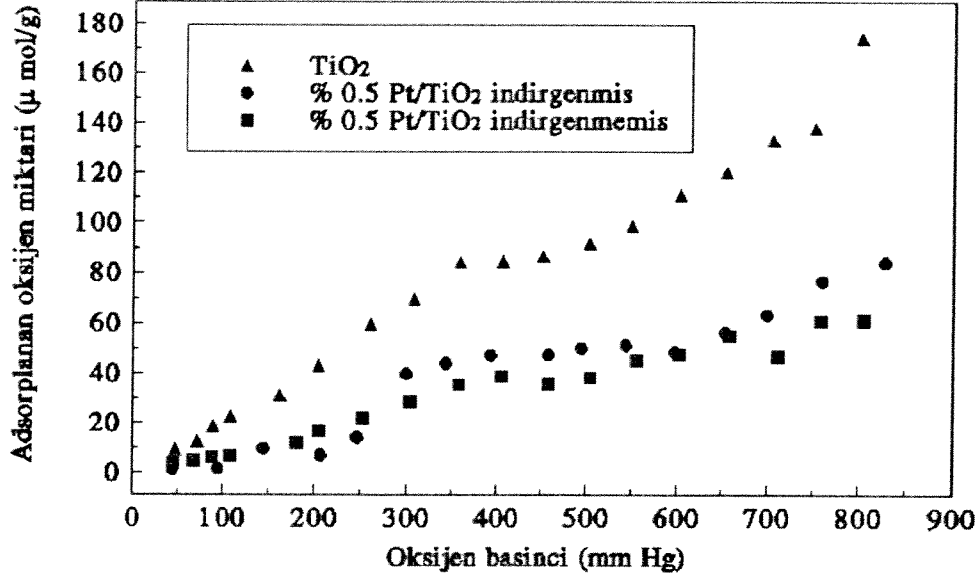


Şekil 4. Sıcaklığın  $\text{TiO}_2$  üzerinde oksijen adsorplanmasına etkisi



Şekil 5. Metalin TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasına etkisi. Ölçümler oda sıcaklığında yapılmıştır.

Pt'nin etki değerliğinin bu olayda bir etkisinin olup olmadığını incelemek amacı ile, %0.5 Pt içeren katalizör üzerinde, Pt indirgenmeden oksijen adsorplanması ölçülmüş ve bu ölçümün sonuçları, saf TiO<sub>2</sub> ve indirgenmiş katalizör üzerinde yapılan ölçümlerle karşılaştırılmıştır. Sonuçları Şekil 6'da gösterilen bu deney, elektron transferi veya yük taşıyıcı tuzaklanması olayının en azından oksijen adsorplanması için geçerli olmadığına en net kanıt olarak burada sunulmaktadır. Bu sonuçların ortaya koyduğu bir diğer etki de hidrojen ortamında yapılan indirgemenin TiO<sub>2</sub>'nin oksijen adsorplama kapasitesinde ölçülebilir bir değişikliğe yol açmadığıdır.



Şekil 6. Pt'nin oksitlenme halinin oksijen adsorplanması üzerindeki etkisi.

Sıcaklığa bağlı olarak elde edilen adsorplanma izotermi Langmuir adsorplanma izotermi ile kıyaslanmış ve Langmuir formuna uygun iki basınç bölgesi olduğu belirlenmiştir. Her iki bölge için Langmuir formunda elde edilen adsorplanma denge sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimi

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (6)$$

denklemleri kullanılarak ve

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

eşitliğinin yardımı ile adsorplanma ısıları hesaplanabilmektedir. Adsorplanma ısılarının katalizördeki metal yüküne bağlı olarak iki değişik basınç aralığındaki değerleri Tablo 3'de gösterilmektedir.

Tablo 3. Oksijen adsorplanma ısısının Pt yüküne bağlı olarak değişimi

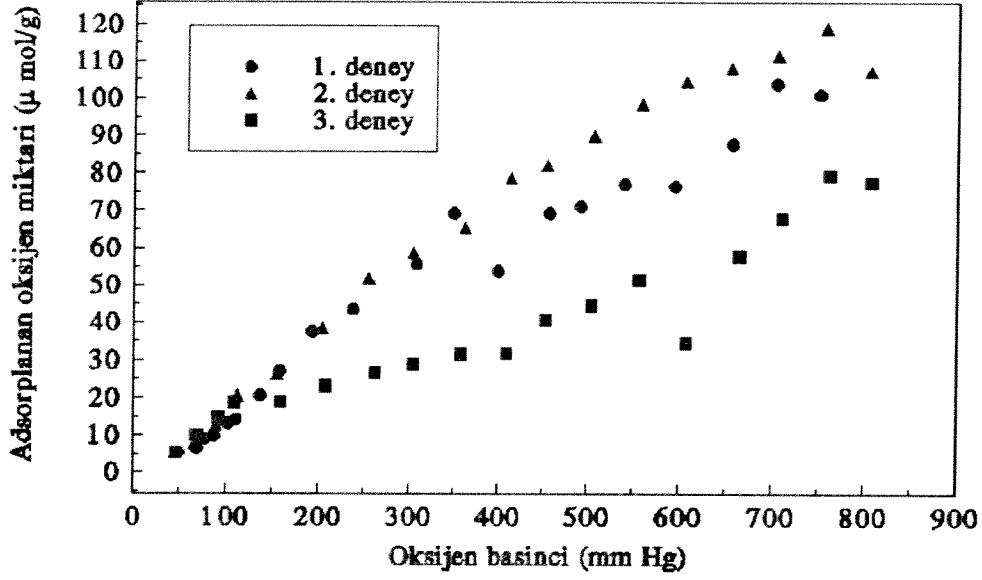
a)  $0 < P < 400$  Torr

	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$K_o(\text{torr}^{-1})$
TiO <sub>2</sub>	-42.54	$1.34 \times 10^{-10}$
0.001	-83.614	$6.74 \times 10^{-31}$
0.01	-16.72	$9.92 \times 10^{-7}$
0.1	-19.021	$1.73 \times 10^{-6}$
0.5	-37.63	$6.19 \times 10^{-12}$
1.83	-170.694	$1.75 \times 10^{-36}$

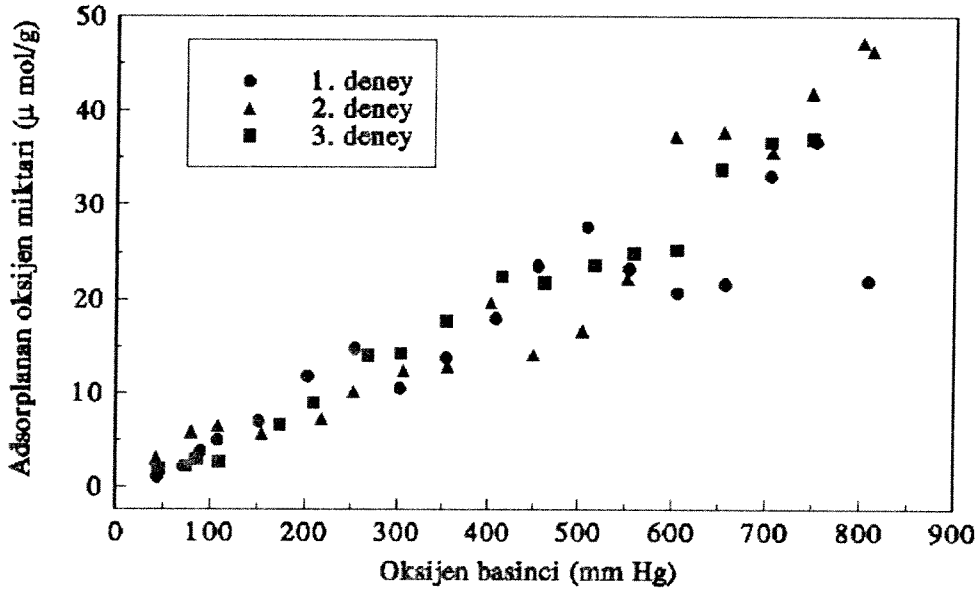
b)  $400 < P < 800$  Torr

	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$K_o(\text{torr}^{-1})$
TiO <sub>2</sub>	-3.194	$2.14 \times 10^{-4}$
0.001	-101.771	$3.43 \times 10^{-33}$
0.01	N/A	N/A
0.1	-36.604	$9.8 \times 10^{-11}$
0.5	-22.038	$6.42 \times 10^{-9}$
1.83	-151.89	$6.05 \times 10^{-33}$

Oksijen adsorplanmasının metal katkısı ile tersinirliğinin olup olmadığı ise, metal katkılı ve metal katkısız sitemlerde oksijenin adsorplanması ve oda sıcaklığında yarım saat vakum uygulanarak yüzeydeki tersinin adsorplanmış moleküllerin desorplanmasının sağlanmasından sonra tekrar oksijen adsorplanması izotermi ölçülmüştür. Bu ölçümlerin sonuçları, saf TiO<sub>2</sub> için Şekil 7'de, Pt içeren TiO<sub>2</sub> için de Şekil 8'de sunulmuştur.



Şekil 7. TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasının tersinirliği ölçümleri. Her bir izoterm ölçümü sonrasında katalizör yüzeyi yarım saat vakum uygulanarak temizlenmiştir.



Şekil 8. Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde oksijen adsorplanmasının tersinirliği ölçümleri. Her bir izoterm ölçümü sonrasında katalizör yüzeyi yarım saat vakum uygulanarak temizlenmiştir.

Adsorplanma deneylerinin sonuçlarını kısaca toplamak gerekirse üç yargı çıkarılabilir: (1) Pt yüklemesi ile  $TiO_2$  üzerinde oksijen adsorplanma kapasitesi düşmektedir. (2) Pt bulunan ortamlarda oksijen adsorplanmasının tersinir olma özelliği artmaktadır. (3) Son olarak ta adsorplanma izotermelerinin tek bir Langmuir formu ile ifade edilebilmesinin mümkün değildir. Bu sonuç, oksijenin  $TiO_2$  üzerinde birden fazla adsorplanma formunun bulunduğunu bildiren çalışmalarla uyum içindedir (Lu *et al.*, 1995).

Bu deneysel sonuçların ışığı altında, başlangıçta öngörülen taşma olayı hipotezinin kullandığımız katalizörler için geçerli olmadığı, dolayısı ile çalışmanın başında öngördüğümüz hipotezin yeniden değerlendirilip, metalin rolü ile ilgili yeni bir hipotezle yola çıkılması gerektiği ortaya çıkmıştır:

*Metalin bulunduğu ortamlarda katalizör deaktivasyonu yavaşlamaktadır. Dolayısı ile metal yüzeyde ara ürün birikmesini engelleyici bir rol oynamaktadır.*

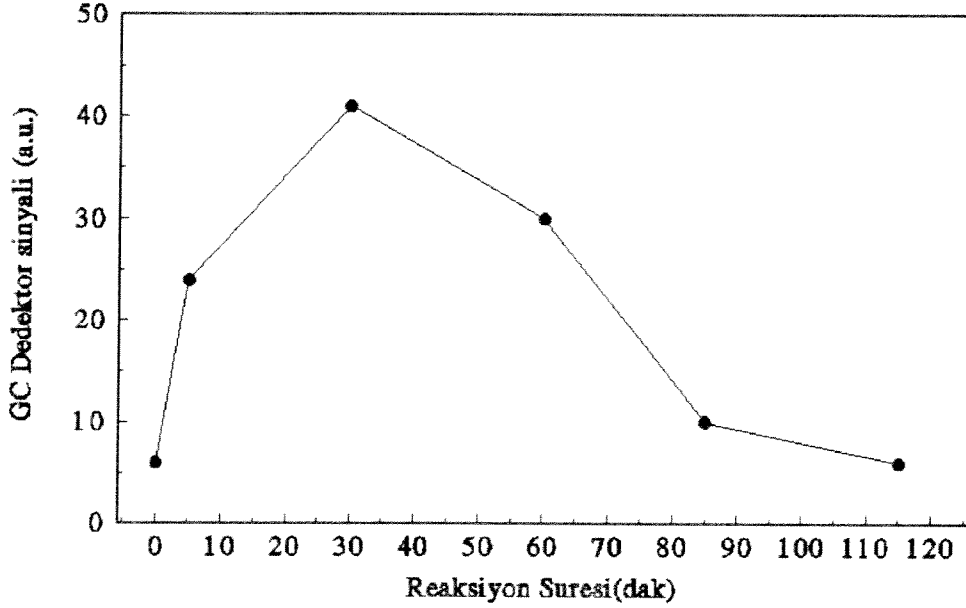
Bu varsayımı sınamak için katalizör deaktivasyonunu inceleyecek şekilde deneyler tasarlanmış ve bu metalsiz ortamda uygulanmıştır. Deney sonuçları ve literatürde yer alan veriler kullanılarak basit reaksiyon meknizmaları modellenmiş, ara basamakların hız sabitlerine metalin etkisi model kullanılarak incelenmiştir.

### 2.3.5 Reaksiyon deneylerinden elde edilen sonuçlar

Saf  $TiO_2$ 'nin foto-katalizör olarak kullanıldığı sistemlerde deneyler yapılmış ve fotokatalizördeki zamana bağlı aktivite kaybının net bir şekilde ölçüldüğü sonuçlar elde edilmiştir. Ancak bu deneyler Pt içeren katalizörler kullanıldığında görünür bir dönüşüm elde edilememiştir. Bunun gerekçeleri ileride detayları ile tartışılacaktır.

Reaksiyon deneylerini yapabilmek için gerekli harmanlanmış gazın temini zor ve pahalı olduğundan bu gaz karışımının laboratuvardaki mevcut olanaklarla hazırlanması için bir düzenek tasarlanmıştır. Bu düzenekte, bir gaz doyurucunun içine yeterli miktarda sıvı benzen konulmuş ve bu sıvı benzenin içinden kuru hava geçirilerek gaz fazında benzen hava karışımı elde edilmiştir. Bu karışım yaklaşık hacimce %4 benzen içermektedir. Bu karışım kullanılarak

45 gram  $TiO_2$  yüklü, dışarıdan ısıtmalı bir fotoreaktörde  $CO_2$  oluşumu izlenmiştir. Bu deneyin sonuçları Şekil 9'da gösterilmektedir.

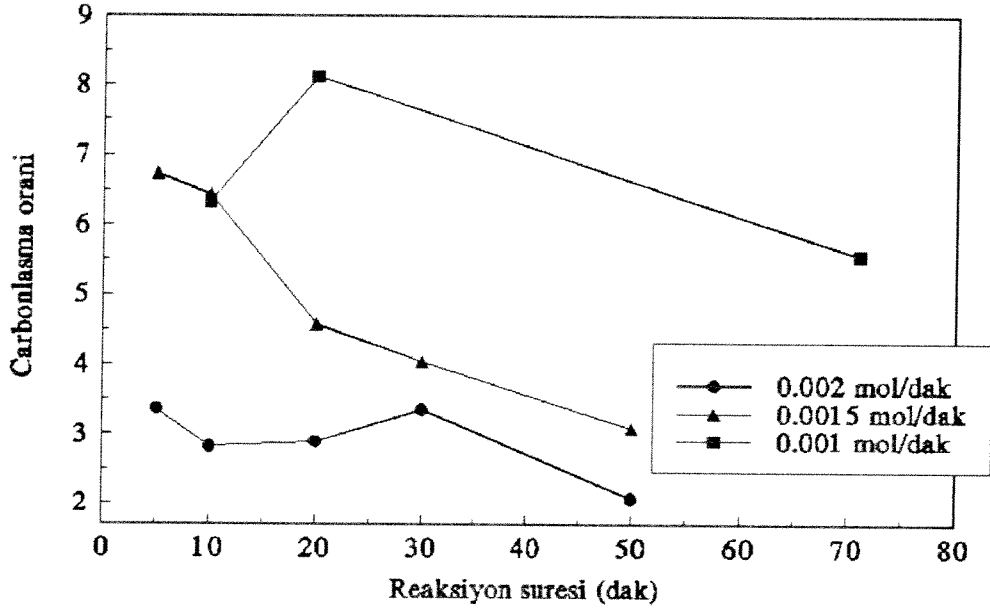


Şekil 9. Fotokatalizörün deaktivasyonu. Toplam molar akış hızı= $3.3 \cdot 10^{-3}$  mol/dakika, %4 benzen hava karışımı, deneyler 45 g katalizörün dolgulu yatak düzeninde reaktöre yüklenmiş haliyle yapılmıştır

Bu şekilden de anlaşılacağı gibi fotokatalizör hızlıca aktivitesini yitirmektedir. Aktivite kaybı katalizörün yüzeyinin bir karbon tabakası ile kaplanması nedeni ile olabilir varsayımı ile hareket ederek bir madde denkliği kurulmuştur. Bu denklik kurulurken giren benzenin tümünün katalizör üstünde kaplandığını ve bu kaplamanın stokiyometrisinin 1 karbon atomu/1 merkez olduğu varsayımları yapıldığında aktivite kaybının 10 dakika içinde gerçekleşeceği açığa çıkmıştır. Bu değer, ölçülen 60 dakikalık süre ile mertebe olarak uyum içerisindedir. Bu hesap yapılırken, tepkime sırasında oluşan  $CO_2$  dikkate alındığı takdirde gerçekle daha uyumlu sonuçlar elde edilebilir. Ancak  $CO_2$  oluşum miktarları nicel olarak izlenmediğinden bu kıyaslamayı yapmaktan uzak durulmuştur.



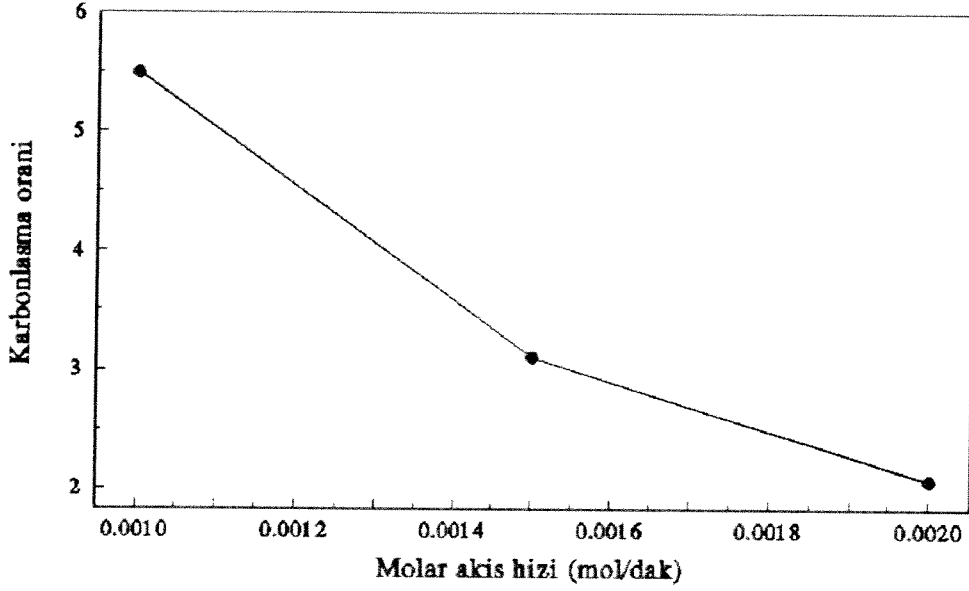
Hızlı aktivite kaybını engellemek için gaz fazındaki benzen miktarını düşürmek gereği ortaya çıkmış, bu amaçla, hazırlanan benzen/hava karışımı bir akvaryum pompası yardımı ile atmosferik hava ile karıştırılarak 250-400 ppm mertebesinde benzen oranları elde etmek mümkün olmuştur. Bu arada dolgulu yataktaki basınç düşmelerini ortadan kaldırmak ve reaktördeki katalizörün tümünü ışımaya maruz bırakabilmek amacı ile reaktör ince bir  $TiO_2$  filmi ile kaplanmıştır. Bu kaplamayı sağlamak için hazırlanan  $TiO_2$ /su çamuru reaktörün iç duvarlarına kaplanmış ve bu çamur kurutulularak kaplama elde edilmiştir. Bu sistem üzerinde gazların geçiş hızının dönüşüm ve karbonlaşma oranlarına etkisi incelenmiştir.



Şekil 10. Karbonlaşma oranının zamana bağlı değişiminin ince film reaktöründe gazların debisine bağlılığı.

Şekil 10'dan da görüleceği gibi Karbonlaşma oranı reaktörde kalış süresi ile orantılı olarak artmakta ve ara ürünlerin dönüşme basamağının hız belirleyici olduğu sonucuna götürmektedir. Dolgulu yatak düzeni ile benzer olarak bir aktivite kaybı bu sistemde de gözlemlenmektedir. Bu deneyler aynı düzende metalli ortamda tekrarlanamamıştır. Kullanılan UV lambasının

Reaksiyonun yatışkın hale geldiği noktada ise karbonlaşma oranının debi ile olan ilişkisi incelenmiş ve sonuçları Şekil 11’de gösterilmiştir.



Şekil 11. Karbonlaşma oranlarının molar akış hızı ile değişmesi. Yatışkın hal verileri.

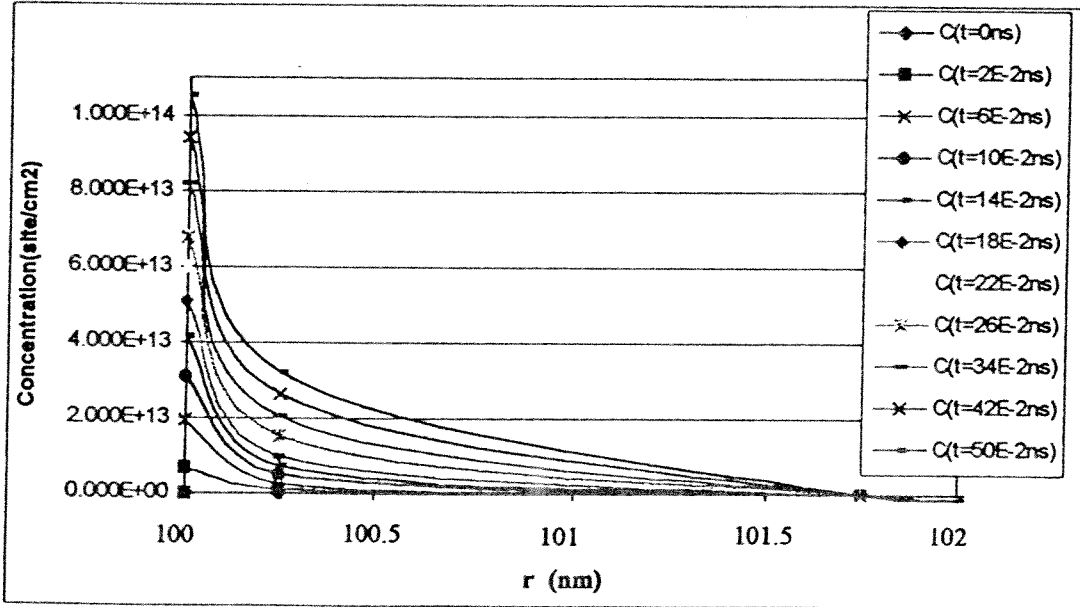
Bu çalışmada yapılan deneyler metalli ortamda tekrarlanamamıştır. Metalsiz ortamda yapılan deneyler sonuçlandıktan sonra kullanılan UV lambasında sorunlar yaşanmıştır. Bu sorunlar çözülemeyince yeni bir UV kaynağı temin edilmiştir. Bu lambanın geometrik konfigürasyonu gereği spiral bir reaktör tasarımı kullanılmak durumunda kalınmıştır. Bu düzenekte oksijen adsorplanması deneylerinin yapıldığı katalizörler ve metalsiz katalizörler denenmiş, ancak kullanılan yeni lambanın daha düşük yoğunlukta ışık vermesi nedeni ile gözlemlenebilir bir dönüşüm elde edilememiştir.

### 2.3.6 Model sonuçları

Bu çalışmada adsorplanma, taşma ve reaksiyon olayları farklı yaklaşımlarla modellenmiş ve bu model sonuçlarının ara yönlendirmeleri ile deneyler yeniden tasarlanmış ve tekrarlanmıştır. Model sonuçları bu kısımda sunulurken deney sonuçlarına gerekli atıfta bulunmak kaydı ile kronolojik bir sıranın izlenmesi projenin zaman içinde gelişmesini değerlendirmek açısından da tercih edilmiştir.

#### 2.3.3.1 Taşma olayının diffüzyon dikkate alınarak modellenmesi:

Taşma olayının diffüzyon mekanizması da dikkate alınarak literatürde varolan model tekrar ele alınıp bir difransiyel denklem çözücü yazılım kullanılarak çözülmüş ve taşma olayının yüzey diffüzyon katsayısına, adsorplanma hız sabitine olan bağımlılıkları da parametrik olarak incelenmiştir. Bu model'n detayları ve ayrıntılı sonuçlar başka bir kaynakta bulunabilir (Tapan, 1999). Burada sadece taşma olayı sonucunda oluşan konsantrasyon profillerinin zamana bağlı değişimini gösteren örnek bir grafik göstermekle yetinilecektir.



Şekil 12. Diffüzyon hesaba katılarak yapılan model sonuçları

Bu model sonuçları nicel olarak pek anlam taşımamakla birlikte, nitel olarak adsorplanma olayının zamana bağlı olarak ölçülebildiği durumlarda parametre tahmini yapılabilmesini sağlaması açısından önem taşımaktadır. Bu model ve gerekli deneysel sonuçlar karşılaştırmalı olarak kullanıldığında diffüzyon katsayısı, adsorplanma hız sabiti ve desorplanma hız sabiti elde edebilmek mümkündür. Bu çalışmada oksijenin adsorplanması son derece hızlı gerçekleştiğinden bu tahminlerin yapılması mümkün olamamıştır, ancak daha yavaş gerçekleştiği bilinen hidrojen taşması olayında bu model kullanılabilir.

### 2.3.3.2 Reaksiyon modelleri:

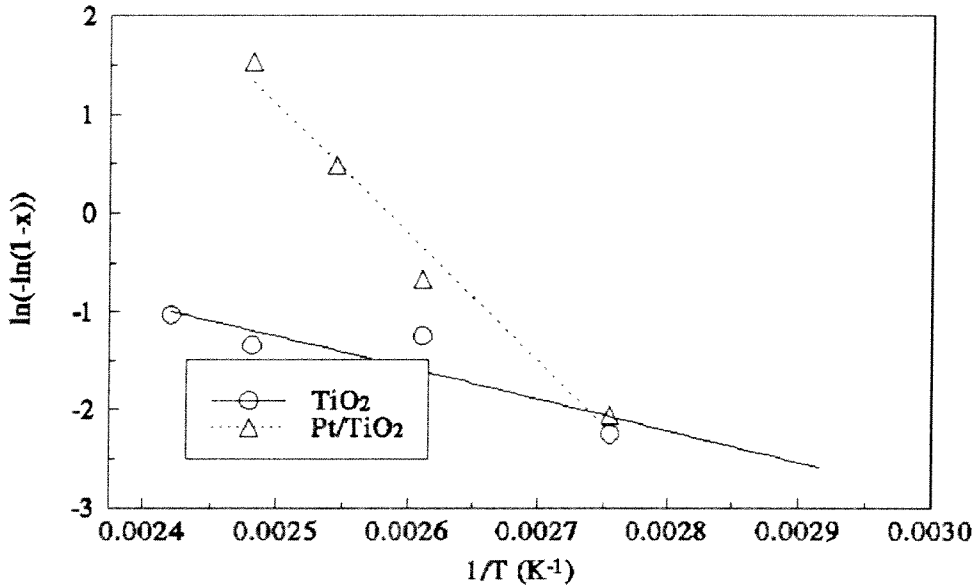
Platinin foto reaksiyon üzerine olan etkilerini net bir biçimde algılayabilmek için termal reaksiyon üzerindeki etkilerini net bir biçimde değerlendirmek gerekmektedir. Fotokatalitik reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklıklarda termal katalitik reaksiyonlar sonucunda da gözlemlenebilir dönüşümler elde edildiğinden, salt fotokatalitik reaksiyonun mekanizmasını elde edebilmek için toplam reaksiyon verilerinden termal katalitik reaksiyon verilerini düzgün bir biçimde ayıklayabilmek gerekmektedir. Bu amaçla, literatürde yer alan benzenin termal katalitik reaksiyonlardan ötürü  $TiO_2$  ve  $Pt/TiO_2$  üzerinde gerçekleşen termal oksidasyon verileri derlenmiştir (Fu *et al.*, 1995; Papaefthimiou *et al.*, 1998) Bu verileri temsil edebilecek en basit model aranmış ve benzen konsantrasyonu cinsinden birinci mertebeden bir reaksiyonun varolan verileri makul ölçüde temsil ettiği görülmüştür. Yapılan çalışmalarda oksijen veya hava miktarı aşırı oranda (excess) bulunduğundan, oksijenin reaksiyondaki mertebesinin reaksiyon verileri üzerindeki etkisi gözlemlenebilir düzeyde değildir. Kullanılan veriler dolgulu yatak düzenindeki reaktörlerde elde edilmiştir. Dolgulu yatak düzeninde gerçekleşen birinci mertebeden bir reaksiyonun dönüşümünün sıcaklıkla değişimi denklem 8'deki gibidir:

$$-\ln(1-x) = \tau k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

Literatürde sunulan veriler dönüşümün sıcaklığa bağlı değişimi cinsinden olduğu için yukarıdaki denklemin her iki tarafının logaritması alınarak dönüşümle sıcaklığın ilişkilendirildiği ve alkonuş süresinin bir parametre olarak yer aldığı aşağıdaki denkleme elde edilir:

$$\ln\{-\ln(1-x)\} = \ln(\tau k_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

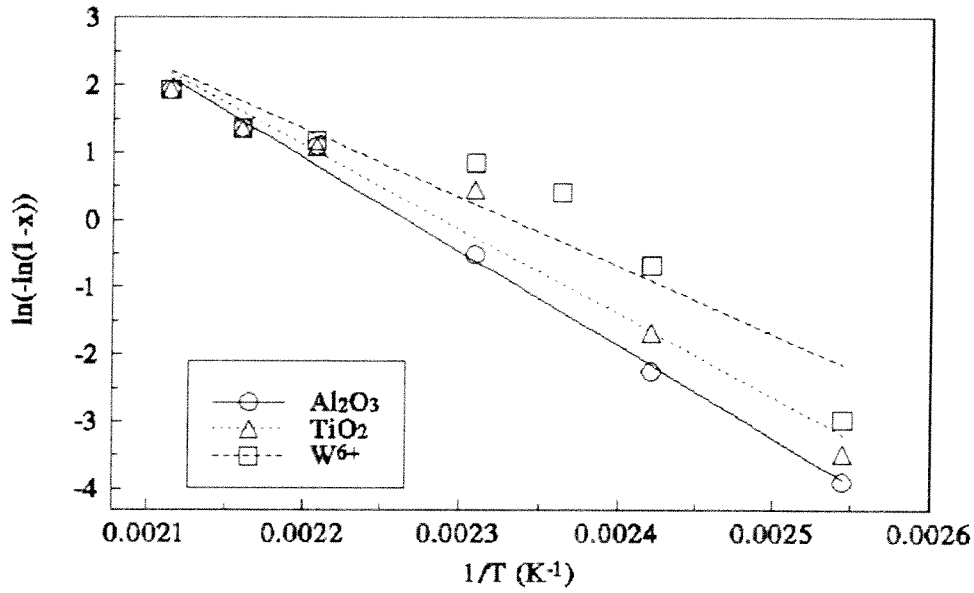
Eğer reaksiyon birinci mertebeden ise  $1/T$ 'ye karşı  $\ln\{-\ln(1-x)\}$  grafiğinin düz bir çizgi olması ve eğiminin de  $-E_a/R$  değerine eşit olması gerekir. Literatürden elde edilen verilerin bu şekilde analiz edilmesi sonucunda Şekil 13 ve Şekil 14'teki grafikler çizilmiştir. Bu grafiklerde semboller verileri çizgiler ise bu verilerin denklem 9 ile ifade edilmiş halini göstermektedir.



Şekil 13. TiO<sub>2</sub> ve Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde gerçekleşen termal katalitik reaksiyon verileri (Fu *et al.*, 1995) kullanılarak benzen oksidasyonu reaksiyonunun yalancı birinci mertebeden modelle kıyaslanması

Bu grafiklerden de görülebileceği gibi modelin basitliğine rağmen kabul edilebilir bir uyum elde etmek birinci mertebeden bir reaksiyon modelinin geçerli olabileceğini göstermiştir. Analizin

sayısal sonuçları, yapılan analizin veri ile olan uyumunu da kıyaslayabilmek açısından korrelesyon katsayıları ile birlikte Tablo 4'te verilmiştir. Tablo 4'teki verilerden ilginç bir sonuç ortaya çıkmaktadır.



Şekil 14. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve TiO<sub>2</sub> üzerinde desteklenmiş Pt ve W<sup>6+</sup> ile zenginleştirilmiş Pt/TiO<sub>2</sub> üzerinde gerçekleşen termal katalitik reaksiyon verileri (Papaefthimiou *et al.*,1998) kullanılarak benzen oksidasyonu reaksiyonunun yalancı birinci mertebeden modelle kıyaslanması

Beklenildiğinin aksine Pt, TiO<sub>2</sub> üzerindeki benzen oksidasyonu reaksiyonunun aktivasyon enerjisini düşürmek yerine yükseltmektedir. Ancak Pt içeren katalizörlerde aynı sıcaklıkta daha yüksek dönüşüm elde edilmektedir. Bunun da nedeni Pt katkılı olduğunda TiO<sub>2</sub> üzerinde adı geçen reaksiyonun eksponansiyel ön faktöründe ( $k_0$ ) gerçekleşen yükselmedir. Eksponansiyel önfaktörü, bu tarz basit bir modelde bütün yuvarlanmış ve ihmal edilmiş tüm parametreleri içinde barındırmaktadır. Dolayısı ile bu faktörün sayısal değerindeki değişim, fiziksel anlamı için yorum yapmaya elverişli bir yalınlıkta değildir.

Tablo 4. Farklı katalizörlerin benzenin termal oksidasyonu reaksiyonu Arrhenius parametreleri üzerindeki etkileri

Katalizör	E <sub>a</sub> (kJ/mol)	ln (τ k <sub>0</sub> )	Alıkonus Süresi, τ	Korrelasyon katsayısı (r <sup>2</sup> )	Kaynak
TiO <sub>2</sub>	55.4	15.47	1.8 10 <sup>9</sup> g kat-s/mol	0.83	Fu <i>et al.</i> , 1995
0.1%Pt/ TiO <sub>2</sub>	107.8	23.81	1.8 10 <sup>9</sup> g kat-s/mol	0.91	Fu <i>et al.</i> , 1995
0.3%Pt/TiO <sub>2</sub>	103.6	28.52	9.3 10 <sup>-9</sup> s	0.97	Papaefthimiou <i>et al.</i> , 1998
0.3%Pt/TiO <sub>2</sub> (W <sup>+6</sup> )	84.6	23.72	9.3 10 <sup>-9</sup> s	0.89	Papaefthimiou <i>et al.</i> , 1998
0.3%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115.3	31.42	9.3 10 <sup>-9</sup> s	0.99	Papaefthimiou <i>et al.</i> , 1998

Ancak, eksponansiyel önfaktöründe oksijen kaplanma oranının bir fonksiyonunun, katalizör miktarının ve reaksiyon sırasında gerçekleşen entropi değişiminin yer aldığı sıralamak gereklidir. Dolayısı ile, eksponansiyel önfaktöründeki bir artış sıralanan tüm bu parametrelerin Pt bulunan ortamlarda uğradıkları değişimin ipuçlarını verir. Yeteri kadar karmaşıklık içeren bir model kullanıldığı zaman bu değişikliğin esas kaynağı da ortaya çıkabilecektir.

Reaksiyon deneylerinin sonucunda, karbonlaşma oranının artan alıkonus süreleri ile arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, literatürde bildirilen sonuçlarla (Fu *et al.*, 1995) uyumludur. Karbonlaşma oranındaki alıkonus süresi ile olan bu değişiklik ve katalizör deaktivasyonu ile ilgili bu çalışmada elde edilen ve literatürde yer alan verilerle birlikte değerlendirildiğinde TiO<sub>2</sub> üzerinde benzen oksidasyonu reaksiyonunun



modeli çerçevesinde gerçekleştiğini göstermektedir. Deaktivasyon sonuçları değerlendirilirken yapılan analiz, deaktivasyon hızına bakıldığında yüzeyde biriken karbon moleküllerinin 1C/1 merkez stokiyometrisi ile uyumlu olduğunu göstermişti. Buna dayanarak burada (10) numaralı denklemin ifade ettiği reaksiyonu biraz daha ayrıntılandırmak mümkündür:



Burada oksijen aşırı fazla olduğundan reaksiyonun hızını etkilememektedir.  $C_1$  ise tek karbonlu adsorplanmış ara ürünü ifade etmektedir. Dolayısı ile reaksiyon modelinde de gösterilmemiştir. (2.10) numaralı denklemdeki benzeni A,  $C_1$  adsorplanmış ara ürünü, B karbondioksiti de C olarak temsil edip, sürekli bir reaktörde girişte yalnız A, çıkışta da A ve C'nin bulunduğunu, oluşan B'nin ise reaktörde biriktiği deneysel verilere dayandırılarak söylenebilir. Burada reaksiyonun her iki basamağının da birinci mertebeden gerçekleştiği varsayılırsa, ideal bir PFR için çıkıştaki A, B ve C konsantrasyonları,  $C_A$ ,  $C_B$  ve  $C_C$ , hesaplanabilir:

$$C_A = C_{A_0} e^{-k_1\tau} \quad (12)$$

$$C_B = 6C_{A_0} k_1 \left\{ \frac{e^{-k_1\tau} - e^{-k_2\tau}}{k_2 - k_1} \right\} \quad (13)$$

$$C_C = 6C_{A_0} \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2\tau} - k_2 e^{-k_1\tau}}{k_2 - k_1} \right\} \quad (14)$$

Bu denklemler kullanılarak karbonlaşma oranı aşağıdaki gibi ifade edilebilir

$$\frac{C_C}{C_{A_0} - C_A} = 6 \left\{ \frac{1 + \frac{k_1 e^{-k_2\tau} - k_2 e^{-k_1\tau}}{k_2 - k_1}}{1 - e^{-k_1\tau}} \right\} \quad (15)$$

Bu denklemler elde edilirken  $C_B$ 'nin bir varsayım olarak reaktör içinde veya çıkışında ölçülebilir fazda olduğunu varsaydık. Ancak, gerçekte, B, yani tek karbonlu ara ürün, reaktörü ya da katalizörü terketmemekte, katalizör yüzeyinde sürekli birikmektedir. Bu birikmeyi de dolan bir tank modeli olarak zamana bağlı modellemek mümkündür.

(15) numaralı denklemin işaret ettiği oldukça ilginç bir sonucu burada tartışmak gerekmektedir. Alıkonuş süresi,  $\tau$ , sifira yaklaştıkça karbonlaşma oranı  $C_C/(C_{A_0}-C_A)$  sonsuza yaklaşmaktadır. Bu projede gerçekleşen deneysel çalışmalarda, çalışılan en düşük alıkonuş sürelerinde (benzen molar hızı 0.001 mol/dakika) karbonlaşma oranlarının 6'dan büyük değerler olarak elde edilmesi durumunu bu model açıklığa kavuşturmaktadır. Dolayısı ile başlangıçta



deneysel bir anormallik olarak algılanan bu durum, reaksiyonun seri gerçekleşmesinden kaynaklanan, ve yüzey reaksiyonlarının yavaşlığından ötürü ideal PFR davranışının geçerli olabildiği bir reaktör düzeninde beklenebilir bir durum olarak model sonucunda ortaya çıkmıştır.

Burada dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise modelin reaksiyon sırasında oluşan ara ürünün miktarı ile ilgili verdiği ipucudur. Çok düşük alıkonuş sürelerine  $C_B$  sifıra yaklaştığından deaktivasyon yavaş olmakta, ancak alıkonuş süresi arttıkça  $k_1$  ve  $k_2$ 'nin birbirlerine oranlı büyüklüklerine bağlı olarak  $C_B$  bir maksimumdan geçmektedir. Dolayısı ile katalizör deaktivasyon hızı da benzer bir şekilde bir maksimumdan geçmektedir. Bu yerel maksimum, (14) numaralı denklemdeki  $C_B$ 'nin alıkonuş süresi  $\tau$ 'ya göre birinci türevinin sifıra eşitlenmesi sonucunda

$$\tau_{\max} = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{k_1 - k_2} \quad (16)$$

elde edilir.

Bu denklemden de görüleceği gibi,  $k_1$  ve  $k_2$ 'nin birbirlerine olan göreceli büyüklükleri, katalizördeki karbonlaşma oranını, yüzeyde birikecek olan karbon ara ürününün oluşum hızını dolayısıyla deaktivasyon hızını belirlemektedir.

Pt içeren ve içermeyen  $Al_2O_3$  üzerinde yapılan etanol oksitlenmesi çalışmalarında Pt bulunsan ortamlarda yüzeyde biriken karbon tabakasının kaplanma oranlarında büyük oranlarda düşme olduğu gözlemlenmiştir (Veryikos, 1999). Bu bulgular ve yukarıdaki model ışığında, Pt'nin reaksiyonun görünür hız sabitleri üzerinde yaptığı değişim üzerinde yorumda bulunmak mümkündür. Pt içeren katalizörlerde içermeyenlere kıyasla eğer ikinci basamağın hızındaki artış birinci basamağın hızındaki artıştan daha yüksek olursa deaktivasyon ve karbonlaşma oranlarında, hatta reaksiyonun tüm hızında belirgin bir artış olacak ve bu da artan kuantum verimleri olarak deneysel verilere yansiyacaktır. Bütün bunların gerçekleşmesi, Pt'den ötürü ortaya çıkan Schotky etkisinin varlığını yadsımamakta ancak, bu etkinin tek belirleyici faktör olmadığını vurgulamaya çalışmaktadır.

## SONUÇLAR

Bu proje kapsamında yapılan deneysel ve modelleme çalışmaları sonucunda Pt metalinin TiO<sub>2</sub> üzerinde gerçekleşen fotoakatalitik reaksiyonlar üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bu amaçla oksijen adsorplanması olayı mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak modellenmiş ve bu model sonucunda oksijen adsorplanmasının hızının Pt bulunan ortamlarda daha hızlı gerçekleştiği, oksijen kaplanma oranlarında ise gözlemlenebilir bir artış olduğu belirlenmiştir. Ancak, model tahminleri sonsuz zamana uzatıldığında, metal içeren ya da içermeyen katalizörün benzer oksijen kaplanma oranlarına eriştiği gözlemlenmiştir. Burada, her iki sistemde de oksijenin parçalanır adsorplanmasının esas alındığı ve bu oksijenlerin benzer adsorplanma merkezleri üzerinde tutunduğunun varsayıldığı dikkate alınmalıdır.

Metalli ve matalsız ortamlarda gerçekleştirilen oksijen adsorplanması çalışmalarında ise ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuçları sıralamak gerekirse:

1. Pt oksijen adsorplanma miktarlarını artırmamakta tam tersine azaltmaktadır. Bu azalma Pt yükleme miktarı ama daha ayrıntısı ile Pt dispersiyonundan etkilenmektedir.
2. Pt'nin etki değeri oksijen adsorplanmasında etken değildir. Aynı katalizör üzerinde indirgemeden önce ve sonra yapılan oksijen adsorplanması çalışmalarında izotermelerde gözlemlenebilir bir değişim görülmemiştir. Ancak bu ölçümlerin yapıldığı katalözlerin tabii tutulduğu tek işlemin hidrojen ortamında yüksek sıcaklıkta indirgenmesi olduğu dikkate alınarak önmatde içinde bulunan klorun etkisinin bu ölçümlerde hissedilebileceği düşünülmektedir.

Oksijen adsorplanmasına ek olarak dispersiyon belirlemek amacı ile hidrojen adsorplanması çalışmaları yapılmış ve bu çalışmalar sonucunda yine olağan dışı birtakım sonuçla elde edilmiştir. Bu sonuçlardan en dikkate değeri, en düşük metal yüklemesi içeren katalizördeki her bir metal atomu üzerinde 6.4 hidrojen atomunun güçlü bağlarla adsorplandığı gerçeğidir. Bu sonuç çok düşük dispersiyonlarda Pt metali ile TiO<sub>2</sub> arasındaki etkileşimin fiziksel, kimyasal veya elektronik niteliklerinden kaynaklanabilir. Bunun kaynağını ortaya çıkaracak çalışmalar yapılamamıştır.

Reaksiyon çalışmaları ancak Pt içermeyen katalizörlerde gerçekleştirilebilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatürde yer alan benzer oksidasyon çalışmalarının verileri ile birleştirilerek modeller kurulmuş ve model sonuçları deney sonuçları ile kıyaslanarak Pt'nin rolü üzerinde bir takım sonuçlara varmak mümkün olmuştur. Burada en kesin olarak söylenebilecek sonuç, Pt'nin termal ya da foto katalitik reaksiyonlar sırasında oluşan yüzey ara ürünlerinin oksitlenmesini hızlandırdığı, dolayısıyla katalizör deaktivasyonunu yavaşlattığı ve karbonlaşma oranlarını arttırdığıdır. Bütün bu etkiler içinde Schottky etkisinin yer alması söz konusu olabilir ancak termal katalitik reaksiyonlar da da varılabilecek benzer sonuçlar bu etkinin kurumsal olarak kullanılmadığı durumlarda bile reaksiyonda gözlemlenen etkilerin olabildiği ortaya çıkmaktadır.

## TAVSIYELER

Bu çalışmada ortaya çıkan sonuçları ışığında fotokatalitik reaksiyonlarda metallerin rolünün ağırlıklı deaktivasyonu önleyici yönde olduğu söylenebilir. Bu amaçla katalizör deaktivasyonunun son derece sistematik bir biçimde incelenmesi gerekmektedir. Bu incelemelerin hem global kinetik çalışmalar olarak yürütülmesi, hem de yüzeyde oluşan ara ürünlerin spektroskopik yöntemlerle izlenmesi gerekmektedir. Lkiteratürde yapılan deaktivasyonla ilgili çalışmalarda ara ürünlerle ilgili karakterizasyon bilgisi bir miktar sunulmakla birlikte, reaksiyonun hızını belirleyici olduğu düşünülen en son karbondan karbondioksite dönüşüm basamağı hakkında yorum yapılabilecek veriler yer almamaktadır. Burada karbonun oksitlenmesi basamağının karbonil ( $\text{CO}_{\text{ads}}$ ), karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ya da bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) ara ürünlerinden hangisinden geçerek karbondioksite gittiği açıklığa kavuşturulması gereken bir husustur. Pt metalinin toplam oksitlenme reaksiyonlarındaki etkinliği dikkate alındığında, Pt katkılanmış bir katalizörde mekanizma değişikliği gerçekleştiği bile düşünülebilir. Tüm bunların açıklığa kavuşturulması için gerekli spektroskopik çalışmaların sistematik bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Yine bu çalışmada ortaya çıkan çok düşük miktarlarda Pt yüklenmiş katalizörlerdeki hidrojen adsorplanma stokiyometrisindeki anormalliğin ayrıntısı ile incelenmesi ve bu katalizörlerin hidrojen sensörü veya hidrojenasyon katalizörleri olarak performanslarının incelenmesi gerekmektedir.

## KAYNAKLAR

- Augugliaro, V., Coluccia, S., Loddo, V., Marchese, I., Martra, G., Palmisano, L., Schiavello, M. Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: Mechanistic aspects and FT-IR investigation *App. Cat.B:Env.* 20, 15-27 (1998).
- Alberici, R.M., Jardim, W.F., Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide *App. Cat.B:Env.* 14, 55-68 (1997).
- Falconer, J.L. and Magrini-Bair, K.A., Photocatalytic and thermal catalytic oxidation of scetaldehyde on Pt/TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, 179, 171-178 (1998)
- Fu, X., Zeltner, W., Anderson, M.A., The gas phase photocatalytic mineralization of benzene on porous titania based catalysts, *App. Cat.B:Env.* 6, 209-224 (1995).
- Fujishima, A., and Honda, K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 37, 238 (1972).
- Gopel, W., Rocker, G., and Feierabend, R., Intrinsic defects of TiO<sub>2</sub>: Interaction with chemisorbed O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B.*, 28(6), 3427-3438 (1983).
- Jacoby, W.A., Blake, D.M., Noble, R.D., Koval, C.A., Kinetics of the oxidation of trichloroethylene in air via heterogeneous photocatalysis, *J. Catal.*, 157, 87-96 (1995).
- Kennedy III, J.C., and Datye, A.K., Photothermal heterogeneous oxidation of ethanol over Pt/TiO<sub>2</sub> *J. Catal.*, 179, 375-389 (1998)
- Khoobiar, S., Carter, J.L., and Lucchesi, P.J., *J. Phys. Chem.*, 72, 1682-1688 (1968).
- Kurtz, R.L., Stockbauer, R., Madey, T.E., Roman, E., De Segovia, J.I., Synchrotron radiation studies of H<sub>2</sub>O adsorption on TiO<sub>2</sub>(110), *Surf. Sci.*, 218, 178-200 (1989).
- Larson S.A. and Falconer, J.L., Characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts used in trichloroethylene oxidation, *App. Cat.B:Env.* 4, 325-342 (1994).
- Larson S.A. Widegren, J.A., and Falconer, J.L., Transient studies of 2-Propanol photocatalytic oxidation on titania *J. Catal.*, 157, 611-625 (1995).
- Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Photochemical processes for water treatment *Chem. Rev.*, 93, 671-698 (1993).
- Linsebigler, A., Guangquan, I., Yates, Jr., J.T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, mechanisms, and selected results *Chem. Rev.*, 95, 735-758 (1995).
- Lu, G., Linsebigler, A., Yates jr., J.T., The photochemical identification of two chemisorption states for molecular oxygen on TiO<sub>2</sub>(110), *J. Chem. Phys.*, 102(7), 3005-3008 (1995).
- Mendez-Roman, R., Cordona-Martinez, N., Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene, *Catalysis Today*, 40, 353-365 (1998).

Matos, J., Laine, J., Herrmann, J.-M., Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon *App. Cat.B:Env.* **18**, 281-291 (1998).

Mugli, D.S., and Falconer, J.L., UV enhanced exchange of O<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O adsorbed on TiO<sub>2</sub>, *J. Catal.*, **181**, 155-159 (1999)

Papaefthimoiu, P., Ioannides, T., and Verykios, X.E., Performance of doped Pt/TiO<sub>2</sub> (W<sup>6+</sup>) catalysts for combustion of volatile organic compounds (VOCs) *Appl. Cat. B:Env.*, **15**, 75-92 (1998).

Papaefthimoiu, P., Ioannides, T., and Verykios, X.E., Interaction of ethanol and acetic acid with supported Pt catalysts: TPD and TPO studies, Submitted for publication (1999)

Qin, D., Chang, W., Chen, Y., Zhou, J., Chen, Y., ve Gong, M., Dynamic ESR study of oxygen chemisorption on TiO<sub>2</sub> based catalysts, *J. Catal.*, **142**, 719-724 (1992)

Sauer, M. and Ollis, D.F., Catalyst deactivation in gas solid photocatalysis, *J. Catal.*, **163**, 215-217 (1996)

Sauer, M. and Ollis, D.F., Photocatalyzed oxidation of ethanol and acetaledehyde in humidified air, *J. Catal.*, **158**, 570-582 (1996)

Sitkiewitz, S., ve Heller, A., Photocatalytic oxidation of benzene and stearic acid on sol-gel derived TiO<sub>2</sub> thin films attached to glass, *New J. Chem.*, **20**, 233-241 (1996).

Tapan, N.A. Adsorption Dynamics and reaction kinetics at gas solid interfaces: Applications in catalysis and gas sensors, MS Thesis, METU, Ankara 1999.

Uner, D. O., Pruski, M., and King, T.S. Optimization of volumetric hydrogen chemisorption as a characterization technique for Ru/SiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Catal.*, **156**, 60-64 (1995)

Vorontosov, A.V., Savinov, E.N., Barannik, G.B., Troitsy, V.N. and V.N. Parmon *Catalysis Today*, **39**, 207-218 (1997).

Wang, K.-H., Tsai, H.-H., Hsieh, Y.H., The kinetics of photocatalytic degradation of trichloroethylene in gas phase over TiO<sub>2</sub> supported over glass bead, *App. Cat.B:Env.* **17**, 313-320 (1998).

Yeo, Y.Y., Vattuone, L., King, D.A., Calorimetric heats for CO and oxygen adsorption and for the catalytic CO oxidation reaction on Pt(111), *J. Chem. Phys.*, **106**, 392-401 (1997).

## BİBLİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

- Proje No: MİSAG 96

2- Rapor Tarihi:

- Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Nisan 97-Aralık 99

- Projenin Adı: Atık Organik Maddelerin Arıtımı için Kullanılan Foto-Katalizörlerdeki Etkileşim Mekanizmalarının Araştırılması

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç.Dr.Deniz Özbay Üner  
Serhan Özbek  
N.Alper TapanProjenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:  
Kimya Mühendisliği Bölümü  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi, 06531 ANKARA

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:

Öz Bu projenin amacı, fotokatalizör olarak kullanılan  $TiO_2$ 'nin etkinliğini artırdığı bilinen Pt katkı maddesinin oksit yüzey ile olan etkileşim mekanizmalarını incelemektir. Bu amaçla, Pt'nin  $TiO_2$  üzerindeki oksijen adsorplanması ve benzenin fotokatalitik oksidasyonu reaksiyonu incelenmiştir. Bu ölçümleri yapabilecek düzenekler laboratuvarımızda kurulmuştur. Adsorplanma düzeneğinde, değişik oranda Pt içeren ve saf  $TiO_2$  üzerinde oksijen ve hidrojen adsorplanma deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerin sonucuna göre Pt'in  $TiO_2$  üzerinde oksijen adsorplanma miktarını artırıcı bir etkisi görülmemiştir. Ayrıca oksijen adsorplanma miktarlarının Pt'in etki değeriyle de bir ilişkisi olmadığı belirlenmiştir. Buna karşılık desorplanma deneyleri sonucunda Pt bulunan katalizörlerde oksijenin desorplanma hızının arttığı belirlenmiştir. Bu sonuçlara dayanarak Pt'in etkisinin yüzeydeki oksijen mobilitesini ve desorplanma kinetiğini hızlandırdığı sonucuna varılmıştır. Oksijen adsorplanma izotermilerinden elde edilen adsorplanma ısıları kıyaslandığında ise Pt içeren katalizörlerde oksijenin adsorplanma ısısının düştüğü belirlenmiştir. Laboratuvarımızda kurulan çeşitli gaz ve organik buhar karışımlarının hazırlanmasına elverişli bir ünite ve buna bağlı bir fotoreaktör kullanılarak yapılan benzenin foto oksidasyonu çalışmasında ise  $TiO_2$ 'nin fotoetkinliği ve deaktivasyonu incelenmiştir. Fotoreaktördeki işletme düzenindeki bir arızadan ötürü Pt içeren fotokatalizörlerde reaksiyonun davranışı incelenmemiştir. Laboratuvarımızda elde edilen sonuçlar ve literatürde yer alan veriler kullanılarak yapılan modellemede deaktivasyonun carbon birikmesi sonucu gerçekleştiği ve bu birikmenin stokiyometrisinin 1 karbon/1 aktif merkez olduğu sonucuna varılmıştır. Bunlara ek olarak Pt'in etkisinin aslında deaktivasyonu geciktirici ve yüzeyde ara ürün birikmesini engelleyici yönde olduğu da belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotokatalizörler, destekli metal katalizörler, taşma, katalitik oksidasyon

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

1 Makale, 4 Tebliğ

Bilim Dalı:

Sınıflandırma B. Dalı Kodu:

ISIC Kodu:

Alan Kodu:

Erişim (\*):  Sınırlı Sınırsız

Bilgi Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Bu Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz

## PROJE İLE İLGİLİ YAYINLAR

1. Ozbek, S., and Uner, D.O. "The deactivation behaviour of the TiO<sub>2</sub> used as photocatalyst for benzene oxidation", *Studies in Surface Science and Catalysis (Catalyst deactivation)* 126, Netherlands , 411-414 (1999).
2. S. Özbek ve D.O. Üner "Benzenin TiO<sub>2</sub> ile fotokatalitik yükseltgenmesinin incelenmesi" 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı 1. Cilt, 398-403 Erzurum, TURKIYE (1998).
3. N. A. Tapan ve D.O. Üner "Metal oksit gaz duyaçlarının saptama mekanizmasının incelenmesi" 3. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, Bildiri Kitabı 2. Cilt 1122-1130 Erzurum, TURKIYE (1998).
4. S. Özbek ve D.O. Üner "Platinli TiO<sub>2</sub> kullanarak benzenin yükseltgenmesinin mikrokinetik analizi ve metalin rolünün incelenmesi" 11. Ulusal Kimya Kongresi, Van, TURKIYE (1997).
5. N.A. Tapan and D.O. Uner, 'From catalysis to gas sensors: A venue at spillover', 16<sup>th</sup> NAM Catalysis Society Conference, , May 31-June 4, 1999, Boston, MA, USA