



**Egsoz Gazındaki Hidrokarbon, Karbon Monoksit ve Azot
Oksit (NO) Bileşiklerinin Üç Yollu Katalitik Konverter İle
Arıtılması**

Proje No: 111M777

Proje Yürütücüsü: Prof.Dr. Işık ÖNAL

**Öğrenciler: Duygu GERÇEKER
Aylin CİVAN**

Mayıs 2014

ANKARA



ÖNSÖZ

Bu projede, benzinle çalışan araçlar için egsoz gazı dönüşümü yapan üç yollu katalizörler hem kuantum kimyasal hem de deneysel yöntemlerle araştırılmıştır ve başarılı katalizörler geliştirilmiştir.

Öncelikle projenin gerçekleştirilmesi için sağladıkları maddi destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na şükranlarımızı sunarız. Ayrıca ilave destek sağlayan ODTÜ-BAP Projelerine teşekkür ederiz. Sağladıkları imkanlardan dolayı ODTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü'ne ve analizlerimizi gerçekleştiren ODTÜ Merkez Laboratuvarı ile Malzeme ve Metalurji Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü bir borç biliriz.

Araştırmamızda yer alan nümerik hesaplamaları gerçekleştirebilmemize olanak sağlayan TÜBİTAK ULAKBİM, Yüksek Başarım ve Grid Hesaplama Merkezi'ne (TRUBA Kaynakları) teknik desteklerinden dolayı teşekkürlerimizi sunarız.

Çalışmalarımıza vermiş oldukları destekten dolayı çalışma grubumuz üyeleri Duygu Gerçeker, Aylin Civan, İlker tezsevin, Miray Gülbiter, Özgen Yalçın ve Yasemin Kaya ile Lisans Bitirme projesi öğrencilerimiz Elif Kocaman ve Özlem Yönder'e teşekkür ederiz.



İÇİNDEKİLER

ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Üç Yollu Katalitik Dönüştürücüler	3
1.2. Üç Yollu Katalitik Konvertör Yapısı.....	5
1.3. Katalizör Performansı.....	6
2. LİTERATÜR ÖZETİ.....	7
2.1. Üç Yollu Katalizör Sentezi.....	7
2.2. Katalitik Aktivite ve Deaktivasyon	8
2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Çalışmaları.....	9
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	11
3.1. Teorik Çalışmalar için Yöntem	11
3.2. Deneysel Çalışmalar İçin Yöntem	13
3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanışı	13
3.2.1.1. Destek Malzemelerinin Sentezi	13
3.2.1.2. Pseudoboehmite Sentezi.....	14
3.2.1.3. Metallerin Yüklenmesi.....	14
3.2.2. Kaplama Karışımının Hazırlanması	15
3.2.3. Monolitlerin Kaplanması.....	16
3.3. Dinamik Aktivite Test Sisteminde Katalitik Aktivite Testleri	16
3.3.1. Dinamik Aktivite Test Sistemi.....	16
3.3.2. Kütle Spektrometresi Kalibrasyonları	19
4. BULGULAR	21
4.1. Teorik Çalışmalar	21
4.1.1. Pd ₄ – Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (A1 Mekanizması).....	21
4.1.2. Pd ₄ – Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (A2 Mekanizması).....	24
4.1.3. Pd ₄ – CeO ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (C Mekanizması)	27



4.1.4. Rh ₄ - Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (D Mekanizması)	29
4.1.5. Pd - Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (E Mekanizması)	31
4.1.6. Rh - Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (F Mekanizması).....	33
4.1.7. (Pd+Mn)-CeO ₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi	34
4.2. Deneysel Çalışmalar	36
4.2.1. Dinamik Aktivite Test Sonuçları – Termal Yaşlandırma Etkisi.....	36
4.2.1.1. TIC - Ticari Katalizör	36
4.2.1.2. K1 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / CZO + AO.....	38
4.2.1.3. K2 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / (0.66)CZO + AO	41
4.2.1.4. K3 Katalizörü - (% 0.65 Pt + % 0.1 Rh) / CZO + AO.....	43
4.2.1.5. K4 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO.....	44
4.2.1.6. K5 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Pd / CZO) + AO.....	46
4.2.1.7. K6 Katalizörü - (% 0.65 Pd / AO) / CeO ₂ + AO	50
4.2.1.8. K7 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CeO ₂) + (% 0.1 Pd / CeO ₂) + AO.....	52
4.2.1.9. K8 Katalizörü - (% 0.35 Pd) / CZO + AO	54
4.2.1.10. K9 Katalizörü - (% 0.25 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO.....	55
4.2.1.11. K10 Katalizörü - (% 0.10 Pd) / CZO + AO	57
4.2.1.12. K11 Katalizörü – (% 0.10 Rh) / CZO + AO	59
4.2.2. SO ₂ Etkisi.....	61
4.2.2.1. K1 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / CZO + AO.....	61
4.2.2.2. K3 Katalizörü - (% 0.65 Pt + % 0.1 Rh) / CZO + AO.....	62
4.2.2.3. K4 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO.....	63
4.2.2.4. K5 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Pd / CZO) + AO	64
4.2.2.5. TIC – Ticari Katalizör	65
4.2.3. Katalizör Karakterizasyonları	67
5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	77
5.1. Teorik Çalışmalar	77
5.2. Deneysel Çalışmalar	79
6. KAYNAKLAR	84
7. EKLER.....	87
7.1. Proje Sürecinde Gerçekleştirilen Akademik Faaliyetler.....	87



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Hava/Yakıt (A/F) Oranının Emisyon Türlerine ve Motor Gücüne Etkisi (Kaspar vd. 2003)	1
Şekil 2. Otomotiv Egsoz Sistemi ve Katalitik Konvertör (web2: "Catalytic Converter")	3
Şekil 3. Katalitik Dönüştürücü Veriminin Hava/Yakıt Oranına Bağlı Olarak Değişimi (Farratu vd.1999). 4	
Şekil 4. Yakıt/Hava Düzenleyici Sistemi (Ulla 2003).....	5
Şekil 5. Otomobillerde Kullanılan Üç Yollu Katalizörlerin Görünüşü (web 3: "Catalyst Substrate")	6
Şekil 6. a) CeO ₂ kristali birim hücre b) Periyodik olarak tekrarlanan CeO ₂ kristali	11
Şekil 7. Optimize yapılar (a) Pd ₄ kümesi (b) Rh ₄ kümesi (c) CO molekülü (d) O ₂ molekülü (e) NO molekülü (f) N ₂ molekülü (g) CO ₂ molekülü.....	12
Şekil 8. Dinamik Aktivite Test Sistemi Proses Şeması.....	18
Şekil 9. Egsoz gazlarının MS kalibrasyon doğruları.....	20
Şekil 10. A1 mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler	23
Şekil 11. A1 mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili	23
Şekil 12. A2 mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler	25
Şekil 13. A2 mekanizmasıyla gerçekleşen CO-NO dönüşümünün enerji profili.....	26
Şekil 14. İkinci CO molekülünün adsorpsiyonundan sonra A1 ve A2 mekanizmalarının karşılaştırılması	27
Şekil 15. C mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler	28
Şekil 16. C mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili	29
Şekil 17. D mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize konfigürasyonlar	30
Şekil 18. D mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili	31
Şekil 19. E mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarına ait optimize geometriler	32
Şekil 20. E mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili	33
Şekil 21. F mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarına ait optimize geometriler.....	34
Şekil 22. F mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili.....	34
Şekil 23. G mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili	35
Şekil 24. TIC-M1 katalizörünün T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi.....	37
Şekil 25. TIC-M1 katalizörünün T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi.....	38
Şekil 26. K1-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin taze test sonucu T50 karşılaştırmaları	39
Şekil 27. K1-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	40
Şekil 28. K1-M2 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	41
Şekil 29. K2-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	42
Şekil 30. K1-M2 ve K2-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	42
Şekil 31. K3-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	44
Şekil 32. K4-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	45
Şekil 33. K4-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	45
Şekil 34. K4-M1 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	46
Şekil 35. K5-M1 ve K5-M2 katalizörlerinin taze testleri sonucu T50 karşılaştırmaları	47
Şekil 36. K5-M3 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	48
Şekil 37. K5-M3 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	49
Şekil 38. K4-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	49



Şekil 39. K6-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	51
Şekil 40. K5-M3 ve K6-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	51
Şekil 41. K7-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	53
Şekil 42. K7-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	53
Şekil 43. K8-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	54
Şekil 44. K8-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	55
Şekil 45. K9-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	56
Şekil 46. K8-M1 ve K9-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	56
Şekil 47. K4-M1 ve K9-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	57
Şekil 48. K10-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	58
Şekil 49. K10-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	59
Şekil 50. K11-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi	60
Şekil 51. K11-M1 ve K10-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması	60
Şekil 53. K1-M2 ve K1-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması	62
Şekil 54. K3-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması	63
Şekil 55. K4-M1 ve K4-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması	64
Şekil 56. K5-M3 ve K5-M4 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması	65
Şekil 57. TIC-M1 ve TIC-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması	66
Şekil 58. Taze ve yaşlandırılmış K5 katalizörü XRD difraktogramları	69
Şekil 59. Taze ve yaşlandırılmış K7 katalizörü XRD difraktogramları	71
Şekil 60. Taze ve yaşlandırılmış K4 katalizörünün XRD difraktogramları	73
Şekil 61. 1000°C'de yaşlandırılmış K1 katalizörünün XRD difraktogramı	74
Şekil 62. 1000°C'de yaşlandırılmış K3 katalizörünün XRD difraktogramı	75
Şekil 63. 1000°C'de yaşlandırılmış TIC katalizörünün XRD difraktogramı	75



TABLULARIN LİSTESİ

Tablo 1. Egzoz Gaz Bileşiminin Motor Tipine Göre Karşılaştırılması (Kaspar vd. 2003)	2
Tablo 2. Avrupa Emisyon Limitlerine Göre Benzin ve Dizel ile Çalışan Cihazların Emisyon Limit Değerleri (web 1: 'European Emission Standards')	2
Tablo 3. Katalitik Konverterde Gerçekleşen Reaksiyonlar (Ulla, 2003)	4
Tablo 4. Kümelerde ve gaz fazındaki moleküllerde bağ uzunlukları.....	12
Tablo 5. Çalışmaları Gerçekleştirilen Katalizörlerin İsimlendirmeleri ve Kompozisyonları	15
Tablo 6. SO ₂ İçeren Simüle Egzoz Gaz Karışımı Kompozisyonu.....	19
Tablo 7. SO ₂ İçermeyen Simüle Egzoz Gaz Karışımı Kompozisyonu	19
Tablo 8. CeO ₂ ve Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeylerinin oluşum enerjileri	21
Tablo 9. Pd ₄ -Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen A1 mekanizmasının adımları ve enerjileri	22
Tablo 10. Pd ₄ -Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen A2 mekanizmasının adımları ve enerjileri	24
Tablo 11 Pd ₄ -CeO ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen C mekanizmasının adımları ve enerjileri	27
Tablo 12. Rh ₄ -Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen D mekanizmasının adımları ve enerjileri	29
Tablo 13. Pd-Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen E mekanizmasının adımları ve enerjileri	31
Tablo 14. Rh-Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen F mekanizmasının adımları ve enerjileri	33
Tablo 15. (Pd+Mn)-CeO ₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen G mekanizmasının adımları ve enerjileri	35
Tablo 16. TIC-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri ...	36
Tablo 17. TIC-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri ...	37
Tablo 18. K1-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin taze katalitik aktivite verileri	39
Tablo 19. K1-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	40
Tablo 20. K2-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	41
Tablo 21. K3-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	43
Tablo 22. K4-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	44
Tablo 23. K5-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	48
Tablo 24. K6-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	50
Tablo 25. K7-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	52
Tablo 26. K8-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	54
Tablo 27. K9-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri	55
Tablo 28. K10-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri ...	58



Tablo 29. K11-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri ...	59
Tablo 30. K1-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO ₂ 'siz test)	61
Tablo 31. K3-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO ₂ 'siz test)	62
Tablo 32. K4-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO ₂ 'siz test)	63
Tablo 33. K5-M4 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO ₂ 'siz test)	64
Tablo 34. TIC-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO ₂ 'siz test)	66
Tablo 35. ICP – MS sonuçları ve sentezlenen değerlerle karşılaştırılması	67
Tablo 36. Taze K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	69
Tablo 37. 900°C'de yaşlandırılmış K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	70
Tablo 38. 1000°C'de yaşlandırılmış K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	70
Tablo 39. Taze K7 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	71
Tablo 40. 1000°C'de yaşlandırılmış K7 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	72
Tablo 41. Taze K4 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	73
Tablo 42. 900°C'de yaşlandırılmış K4 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri.....	74
Tablo 43. Taze ve yaşlandırılmış katalizör numunelerinin partikül boyutları.....	76



ÖZET

Bu çalışmada, Üç Yollu Katalizörler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metodları kullanılarak ve dinamik test sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri ile incelenmiştir. Pd₄ veya Rh₄ kümeleri adsorplanmış seryum oksit (CeO₂) ve seryum-zirkonyum oksit (CZO) yüzeyleri ile Pd ve Rh atomları yerleştirilmiş olan CeO₂ ve CZO yüzeyleri karbon monoksit oksidasyonu ve azot oksit redüksiyonu aktiviteleri açısından incelenmişlerdir. Reaksiyon mekanizmaları için görelî enerji profilleri elde edilmiş ve aktivasyon bariyerleri CI-NEB metodu ile analiz edilmiştir. Pd₄ kümesi adsorplanmış CZO yüzeyi CO ve NO dönüşümlerini sağlamış, CeO₂ yüzeyi ise yalnızca CO oksidasyonunu gerçekleştirmiştir. Pd-CeO₂ yüzeyi üzerinde, yüzey oksijen boşluğunun kolayca oluşması ve oksijen molekülünü adsorplaması sayesinde seryumun oksijen depolama kapasitesi, açıkça görülmüştür. Üzerilerine farklı miktarlarda Pd, Rh ve Pt impregne edilmiş CeO₂ ve CZO tozları Al₂O₃ ile karıştırılıp korderit monolitlere sıvanmış, egsoz gazını simule eden karışım ile katalitik aktivite testine tabi tutulmuştur. Monolitik katalizörler 150°C ile 600°C arasında ısıtılıp soğutulmuştur. Gazların dönüşüme karşılık sıcaklık grafikleri çizilerek, soğuma evresinde maksimum dönüşüm değerleri ve light-off sıcaklıkları elde edilmiştir. Gerçekleştirilen testlerden elde edilen aktivite verileri monolitik katalizörlerin SO₂' ye maruz kalma ve ısıl yaşlandırma uygulanması sonucundaki performans değişikliklerini karşılaştırmakta kullanılmıştır. Pd, 0.1% wt gibi düşük miktarlarda bile NO redüksiyonunu gerçekleştirmektedir, Rh yerine kullanılabilir. Gaz karışımında SO₂ bulunması, Pd metalinin aktivitesini düşürmek yerine C₃H₈ dönüşümünü olumlu etkilemektedir. Metallerin, seryum içeren oksit yerine önce Al₂O₃ üzerine impregne edilmesinin yararlı olmadığı görülmüştür. Pt içeren katalizörlerin katalitik aktivitelerinde, ısıl yaşlandırma sonrasında aktivitede çok ciddi bir kayıp olmuştur. Çift metalli katalizörlerde ısıl yaşlandırma NO redüksiyonunu azaltmayarak NO aktivitesinin metal kristal boyutlarıyla ilişkili olmadığını göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: Üç Yollu Katalitik Konvertör, Seryum, Karbon Monoksit Oksidasyonu, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Hesaplamalı Kimya



ABSTRACT

In this study, Three Way Catalysts (TWC) are investigated by using Density Functional Theory (DFT) methods and catalytic activity tests in the dynamic test system. Pd₄ or Rh₄ cluster adsorbed on ceria (CeO₂) and ceria-zirconia (CZO) surfaces together with atomic palladium and rhodium substituted CeO₂ and CZO surfaces are investigated for their catalytic activity towards carbon monoxide oxidation and nitric oxide reduction. Relative energy profiles for reaction mechanisms are obtained and activation barriers are analyzed by using CI-NEB method. Pd₄ cluster adsorbed CZO surface converted both CO and NO, while CeO₂ only performed CO oxidation. On Pd-CeO₂ surface, Oxygen Storage Capacity (OSC) of ceria is significantly seen via facilitated formation and O₂ adsorption of surface oxygen vacancy. Varying palladium, rhodium and platinum loadings impregnated on CeO₂ or CZO with Al₂O₃ are washcoated on cordierite monoliths and catalytic activity tests are performed under simulated exhaust gas mixture. Monolithic catalysts are heated and cooled between 150°C and 600°C. Conversion versus temperature graph for each reactant is plotted to evaluate maximum conversion and light off temperature in cooling step. Activity data obtained from the tests are compared to distinguish performance change of monolithic catalysts under SO₂ exposure and thermal aging. Palladium can replace rhodium, as NO reduction was successfully performed even with low loading of 0.1% wt. SO₂ presence improved C₃H₈ conversion, instead of poisoning palladium. Al₂O₃ utilization is not beneficial when metals are pre-impregnated on alumina before ceria containing oxide. Platinum containing catalysts drastically lost catalytic activity under thermal processing. In bimetallic TWC compositions, thermal aging did not harm NO reduction suggesting NO activity does not depend on metal crystallite size.

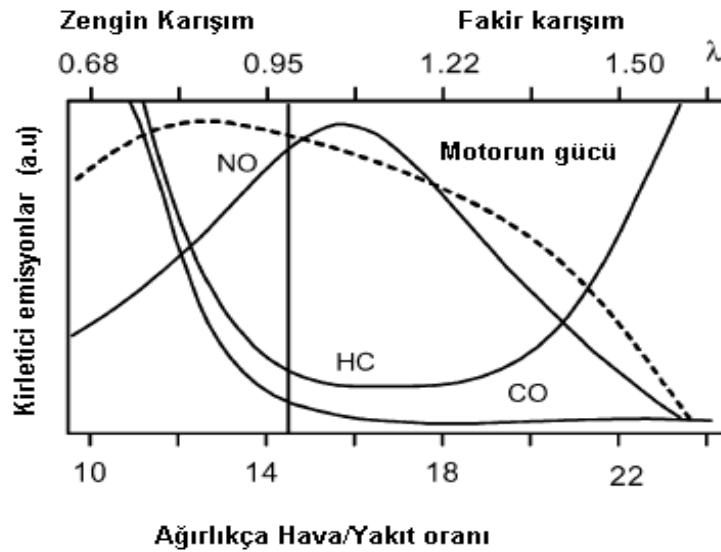
Keywords: Three Way Catalytic Converters, Ceria, Carbon Monoxide Oxidation, Density Functional Theory, Computational Chemistry

1. GİRİŞ

Taşıtlardan çıkan zararlı gazların özellikle büyük şehirlerde hava kirlenmesine katkılarının büyük olduğu bilinmektedir. Gecen 60 yıl içinde dünyadaki araç imalatı 40 milyondan 700 milyona ulaşırken, her yıl yaklaşık 50 milyon civarında otomobil üretilmektedir. 2010 yılında bu rakamın 920 milyon dolaylarında olması beklenmektedir. Hızla artan taşıt sayısı beraberinde çevre sorunlarını da getirmektedir (Kaspar vd. 2003, Farrauto vd. 1999).

Taşıtlardaki çevre sorununun temelinde enerji kaynağı olarak petrol türevli yakıtların kullanılması ve yanma ile enerji elde edilmesi yatmaktadır. Petrol kaynaklı yakıtların esasını oluşturan hidrokarbonların yanması ile su ve karbondioksit açığa çıkarken bunun yanı sıra yanma sürecinde yan ürün olarak üretilen ve temel kirleticiler olan karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x) ve yanmamış hidrokarbonlar (HC) da egzoz gazlarından atmosfere atılırlar (Kaspar vd. 2003, Farrauto vd. 1999). Egzoz gazları içindeki kirleticilerin bileşimi pek çok faktöre bağlıdır. Bunlardan en önemlileri hava/yakıt oranı ve motor tipidir.

Aşağıda verilen Şekil 1'de de görüldüğü üzere, motorun yüksek yakıt oranlarında çalıştırılması ile verim artarken, bu durum beraberinde yüksek miktarda yakıt tüketimi ve emisyon problemini gündeme getirir. Yüksek hava/yakıt oranlarında ise, sıcaklık düşürüldüğü için azot oksit emisyonlarının miktarı da azaltılmış olur. Ancak, tüm hava/yakıt oranlarında tam yanma mümkün olmadığı için hidrokarbonların oluşması engellenemez.



Şekil 1. Hava/Yakıt (A/F) Oranının Emisyon Türlerine ve Motor Gücüne Etkisi (Kaspar vd. 2003)



Tablo 1’de görüldüğü gibi, aracın içindeki motorun iki ya da dört pistonlu oluşu, egzoz gazlarındaki kirleticilerin miktarını değiştirmektedir. Örneğin dört pistonlu bir motorda yanma stokiometrik koşullarda gerçekleştiğinden sıcaklık diğer motor tiplerine göre daha yüksektir.

Tablo 1. Egzoz Gaz Bileşiminin Motor Tipine Göre Karşılaştırılması (Kaspar vd. 2003)

Eksoz bileşenleri ve koşullar (a)	Dizel motor	Dört vuruşlu kıvılcım ateşlemeli motor	Dört vuruşlu zayıf karışım kıvılcım ateşlemeli motor	İki vuruşlu kıvılcım ateşlemeli motor
NO _x	350–1000 ppm	100–4000 ppm	≈1200 ppm	100–200 ppm
HC	50–330 ppm C	500–5000 ppm C	≈1300 ppm C	20,000–30,000 ppm C
CO	300–1200 ppm	0.1–6%	≈1300 ppm	1–3%
O ₂	10–15%	0.2–2%	4–12%	0.2–2%
H ₂ O	1.4–7%	10–12%	12%	10–12%
CO ₂	7%	10–13.5%	11%	10–13%
SO _x	10–100 ppm ^b	15–60 ppm	20 ppm	≈20 ppm
PM	65 mg/m ³			
Temperatures (test cycle)	rt.–650 °C (rt.–420 °C)	rt.–1100 °C ^c	rt.–850 °C	rt.–1000 °C
GHSV (h ⁻¹)	30,000–100,000	30,000–100,000	30,000–100,000	30,000–100,000
λ (A/F) ^d	≈1.8 (26)	≈1 (14.7)	≈1.16 (17)	≈1 (14.7)

a: Balans azot

b: Karşılaştırma amacıyla: 500 ppm sulfür içeren dizel yakıtlar yaklaşık 20 ppm SO₂ üretirler.

c: Egzoz gazlarına yakın yerleştirilen katalizör

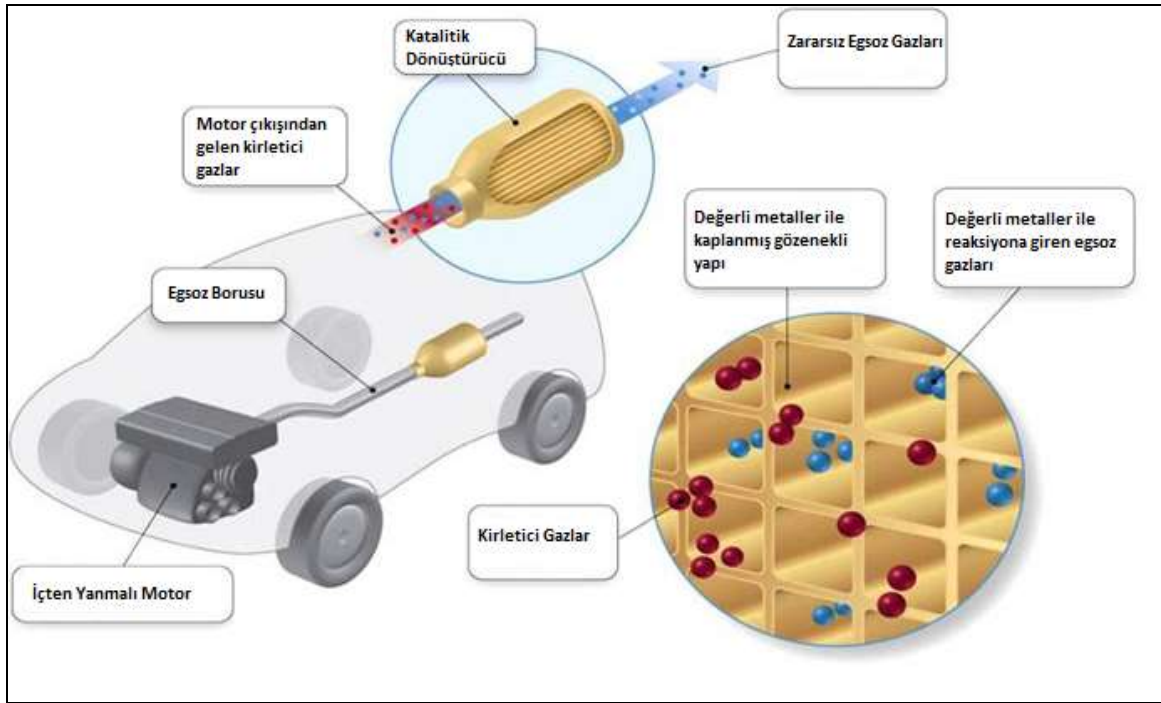
d: λ = (hava/yakıt)stokiometrik/(hava/yakıt)gerçek

Avrupa’da Euro standartlarına göre benzin ve dizel yakıtlarla çalışan araçların emisyon limitleri aşağıda Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Avrupa Emisyon Limitlerine Göre Benzin ve Dizel ile Çalışan Cihazların Emisyon Limit Değerleri (web 1: ‘European Emission Standards’)

Yasa	Tarih	CO(g/km)	HC(g/km)	HC+NO _x (g/km)	NO _x (g/km)	PM(g/km)
Dizel araçlar için						
Euro-1	Temmuz 1992	2.72	-	0.97	-	0.14
Euro-2	Ocak 1996	1.00	-	0.70	-	0.08
Euro-3	Ocak 2000	0.64	-	0.56	0.50	0.05
Euro-4	Ocak 2005	0.50	-	0.30	0.25	0.025
Euro-5	Eylül 2009	0.50	-	0.23	0.18	0.005
Benzinli araçlar için						
Euro-1	Temmuz 1992	2.72	-	0.97	-	-
Euro-2	Ocak 1996	2.20	-	0.50	-	-
Euro-3	Ocak 2000	2.30	0.20	-	0.15	-
Euro-4	Ocak 2005	1.0	0.10	-	0.08	-
Euro-5	Eylül 2009	1.0	0.075	-	0.06	0.005 ^a
a: Fakir karışımda yanma gerçekleştiren DI için geçerlidir.						

Tablo 2’de de görüldüğü gibi, artan çevre sorunları ile beraber emisyon limitleri geçen yıllarda hızla aşağılara çekilmiştir. Bu emisyon değerlerine ulaşabilmek için, motor tasarımıyla yanma veriminin artırılmasına dönük çalışmaların yanı sıra, egzoz gazlarının katalitik olarak temizlenmesi, kullanılan yöntemler içinde en etkili olanıdır. Günümüzde bu problemin en iyi çözümü, bu bileşiklerin aynı anda katalitik oksidasyon ve indirgenme yolu ile kısmen zararsız olan CO_2 , N_2 ve suya üç-yollu katalitik konverter kullanarak dönüştürülmesidir.



Şekil 2. Otomotiv Egzoz Sistemi ve Katalitik Konvertör (web2: "Catalytic Converter")

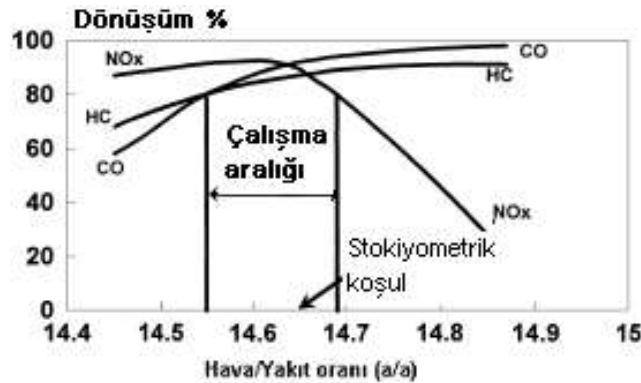
1.1. Üç Yollu Katalitik Dönüştürücüler

Egzoz gazları içinde HC, NO_x ve CO gazlarının tümünü etkili bir biçimde ve aynı zamanda elimine edebilen katalizörlere üç yollu katalizör denir (Ulla, 2003). Araçlardaki egzoz gazlarının katalitik temizlenmesi yöntemi 1975 yılından beri uygulanmaktadır. Kullanılan katalizörler egzoz gazlarındaki CO, HC ve NO_x gazlarının, seçimli oksidasyon ile zararsız bileşenlere dönüştürülmesi esasına göre çalışırlar. Sayısız yan reaksiyonun yanı sıra gerçekleşen temel reaksiyonlar Tablo 3’de listelenmiştir.

Tablo 3. Katalitik Konverterde Gerçekleşen Reaksiyonlar (Ulla, 2003)

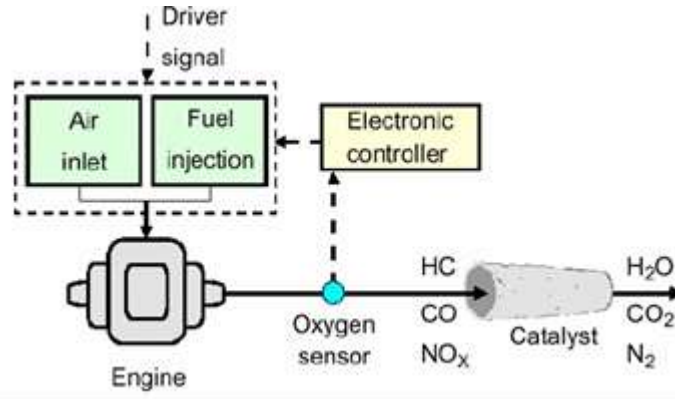
<i>Yükseltgenme</i>	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^a$
<i>İndirgenme</i>	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ $\text{HC} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^a$ $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
<i>Su-Gaz değişimi</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<i>Buhar reformasyonu</i>	$\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2^a$
^a Dengesiz reaksiyon	

Günümüzdeki katalitik arıtma sistemleri katalitik dönüştürücüler ve elektronik olarak kontrol edilen hava/yakıt düzenleyici sistemlerden oluşur. Yapılan araştırmalarda katalitik dönüştürücülerin stokiometrik hava/yakıt oranlarında istenen reaksiyonları sürdürebildiği görülmüştür. Aşağıda verilen Şekil 3'ten de görüleceği üzere kirleticilerin dönüşümlerinin en yüksek olduğu hava/yakıt oranı 14.5-14.7 arasındadır. Katalitik dönüştürücünün maksimum aktivite gösterdiği bu aralık oldukça dar bir aralıktır. Bu sebeple sistemde optimum hava girişi sağlayacak bir hava/yakıt düzenleyicisine ihtiyaç vardır (Ulla 2003).



Şekil 3. Katalitik Dönüştürücü Veriminin Hava/Yakıt Oranına Bağlı Olarak Değişimi (Farratu vd.1999)

Hava yakıt düzenleyicisi sistemi, bir oksijen sensörünü içerir. Motor çıkışındaki egzoz gazı içindeki oksijen miktarını ölçerek katalizör girişi için uygun miktardaki hava oranını sisteme besler. Sistemde optimum kontrolü sağlamak için, birden fazla oksijen sensörü (λ sensörü) de kullanılabilir. Üç yollu katalizörün çıkışına yerleştirilen λ sensörü ile katalizör giriş ve çıkışındaki oksijen miktarları ölçülerek hava yakıt oranındaki dalgalanmalar da kontrol edilmiş olur.

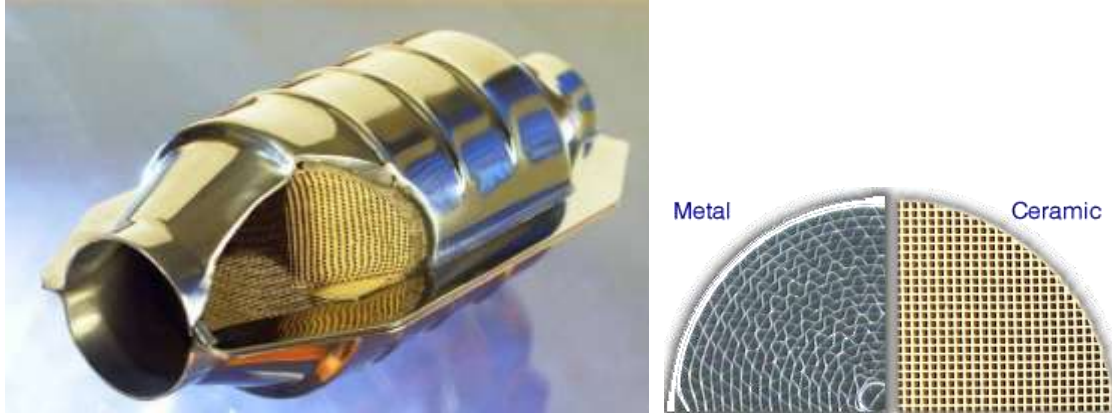


Şekil 4. Yakıt/Hava Düzenleyici Sistemi (Ulla 2003)

1.2. Üç Yollu Katalitik Konvertör Yapısı

Üç yollu katalitik dönüştürücüler seramik veya metalden imal edilebilirler. Şekil 5'te katalitik dönüştürücünün resimleri görülmektedir. Cihaz temelde paslanmaz çelikten imal edilmiş bir dış gövde içinde, katalizörün kaplandığı seramik (kordiyerit - $2\text{MgO}-5\text{SiO}_2-2\text{Al}_2\text{O}_3$) veya metalden yapılmış bölümden oluşur.

Kullanılan monolit yapının geometrisi konverterin verimini etkilemektedir. En uygun geometrik yapının bal peteği görünümü olduğu tespit edilmiştir. Günümüzde hem seramik hem de metal konverterler kullanılmaktadır. Metal monolit kullanmanın en önemli avantajı, metallerin daha ince imal edilebilmelerinden dolayı rulo haline getirilebilmeleridir. Otomobillerde kullanılan monolitler 400 hücre/in² hücre yoğunluğundadırlar. Metal monolit kullanıldığında ortalama boşluk hacmi %91 civarında iken seramik malzemeler daha kalın imal edildiğinden boşluk hacmi yaklaşık %69 civarındadır. Bununla birlikte seramik malzemeye katalizörlerin kaplanması metal malzemelere nazaran daha kolaydır. Bunun yanı sıra, yurt dışında kordierit malzemeler daha ucuz olmalarından dolayı tercih edilirler. Seramik monolit malzemeler vibrasyondan zarar görmemeleri için bir muhafaza içine yerleştirilirler (Kaspar 2003).



Şekil 5. Otomobillerde Kullanılan Üç Yollu Katalizörlerin Görünüşü (web 3: "Catalyst Substrate")

1.3. Katalizör Performansı

Üç yollu katalizörleri tanımlayan en önemli özellik katalizörün aktiflik göstermeye başladığı sıcaklıktır (light-off temperature). Bu sıcaklık, genel olarak katalizörün egsoza gelen emisyonların %50'sini elimine ettiği (dönüştürdüğü) sıcaklık olarak tanımlanabilir. Üç yollu katalizörler için bu sıcaklık 250°C - 350°C arasındadır. Araç ilk çalıştırıldığında katalizörün bu sıcaklığa ulaşabilmesi yaklaşık iki dakika sürer ve toplamdaki hidrokarbon emisyonlarının %50-80'i bu sürede atmosfere atılır (Shinjoh vd. 2006). Bu problemin üstesinden gelmek için katalizörün en kısa sürede aktivasyon sıcaklığına getirilmesi gerekir.

Katalizör seçimi yapılırken, seçilen katalizörün sıcaklık dayanımı ve aktivasyon karakteri dikkate alınarak, egzoz çıkışına yakın veya uzak yerleştirilirler. Motor çıkışında egzoz gazları üç yollu katalizöre yaklaşık 1100°C'de ulaşır. Katalizör yaklaşık 10 sn içinde aktifleşme (light-off) sıcaklığına ulaşır. Bu durumda seçilen katalizörün yüksek aktiviteye sahip olmasının yanı sıra yüksek ısı dayanımına sahip olması gerekir. Atmosfer çıkışına yakın yerleştirilen katalizörlerde ise, katalizörün ön ısıtmaya tabi tutulması gerekir. Bu ön ısıtma çoğunlukla elektrik ile sağlanır (Kaspar 2003). Bu durumda katalizörün aktif hale gelmesi 15 saniyeden daha kısa bir sürede gerçekleşir. Bunun dışında katalizörü ısıtmak için hidrojen de kullanılabilir. Hidrojenin uygun katalizör kullanıldığı takdirde oda sıcaklığında okside edilebildiği bilinmektedir. Ancak sistem maliyetinin artması dolayısıyla pek tercih edilmez (Shinjoh vd. 2006).



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Üç Yollu Katalizör Sentezi

Di Monte vd. (2001) nano-yapılı CeO_2-ZrO_2 katı çözeltilerinin Al_2O_3 ilavesiyle stabilizasyonunu incelemişlerdir. $\gamma-Al_2O_3$ ve seryum-zirkonyum sitrat solüsyonlarının impregnasyonunun, α -alumina formasyonunu inhibe ederek $1000^\circ C$ 'de gerçekleşen kalsinasyonun ardından yüksek oksijen depolama kapasitesi sağladığı gözlenmiştir.

Tamamlayıcı başka bir çalışmada, Fornasiero vd. (2000) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ karışık oksitlerinin oksijen depolama kapasiteleri ve ısıl stabilitelerini incelemişlerdir. Yüzey homojenitesinin elverişli redoks özellikleri ve düşük sıcaklık indirgenmesinin indüksiyonu için kilit bir faktör olduğunu belirlemişlerdir. Pt, Pd ve Rh gibi soy metallerin metal oksitlere dahil edilmesiyle birlikte ise indirgenme, oksidasyon koşullarının negatif etkileri azaldığı için daha da olası hale geldiği kanısına varmışlardır.

Zengzan vd. (2006) seryum oksit ve zirkonyum oksit içerikleri bakımından destek kompozisyonunun etkisini karşılaştırmışlardır. Karakterizasyonlar ve oksijen depolama kapasitesi sonuçları, destek yapısındaki seryum oksit miktarının artışının oksijen depolama kapasitesi, ısıl stabilite ve indirgenme aktivitesini taze ve yaşlanmış haldeyken de artırdığını göstermiştir.

Rodyum destekli katalizörlerdeki destek malzemesi içeriğinin katalitik performansa etkisi Haneda vd. (2010) tarafından çalışılmıştır. Salınımlı stokiometrik koşullar altında yaşlanma sonrasında, 500 ppm NO, 3500 ppm C_3H_6 , 0.5% O_2 and 10% H_2O besleme ve $500000 h^{-1}$ boşluk hızında aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar döngüsel fakir (lean) stokiometrik koşullar altında yaşlanan $Rh-Ce_{0.76}Zr_{0.24}O_2$ katalizörlerinin NO ve C_3H_6 dönüştürme kapasitelerinde önemli artışlar oluştuğunu göstermiştir.

Destek yapıları için gerekli sentez metodları, yapısal ve dokusal olarak etkişlediği için direkt olarak katalitik aktiviteye bağlıdır. Zhao vd. (2010) $Ce_{0.67}Zr_{0.33}O_2$ karışık oksit destek malzemelerini birlikte çöktürme, hidrotermal-homojen çöktürme ve mikro-emülsiyon yöntemleriyle sentezlemiştir. Taze ve yaşlanmış oksitlerin karakterizasyonu ve oksijen depolama kapasitesi analizleri taze katalizörlerin daha yüksek oksijen depolama özelliği (OSC) ve daha düşük gözenek büyüklüğüne sahip olduğunu göstermiştir. Yaşlanma işleminden sonra bu iki katalizin, yüzeylerde kübik ve tetragonal fazların bir arada bulunmasından dolayı bozunduğu görülmüştür. Sonuç olarak, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenen destek oksitlerinin Pd bazlı katalizörler için en umut verici aday olduğu anlaşılmıştır.

2.2. Katalitik Aktivite ve Deaktivasyon

Gonzalez-Marcos vd. (2011) Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.32}O₂ yapısının farklı otomobil egsoz gazı karışımları altında T50 davranışını çalışmıştır. Light-off deneyleri sırasında, gaz karışımının kompozisyonu A/F=14.64 ve +/- A/F=0.5 değerinde tutulmuştur. T50 eğrilerinde Pd iyonlarına ve katalitik aktiviteye işaret eden iki bölge gözlenmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde metalik yapıdaki Pd (I) ve benzeri yapıların varlığı ve düşük NO dönüşümü gözlenmiştir. Buna rağmen yüksek sıcaklık bölgelerinde Pd (0) varlığı daha baskın hale gelmiş ve NO dönüşümü %70 e kadar arttığı gözlenmiştir.

Beslenen gazdaki buhar varlığının Pd bazlı katalizörlerin katalitik aktivitesine etkisi Jianqiang vd. tarafından çalışılmıştır.(2011) 50000 h⁻¹ hızında bir gaz karışımı kullanan (2% CO, 0.1% C₃H₈, 0.1% NO, 1.5% O₂, 12% CO₂ ve balans N₂) ve 5% buhar enjekte edildikten sonra 550°C civarında değişen oksijen kompozisyonlarıyla (%1.15 – 1.75) aktivite testleri yapılmıştır. WGS reaksiyonları sebebiyle T50 sıcaklıklarının düştüğü, bunun yanı sıra C₃H₆ dönüşümünün arttığı gözlenmiştir.

Üç Yollu Katalizörlerde suyun düşük sıcaklık oksidasyon reaksiyonlarına etkisi Kwon vd. (2007) tarafından çalışılmıştır Beslemede suyun varlığı CO için T50 sıcaklığını sola kaydırmış ve ayrıca korboksil ve karbonat oluşumlarının varlığı da CO molekülleri OH arasındaki etkileşimi göstermiştir.

Williamson vd. (1980) Pt-Rh üç yollu katalizörlerinin sülfürle zehirlenmesinin NO, CO ve hidrokarbon dönüşümlerini azalttığını belirtmiştir. Ayrıca, NO ve hidrokarbonların Pt-Rh katalizörleriyle verimli dönüşümünün yalnız Pt ve yalnız Rh içeren katalizörlere benzer davranış gösterdiğini belirtmiştir.

Shnijoh vd. (2009) Pt-Rh katalizörlerindeki sinterlenmeyi önleme metodlarını araştırmıştır. Destek melzemesinin önemi, yapıdaki oksijenin elektron yoğunluğuyla ilişkisi bulunan Pt-O-Ce bağının kuvvetinin anlaşılmasıyla ortaya çıkarılmıştır. Partikül boyutu ve mtal atomlarının oksidasyon seviyesinin de önemli parametrelere olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca Zirkonyum bazlı destek oksitlerin rodyum sinterlenmesini bastırarak katalitik aktiviteyi artırdığı söylenmiştir.

Martin vd. (2003) tarafından yürütülmüş benzer bir çalışmada ise monolitler katalitik konverter içinde farklı bölgelere konularak 15.4% CO₂, 2.1% CO, 0.7% H₂, 0.22% NO, 0.32



CH₄, 2.1% O₂ (balans N₂) (GSHV 50000 h⁻¹) içeren gaz karışımı altında CO, NO ve CH₄ dönüşümleri incelenmiştir. Aluminanın seryum-zirkonyum destek karışımlarına göre gözenek hacimlerini daha çok artırdığı gözlemlenmiştir. Ayrıca ilginç bir şekilde katalizörlerin varlığında zehirlenmenin yaşanmaya bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir.

Cao vd. (2013) Pd metali impregne edilmiş seryum-zirkonyum ve aluminanın nanoparçacık yapısını, aktivitesini ve destek malzemesiyle etkileşimini karşılaştırmıştır. Aktivite testleri 24000 h⁻¹ boşluk hızında CO, O₂ ve N₂ karışımı altında gerçekleştirilmiştir. Yaşlanmış Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ katalizörleri, yaşlanma ortamı hava olduğunda, yüzeyde daha küçük PdO kristalleri olduğundan dolayı CO oksidasyonu için daha aktif bulunmuştur. Ayrıca metalin sinterlenmesi güçlü Pd-O-Ce bağları sayesinde engellenmiştir. Diğer yandan ise Pd/Al₂O₃ katalizörlerinde partikül boyutu yaşlanmadan sonra 100 nm'ye eriştiğinden dolayı katalitik aktivite kötüleşmiştir.

Birgerson vd. (2006) rejenere paladyum ve rodyum katalizörleri için 14000 ppm CO₂, 5000 ppm CO, 2500 ppm HC, 130 ppm NO_x, 8000 ppm O₂ and 10 vol% H₂O içeren gaz karışımıyla katalitik aktivite testleri uygulamıştır. Beslemenin boşluk hızı 45000 h⁻¹ de tutulmuş ve girişte kondensasyonu önlemek için gaz 140°C'ye ısıtılmıştır. Test sonuçları rejenerasyonun katalitik aktif bölgeleri artırdığını göstermiş ve bunun yanında sülfür kontaminasyonunun uzaklaştırılmasıyla küçük gözeneklerin sayısının da arttığı görülmüştür. CO, NO_x ve HC dönüşümlerinin rejenere katalizörlerle oldukça arttığı gözlenmiştir.

2.3. Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi Çalışmaları

Seryum kristal yapılarının yığın ve yüzey özellikleri, yüzey oksijen boşluğu formasyonu ve oksijen depolama özellikleri, seryumun moleküler adsorpsiyon ve bağ aktivasyonu açısından doping etkileri ve katalitik davranışları DFT çalışmalarının temelini oluşturmaktadır. Buna rağmen üç yollu katalizör sistemlerine bağlı bazı çalışmalar, simultane veya konsekütif CO, NO ve HC reaksiyonları çalışılmamaktadır.

Nolan vd. (2005) yığın haldeki seryum ve düşük indeks yüzeylerine (111), (110) ve (100) DFT çalışmaları uygulamışlardır. Yüzey gevşetmesi uygulanarak (111) > (110) > (100) stabilite sıralaması elde edilmiştir. Şarj analizleri seryum ve oksijen atomları arasında boş Ce 4f orbitalleriyle kovalent bağlanmanın olduğunu göstermiştir. (Nolan 2005, a)

Bu çalışmanın devamı niteliğindeki başka bir çalışmada ise farklı seryum yüzeylerindeki oksijen boşluk hatalarına bağlı elektronik yapılar araştırılmıştır. PAW yaklaşımına ek olarak



VASP hesaplamalarıyla birlikte GGA, Ce 4f elektron seviyelerini açıklamak için de DFT-U metodu kullanılmıştır. Bu metodun kısmen dolu d ve f orbitallerindeki elektronların kendi kendileriyle etkileşimlerinden doğan hataları en aza indirdiği belirtilmiştir. Boş bölgeler yüzeydeki %25 konsantrasyonlu net dipolü önlemek amacıyla tabakanın iki tarafına da yerleştirilmiştir. Yapılan analizler boşluk oluşum enerjisi hesaplamalarının yüzey stabilitesiyle aynı düzende olmadığını, (110) yüzeyinin en düşük boşluk oluşum enerjisine sahip olduğu ve böylece CO adsorpsiyonu ve dönüşümü için uygun bir aday olduğunu göstermiştir. (Nolan 2005, b)

Yang vd. çalışmasında (2008) CeO₂ yapısına Pt ve Rh nin yanı sıra Zr doping özellikleri karşılaştırılmıştır. 96 atomlu CeO₂ kristalindeki bir Ce atomu bir soy metal atomuyla yer değiştirilerek %3 katkı konsantrasyonu sağlanmıştır. Katkı oksijen boşluk formasyonlarında ekstra elektron oluşumu sağlayarak seryumun indirgenme enerjisini düşürmüştür. Oksijen boşluğu oluştuğunda, birleşik seryum atomları azalırken çevredeki oksijen anyonları katkısız seryuma göre daha büyük yer değiştirmeler göstermiştir.

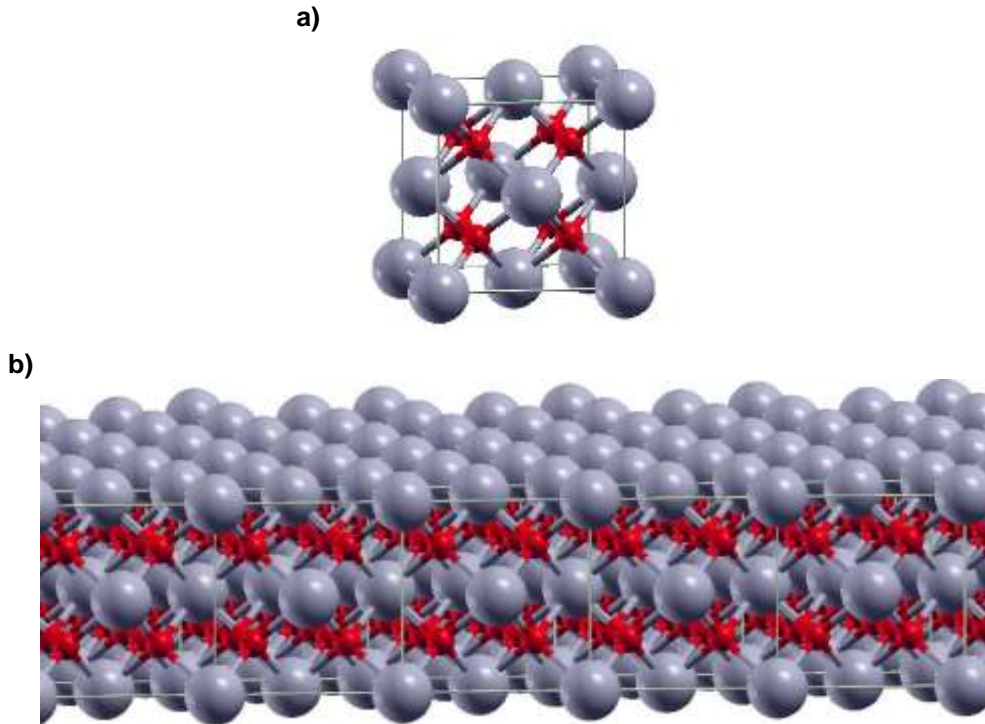
Pd, Pt veya Rh gibi soy metallerin atomik yer değiştirmeleri Yang vd. (2007) tarafından incelenmiştir. İlk olarak Pd/CeO₂ (111) yüzeylerine farklı pozisyonlarda adsorplanmış Pd atomlarıyla modellemeler gerçekleştirilmiştir. Ce-O köprü bölgesinde Pd adsorpsiyonun en iyi şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Seryum yüzeyi azaldıkça adsorpsiyon gücünün arttığı gözlemlenmiştir. Düz seryum ve Pd/CeO₂ (111) yüzeyleri oksijen boşluk formasyonu açısından karşılaştırıldığında, katkılı zirkonyumun katkısız seryumdan daha iyi performans sergilediği görülmüştür.

Oksijen boşluk oluşumuna bağlı olarak oksijen adsorpsiyonu Conesa vd. (2009) tarafından çalışılmıştır. 6 yüzeyli tabakalar halinde CeO₂ (111) yüzeyleri modellenmiştir. Tek ve çift boşluk yüzeyleri, merkezi üst tabaka Ce atomunun üzerinde olan üçlü-boşluk kümeleriyle birlikte hazırlanmıştır. Bu yüzeylere gerçekleştirilen oksijen adsorpsiyonunun iki elektronun transferi nedeniyle dimanyetik peroksit üretimine neden olduğu gözlenmiştir. O-O bağlarının kırılması için gerekli elektron transferi gözlenmediği üzere bu durumun üstesinden gelmek için aktivasyon bariyeri ihtiyacı olduğu belirtilmiştir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Teorik Çalışmalar için Yöntem

Teorik hesaplamalar için Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) yazılım paketi içinde yer alan spin-kutuplu Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), PAW yöntemiyle kullanılmıştır. Yazılım, belirlenen birim hücreyi sınır koşullarında periyodik olarak tekrarlamakta ve sonsuz bir sistem olarak ele alarak DFT hesaplamalarını gerçekleştirmektedir. Elektron alışverişi ve korelasyonları, PBE fonksiyonelleri kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Yığın (bulk) optimizasyonlarında (19 x 19 x 19) Monkhorst-Pack mesh k-point grid sistemi kullanılırken, yüzey optimizasyonlarında ve reaksiyon basamaklarında (4 x 4 x 1) grid kullanılmıştır. Yapısal optimizasyonlarda yakınsama kriteri, her atom üzerine 0.015 eV/Å net kuvvet uygulanacak şekilde ayarlanmıştır. Sözd-potansiyel (pseudopotential) yaklaşımı ile bütün hesaplamalarda 500 eV enerji kesim değeri kullanılmıştır. Muhtemel reaksiyon adımlarının optimizasyonundan sonra Climbing Image Nudged Elastic Band (CI-NEB) metodu uygulanarak tahmini geçiş yapıları (ATS) geçiş yapıları üzerinden aktivasyon bariyerleri hesaplanmıştır.

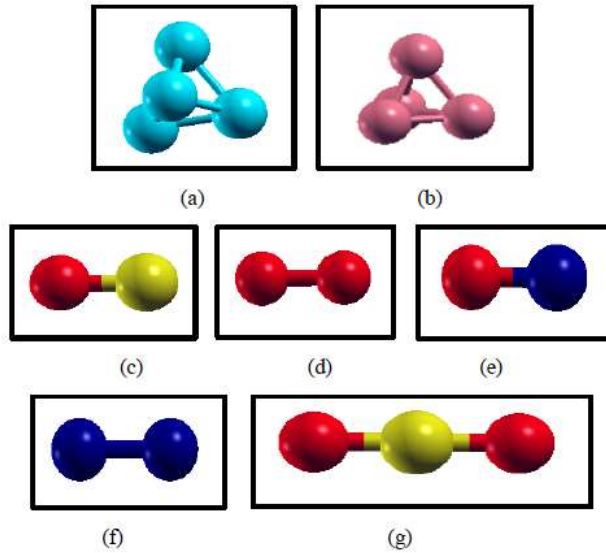


Şekil 6. a) CeO₂ kristali birim hücre **b)** Periyodik olarak tekrarlanan CeO₂ kristali

Öncelikle, CeO₂ ve Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ destek yapılarının kafes parametreleri literatürden elde edilen değerlerden yola çıkılarak optimize edilmiştir. Daha sonra bu yapılardan 4 atomik tabaka içeren (1 0 0), (1 1 0) ve (1 1 1) yüzey plakaları kesilip optimize edilerek oluşum

enerjileri hesaplanmıştır. Yüzeyler üzerine 15 Å'luk vakum uygulanarak üst tabakalarla etkileşime girmesi önlenmiş ve en altta bulunan 2 tabaka sabitlenerek yığın (bulk) yapısı temsil edilmiştir. Bu tabakalar dışında diğer atomlar serbest bırakılmıştır.

Metal kümeleri ve gaz fazındaki reaktant moleküllerin optimizasyonları 20 Å x 20 Å x 20 Å hücrede vakum uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Optimize geometrideki kümeler ve moleküller Şekil 7'de ve bağ uzunlukları Tablo 4'te verilmiştir. Moleküllerin bağ uzunlukları daha önce yapılan deneysel çalışmalarla uyumludur (Yang, 2008).



Şekil 7. Optimize yapılar (a) Pd₄ kümesi (b) Rh₄ kümesi (c) CO molekülü (d) O₂ molekülü (e) NO molekülü (f) N₂ molekülü (g) CO₂ molekülü

Tablo 4. Kümelerde ve gaz fazındaki moleküllerde bağ uzunlukları

Bağ Uzunluğu, Å				
C-O (CO)	C-O (CO ₂)	O-O	N-O	N-N
1.142	1.176	1.235	1.167	1.411
	Pd-Pd	Rh-Rh		
	2.606	2.435		

Metal kümeleri optimize olduktan sonra seçilmiş olan yüzeylere adsorplanmış ve yüzeyler Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, Rh₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂, Pd₄-CeO₂ ve Rh₄-CeO₂ şeklinde isimlendirilmişlerdir. Atomik yer değiştirme ile hazırlanan yüzeylerde ise en üst tabakada yer alan bir Ce atomu Pd veya Rh metali ile değiştirilmiştir.

3.2. Deneysel Çalışmalar İçin Yöntem

Bu çalışmada Üç Yollu Katalizörler geliştirmek için, Pd, Rh veya Pd&Rh metalleri CeO_2 ve $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ üzerine impregne edilerek katalizör karışımları hazırlanmıştır. Daha sonra monolitler bu katalizör karışımlarıyla kaplanmış ve dinamik koşullar altında verilen egsoz gaz karışımı verilerek hidrokarbon, CO ve NO dönüşümleri test edilmiştir. Deneysel çalışmalar katalizör kompozisyonlarının literatürde bahsedilen sentez metodları ile hazırlanmasıyla başlamıştır. Daha sonra, hazırlanan karışımlar monolitlerin üzerine kaplanarak katalitik aktiviteleri test edilmiştir. Reaktantların dönüşüm & sıcaklık grafiklerine göre katalizör performansları değerlendirilmiştir.

3.2.1. Katalizörlerin Hazırlanışı

Katalizörlerin hazırlanması üç ana basamakta gerçekleşmiştir. İlk olarak destek malzemesi, birlikte çöktürme tekniği ile sentezlenmiştir. Sonra gamma fazında alumina ($\gamma-Al_2O_3$) ve bağlayıcı madde pseudoboehmite (ATSB) ($Al(C_3H_9O)_3$) hazırlanmıştır. Son olarak soy metaller istenen teknik ve miktarda destek malzemelerinin üzerine impregne edilmiştir. Kaplanmış karışımları elde etmek için impregne edilmiş karışık oksitler, alumina ve pseudoboehmite ile karıştırılmış ve ardından laboratuvar ölçekli monolitlere daldırma yöntemiyle kaplanmıştır.

3.2.1.1. Destek Malzemelerinin Sentezi

Bu çalışmada iki farklı destek malzemesi kullanılmıştır: CeO_2 seryum oksit ve Seryum-Zirkonyum karışık oksit ($Ce_xZr_{1-x}O_2$). Önceki çalışmalara dayanarak, x değerinin alternatifleri arasından kompozisyon $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ olarak seçilmiştir. Ayrıca $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ ile sağlanan değerlerin yakınlığı göz önüne alındığında teorik çalışmalarla karşılaştırma yapılabileceği öngörülmüştür.

$Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ sentezi birlikte çöktürme tekniği ile gerçekleşmiştir. Seryum (III) nitrat hegzahidrat ($CeN_3O_9 \cdot 6H_2O$) (Aldrich, 99%) ve Zirkonil nitrat hegzahidrat ($N_2O_7Zr_{aq}$) (Fluka, % 27 & Zr 34 (gravimetrik)) 1 lt. distile edilmiş suyun içinde 4/1 Ce/Zr atomik oranıyla karıştırılmıştır. 1/3 hacim oranıyla suyla birlikte hidrojen peroksit (H_2O_2) (J.T. Baker, 30% v/v) eklenmiştir. Karışım güçlü bir şekilde 1 saat karıştırılarak fazla amonyum hidroksit (NH_4OH) (Aldrich, 33% NH_3) karışımına damla damla eklenmiştir. Tam bir çökeltme sağlanması için çözelti iki gün boyunca muhafaza edilmiştir. Çökelti halindeki ürün ilk olarak yıkanıp filtrelenmiş daha sonra iso-propanol ($CH_3CHOHCH_3$) (J.T. Baker) ile 6 saat boyunca reflüks gerçekleştirilmiştir. Ürün daha sonra $150^\circ C$ de 12 saat boyunca kurutulup öğütüldükten



sonra kalsinasyon için 600°C de 65ml/dk kuru hava akışlı fırında 5 saat boyunca tutulmuştur. (Gennari, F. C., 2008).

CeO₂ de benzer bir yöntemle sentezlenmiştir. Seryum (III) nitrat hegzahidrat (CeN₃O₉.6H₂O) (Aldrich, 99%) 1 lt. distile edilmiş suyun içinde çözülmüştür. Tam bir seryum oksidasyonu elde etmek için 1/3 hacim oranıyla suyla birlikte hidrojen peroksit (H₂O₂) (J.T. Baker, 30% v/v) eklenmiştir. Karışım güçlü bir şekilde 1 saat karıştırılarak fazla amonyum hidroksit (NH₄OH) (Aldrich, 33% NH₃) karışımına damla damla eklenmiştir. Tam bir çökeltme sağlanması için çözelti iki gün boyunca muhafaza edilmiştir. Çökelti halindeki ürün ilk olarak yıkanıp filtrelenmiş daha sonra iso-propanol (CH₃CHOHCH₃) (J.T. Baker) ile 6 saat boyunca reflüks edilmiştir. Ürün daha sonra 150°C de 12 saat boyunca kurutulup öğütüldükten sonra kalsinasyon için 600°C de 65 ml/dk kuru hava akışlı fırında 5 saat boyunca tutulmuştur.

3.2.1.2. Pseudoboehmite Sentezi

Pseudoboehmite kaplama karışımında bağlayıcı olarak kullanılan bir malzemedir. Nguefack'ın çalışmasında (2003) pseudoboehmite sentezlemek için sol-gel metodu kullanıldığı görülmüştür. Alüminyum-tri-sec-bütoksit (ATSB) (Al(OC₄H₉)₃) (Aldrich, 97%), içerisinde %12 oranında bulunduğu deiyonize suyun içinde hidrolize edilmiş ve bu karışım 60°C de 12 saat karıştırılmıştır. Peptizasyonu sağlamak amacıyla hidroklorik asit HCl (Aldrich, min 37%) solüsyona eklenmiş ve 80°C de bir saat daha karıştırılmıştır. Jel halindeki ürün 48 saat boyunca 150°C de kurutulmuştur. Kuruduktan sonra toz haline gelen ürün öğütülmüş ve kalsinasyon için 300°C deki fırında kuru hava ve 5°C/dk ısıtma hızı ile 5 saat boyunca muhafaza edilmiştir.

3.2.1.3. Metallerin Yüklmesi

Bu çalışmada soy metal olarak Paladyum, Rodyum ve Platinyum kullanılmıştır. Bu malzemeler için kaynak olarak ise Paladyum (II) klorit çözeltisi (Aldrich, PdCl₂, 5 wt% solution in 10 wt% HCl), Rodyum (III) nitrat çözeltisi (Aldrich, Rh(NO₃)₃ ~ 10 wt% Rh in 5wt% nitric acid (HNO₃) ve Platinyum (II) klorit çözeltisi (Aldrich, PtCl₂, 5 wt% solution in 10 wt% HCl) kullanılmıştır. İmpregnasyon aşamasından önce destek malzemelerinin su kapasiteleri belirlenmiştir. Metallerin destek malzemesinin gözeneklerinde düzgün dağılımı ve gözeneklerin tıkanmasının önlenmesi için su miktarının düzgün bir biçimde belirlenmesi önemlidir. Toz haldeki destek malzemesinin bir gramına doymuş hale gelene kadar damla damla su eklenmiştir. Bu noktadaki su miktarı malzemenin su kapasitesi olarak ml su/g malzeme cinsinden belirlenmiştir.

İstenen yükleme oranına göre soy metaller belirlenen su kapasitesi miktarın 1.5 katı olacak şekilde tartılıp karıştırılmıştır. Soy metal-su karışımı rotatif vakumlu buharlaştırıcıda 30 dakika boyunca vakum veya ısı uygulamadan karıştırılmıştır. Daha sonra 80°C'de suya daldırılmış cam balon içine destek malzemesi eklenmiştir.. Rotatif vakumlu buharlaştırıcı 130 rpm devirde 450 mbar vakum uygulayarak çalıştırılmıştır. Örneklerdeki su buharlaştığında cam balondaki ürün 150°C de 12 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan örnekler öğütülerek 550°C de 1 saat boyunca kalsinasyon için muhafaza edilmiştir.

Bu çalışmada üretilen ve aktivite testleri gerçekleştirilen katalizörlerin kompozisyon ve adlandırmaları Tablo 5'te gösterilmiştir.

Tablo 5. Çalışmaları Gerçekleştirilen Katalizörlerin İsimlendirmeleri ve Kompozisyonları

Katalizör Adı	İmpregnasyon metodu	Kompozisyon (Kütle bazında)
K1	Birlikte – emdirme	(% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / CZO + AO
K2	Birlikte – emdirme	(% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / (0.66)CZO + AO
K3	Birlikte – emdirme	(% 0.65 Pt + % 0.1 Rh) / CZO + AO
K4	Ayrı – emdirme	(% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO
K5	Ayrı – emdirme	(% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Pd / CZO) + AO
K6	Erken – emdirme	(% 0.65 Pd / AO) / CeO ₂ + AO
K7	Ayrı – emdirme	(% 0.65 Pd / CeO ₂) + (% 0.1 Pd / CeO ₂) + AO
K8	Tek tip metal – emdirme	(% 0.35 Pd) / CZO + AO
K9	Ayrı – emdirme	(% 0.25 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO
K10	Tek tip metal – emdirme	(% 0.10 Pd) / CZO + AO
K11	Tek tip metal – emdirme	(% 0.10 Rh) / CZO + AO
TIC	Ticari Katalizör	Bilinmiyor

3.2.2. Kaplama Karışımının Hazırlanması

Kaplama karışımının hazırlanışında, Ce kaynağı olarak gama fazında alumina oksit toplam katalizör miktarının %19'u kadar metal impregne edilmiş karışık oksitin içine eklenmiştir. Karışık oksit ve AO %40'ı katı olacak şekilde deiyonize suyun içerisinde karıştırılmıştır. Karışım bilyalı değirmenle yüksek yoğunluklu polietilen havanda 24 saat boyunca 275 rpm de (3mm çaplı aluminyum bilyelerle) karıştırılmış ve daha sonra 150°C'de 12 saat kurutulup 550°C'de 1 saat boyunca kalsine edilmiştir. AO zengin yakıt koşullarında oksijen üretmesine rağmen 600°C'nin üzerinde katalitik aktiviteyi azaltan yüzey alanı azalması ve sinterlenme etkisi gözlenmeye başlamıştır. Son olarak pseudoboehmite ısı işlemler sırasında adhezyonu



artırması için yapıya bağlayıcı olarak katılmıştır. Pseudoboehmite eklenen AO'nun onda biri kadar ağırlıkça %40'lık deiyonize su çözeltisi içinde eklenmiştir. Bilyalı değirmende 275 rpm hızla 30 dakika öğütmeden sonra çözeltinin asidik halde kalması ve pseudoboehmite'in aktif halde bulunabilmesi için nitrik asit eklenip aynı hızla 3 saat daha karıştırılmıştır.

3.2.3. Monolitlerin Kaplanması

Bu çalışmada seramik kordierit monolitler kullanılmıştır. Monolitler 22 metre çapında ve 13 mm yüksekliğinde olup hücre yoğunluğu ise 600 hücre/inç'tir. İlk olarak çıplak monolitler 150°C'de 30 dk boyunca tutulup tartılmışlardır. Daha sonra katalizörlere batırılıp çıkarılmış, sonra terz-yüz edilip aynı işlem tekrarlanmıştır. Daha sonra basınçlı hava ile fazla kaplama karışımı elimine edilerek gözenekler temizlenmiştir. Dış duvarlardaki fazlalıklar da temizlendikten sonra monolitler tekrar tartılmıştır. Yükleme miktarı uygun bulunduğu monolitler 150°C de 30 dk boyunca kurutulduktan sonra 500°C lik fırında kalsine edilmiştir. (Nijhuis, T. A., 2001).

3.3. Dinamik Aktivite Test Sisteminde Katalitik Aktivite Testleri

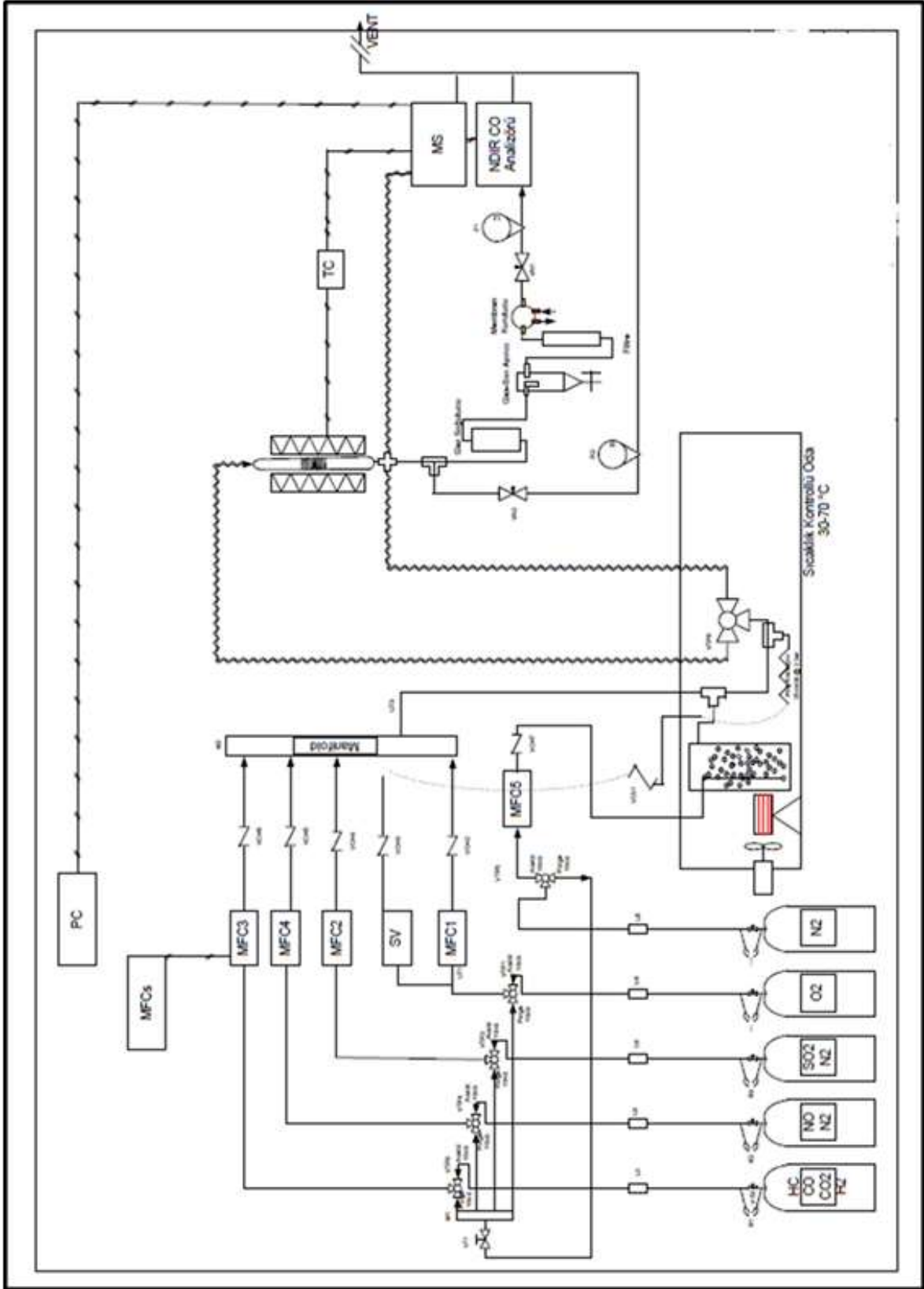
Katalizörlerin otomobillerde üç yollu katalizör olarak kullanılabilirliğini ölçmek adına katalitik aktivitelerinin benzer koşullar altında ölçülmesi gerekmektedir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri kirletici gazları uygun sıcaklıklarda dönüştürebilme özelliği olarak değerlendirilmiştir. Egsoz gazlarını simüle etme amaçlı olarak hidrokarbon karışımının yanı sıra hidrojen, nitrojen, nitrik oksit, sulfur oksit gazları ve su buharı karışımı, katalizör kaplı monolit bulduğu reaktörden geçirilmiş ve bu reaktör otomobil motoru gibi sürekli ısıtılıp soğutulmuştur. Sıcaklık monolit üzerine yerleştirilen termokupl ile ölçülmüştür. Çıkan gazların içeriği kütle spektrometrisi ve CO analizatörü ile sürekli olarak ölçülmüştür. Sıcaklık ve dönüşüm değerlerinin kombinasyonu katalizör performansını değerlendirmede kullanılmıştır.

3.3.1. Dinamik Aktivite Test Sistemi

Dinamik test sistemi, (Şekil 8) gaz akışı ve koşullarında mekanizması, döner fırın, quartz reaktör, Hiden HPR-20 Q/C Kütle Spektrometresi (MS) ve Teledyne model 7600 non-dispersive infrared CO Analyzer Dynamic test sisteminden oluşmaktadır. Otomobillerin egsoz gazlarını simüle etmek için beş farklı gaz döngüsü kullanılmıştır. Egsoz gazının birleşimini hassas bir biçimde sağlamak adına karışımlar belirli oranlarda gaz içerikleriyle hazırlanmıştır. İlk tüpte hidrokarbon karışımı; C₃H₆ (0.33%), C₃H₈ (0.11%), CO (8.87%), H₂ (88.65%) ve denge CO₂'den oluşmaktadır. Bu içerik ayrıca egsoz gazlarının son halini de yansıtmaktadır. İkinci tüp eşit miktarda NO ve N₂ gazlarının karışımını içermektedir. Üçüncü



tüpte, NO and SO₂ gazları az miktarda gerektiği ve korozif oldukları için 100 ppm SO₂, N₂ içerisinde seyreltilerek kullanılmıştır. Dördüncü ve beşinci tüpler saf O₂ and N₂ içermektedir. Başka bir gaz tüpü ise CO analizöründeki membranın nemini kontrol etmek amaçlı kuru hava içermektedir. Bütün gazlar tüplerden 1/8 inç teflon borularla 3 bar basınçla taşınmaktadır. İlk beş tüpün akış hızları daha önceden program girdisi yapılmış olan kütle akış regülatörleriyle kontrol edilmiştir. Osilasyonu sağlamak amacıyla gaz reaktör girişine ayrı bir borudan direk verilmiştir. Daha sonra gaz selenoid musluktan 1 Hz frekansta geçmiş ve akı azaltıcı ile hızı kontrol edilmiştir. Çıkış gazında %10 oranında su buharı olduğu bilinmektedir. Bu buhar oranına ulaşmak için nitrojen gazı 55°C'de tutulan bir su banyosundan geçirilerek sisteme ulaşmıştır. İlk dört silindirdeki gazlar bir manifoldda karışmakta ve çıkışında ise nitrojen gazıyla birleştirilerek seyreltilmektedir. Su buharınının yoğuşmasını önlemek için tüm hatlar elektirkle ısıtılarak 100°C'de tutulmuştur. VT6 musluğunu kullanarak gaz karışımının nereye gönderileceği belirlenmiştir. 80 cm yüksekliğindeki quartz reaktör döner fırına dikey olarak yerleştirilmiştir. Bu reaktör iki quartz kısma sahiptir. İlk kısım termokuplun yerleştirilebildiği düz kuartz bir borunun ve gaz akışının olduğu spiral kuartz bir borunun bulunduğu kısımdır. Düz kuartz boru 30 cm uzunluğundadır ve monolitinin bulunduğu ikinci kısma kadar uzanmaktadır. Son olarak termokupl sıcaklık ölçümü için monolitinin üst kısmına yerleştirilmiştir. 27.5 cm uzunluğunda ve 4 mm genişliğindeki spiral kuartz boru boyunca beslenen gaz akışı sağlanmıştır. Kuartz boru kısmı 2.2 cm çaplı ve 1.3 cm yükseklikteki monolitik katalizörleri test etmek için uygundur. Çıkan gazlar geçerken oluşan safsızlıkları temizlemek için Monolitik katalizörlerin altına kuartz bir filtre yerleştirilmiştir. Oluşan ürün gazlarından önce su ayrılıp daha sonra da 1 litre kadar gaz MS ve CO analizatörüne gönderilmiştir. Kalan gazlar ise sistemden dışarı atılmıştır. Çıkan gazların içerik bilgileri, CO içerikleri ve termokupl bilgileri sisteme bağlı olan MAS-SOFT programında toplanmıştır.



Şekil 8. Dinamik Aktivite Test Sistemi Proses Şeması

Sisteme beslenen gaz karışımlarının SO₂ varlığında ve yokluğunda, oksitleyici, stokiyometrik ve indirgeyici koşullardaki içerikleri Tablo 6 ve Tablo 7’de verilmiştir.

Tablo 6. SO₂ İçeren Simüle Egsoz Gaz Karışımı Kompozisyonu

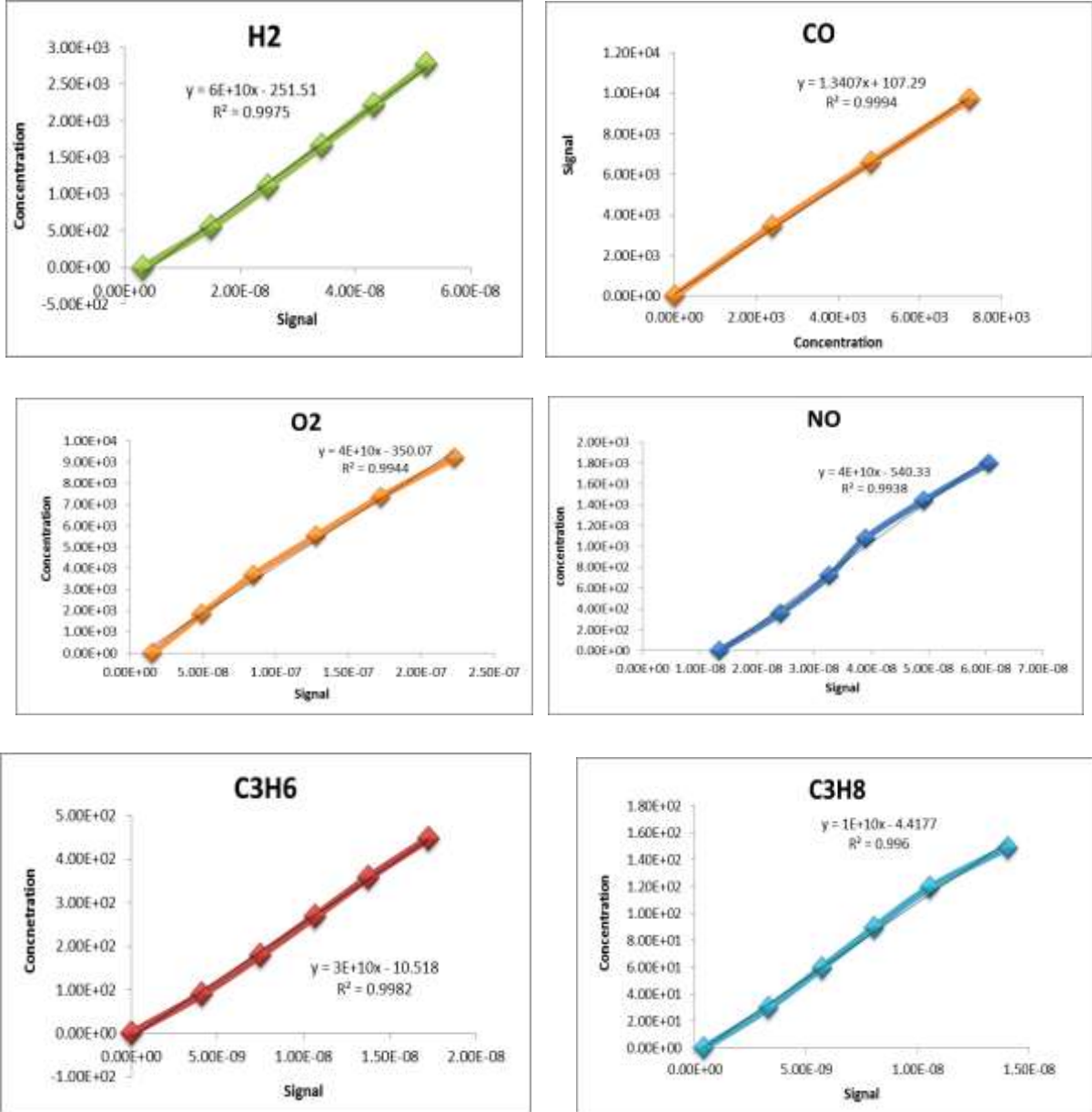
Türler	Gas Karışım Kompozisyonu (%)		
	İndirgeyici	Stokiyometrik	Oksitleyici
H ₂	0.231	0.230	0.230
CO	1.002	1.001	0.999
C ₃ H ₆	0.037	0.037	0.037
C ₃ H ₈	0.012	0.012	0.012
CO ₂	10.018	10.000	9.981
NO	0.150	0.150	0.150
SO ₂	0.002	0.002	0.002
O ₂	0.585	0.767	0.949
N ₂	Balans	Balans	Balans

Tablo 7. SO₂ İçermeyen Simüle Egsoz Gaz Karışımı Kompozisyonu

Türler	Gas Karışım Kompozisyonu (%)		
	İndirgeyici	Stokiyometrik	İndirgeyici
H ₂	0.231	0.230	0.230
CO	1.002	1.001	0.999
C ₃ H ₆	0.037	0.037	0.037
C ₃ H ₈	0.012	0.012	0.012
CO ₂	10.018	10.000	9.981
NO	0.150	0.150	0.150
SO ₂	0.000	0.000	0.000
O ₂	0.585	0.767	0.949
N ₂	Balans	Balans	Balans

3.3.2. Kütle Spektrometresi Kalibrasyonları

Dinamik test sisteminde anlık veri alınabilmesini sağlayan Kütle Spektrometresi cihazının kalibre edilmesi gerekmektedir. Testlere başlamadan önce, kompozisyonu bilinen gaz karışımları sisteme gönderilerek cihazın her gaz için kalibre edilmesi sağlanmıştır. H₂, CO, O₂, NO, C₃H₆ ve C₃H₈ gazları için elde edilen kalibrasyon eğrileri Şekil 9’da verilmiştir.



Şekil 9. Egsoz gazlarının MS kalibrasyon doğruları

Dinamik test siteminde elde edilen signal değerleri her gaz için bu eğriler ve elde edilen kalibrasyon denklemleri kullanılarak önce ppm cinsinden konsantrasyona çevirilmiş, daha sonra Sıcaklık- Dönüşüm grafikleri çizilmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Teorik Çalışmalar

Literatür taraması ile uyumlu olarak, katalizör içinde CeO_2 ve CeZrO_2 destek yapılarının kullanılacağı kararlaştırıldığından öncelikli olarak bu iki yapı modellenmiş ve farklı yüzeylerinin oluşma enerjileri karşılaştırılmıştır. CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ kristallerinden optimizasyon sonucu bulunan kafes parametresi kullanılarak (1 0 0), (1 1 0) ve (1 1 1) yüzeyleri kesilip optimize edilerek oluşum enerjileri hesaplanmıştır. CeO_2 and $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ yüzeylerinin oluşum enerjileri Tablo 8'de verilmiştir.

(1 0 0) ve (1 1 0) yüzeylerinin oluşum enerjileri birbirine yakın iken (1 1 1) yüzeyinin enerjisi oldukça farklıdır. İki yapı için de (1 1 0) yüzeyinin en düşük enerjiye sahip olduğu görülmektedir. Böylelikle en stabil yapının daha önce yapılan çalışmalarda da belirtildiği gibi (1 1 0) yüzeyi olduğu ortaya çıkmış ve örnek yüzey olarak (1 1 0) yüzeyi çalışılmıştır.

Tablo 8. CeO_2 ve $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ yüzeylerinin oluşum enerjileri

Oluşum Enerjileri, kcal/mol	CeO_2	$\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$
(1 0 0)	7.85	5.60
(1 1 0)	5.08	3.86
(1 1 1)	43.98	12.57

Çalışılacak kristalin seçiminden sonra, Pd_4 ve Rh_4 kümeleri hazırlanarak bu yüzeylere adsorplanmıştır. Aynı zamanda en üst katmandaki Ce atomlarından bir tanesinin Pd veya Rh ile yer değiştirmiş olduğu yüzeyler de hazırlanmış, böylece soy metal miktarındaki değişimin katalitik aktiviteyi nasıl etkileyeceği gözlemlenmeye çalışılmıştır. Hazırlanan bütün yüzeylerde CO moleküllerinin O_2 ya da NO ile yükseltgenme reaksiyonlar modellenmiş, araçlarda benzinin yanması sırasında gerçekleşen tepkimelerin mekanizması hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır.

4.1.1. $\text{Pd}_4 - \text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (A1 Mekanizması)

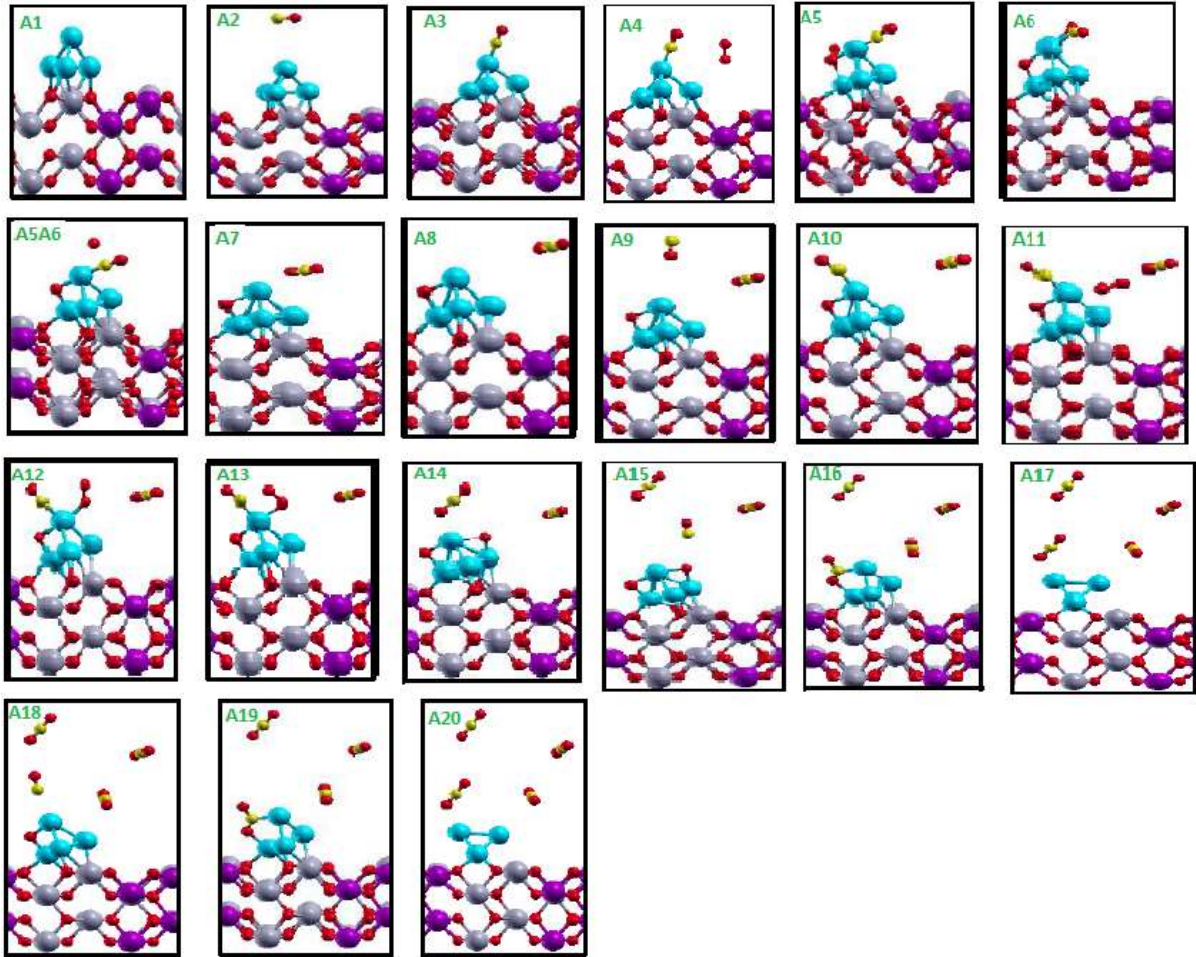
Hesaplamaları gerçekleştirilen ilk model Pd_4 kümesinin Ce-O köprü pozisyonuna adsorplanarak hazırlanan $\text{Pd}_4 - \text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ yüzeyidir. Bu yüzey kullanılarak A1 ve A2 isimli iki farklı mekanizma incelenmiş ve enerji profilleri ortaya çıkarılmıştır. A1 mekanizması 4 adet CO molekülünün adet O_2 tarafından CO_2 'ye çevrimini öngörmektedir.

A1 mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 9'da listelenmiştir. Tüm basamakların optimize edilmiş konfigürasyonları Şekil 10'da, enerji profilleri ise Şekil 11'de sunulmuştur.

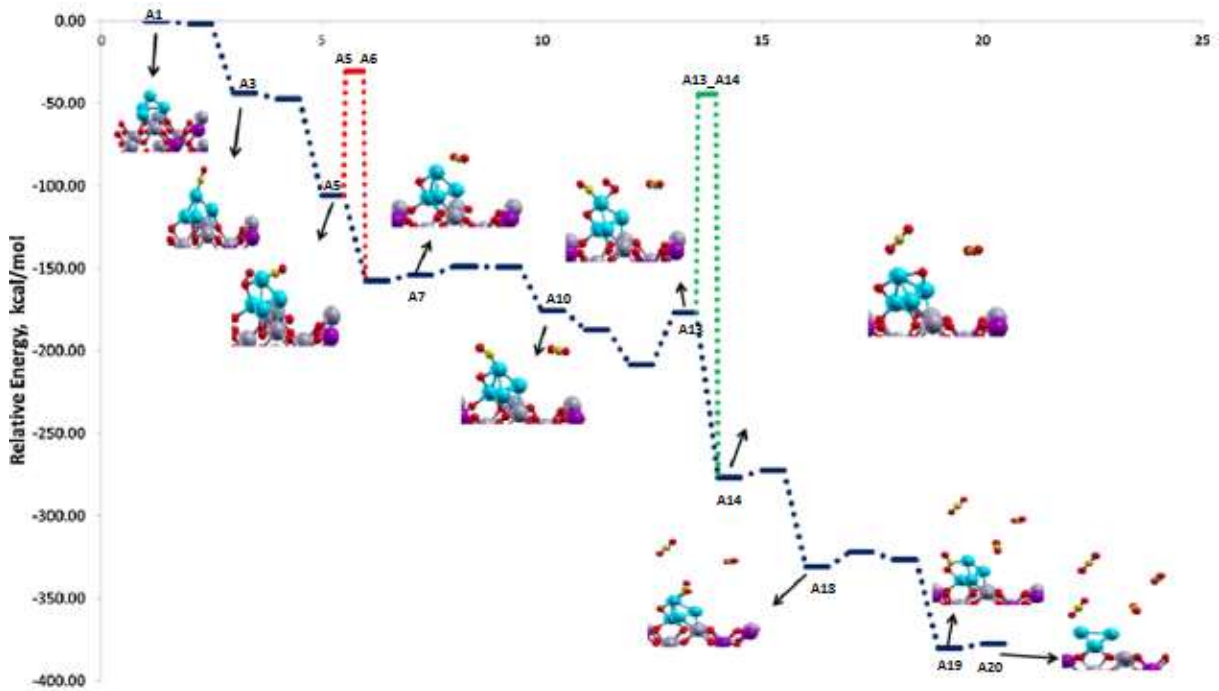
Tablo 9. Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen A1 mekanizmasının adımları ve enerjileri

Reaksiyon basamağı	Görelî Enerji (kcal/mol)
AR_1 Pd _{4(g)} → Pd _{4(ads)}	0
AR_2 CO _(g) → CO _(ads)	-43.94
AR_3 O _{2(g)} → O _{2(ads)}	-105.93
AR_4 CO _(ads) + O _{2(ads)} → CO _{2(ads)} + O _(ads)	-157.49
AR_5 CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-148.97
AR_6 CO _(g) → CO _(ads)	-175.53
AR_7 O _{2(g)} → O _{2(ads)}	-208.26
AR_8 CO _(ads) + O _(ads) → CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-276.78
AR_9 CO _(g) → CO _(ads)	-330.89
AR_10 CO _(ads) + O _(ads) → CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-322.07
AR_11. CO _(g) → CO _(ads)	-380.14
AR_12 CO _(ads) + O _(ads) → CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-377.67

Katalitik döngü Pd₄ metal kümesine CO molekülünün yaklaşması ve adsorplanması ile başlamaktadır. CO molekülü, kümenin en üst atomuna Pd-C bağı kurarak adsorplanmıştır. A1, A2 ve A3 şekillerinde boş yüzey, gaz fazında CO ve adsorplanma geometrileri görülebilir. CO molekülünün adsorplanma enerjisi -43.94 kcal/mol olarak hesaplanmıştır. Sonraki aşamada bir oksijen molekülü gaz fazında yaklaştırılarak metal kümesi üzerine adsorplanmıştır ve simultane bir şekilde ayrılarak CO₂ molekülünü oluşturmuştur. CO₂'yi oluşturan ilk O₂ adsorpsiyonu ve kopması için gerçekleştirilen CI-NEB ve TS hesapları yaklaşık 75 kcal/mol'lük bir aktivasyon bariyeri göstermiştir. Bu kadar yüksek bir bariyerle karşılaşılması bu mekanizmanın hız kısıtlayıcı basamağının ilk CO molekülünün O₂ ile aktive edilmesi olduğunu göstermektedir. İkinci CO₂ molekülünün oluşması ve desorpsiyonu için gereken enerji ise 122 kcal/mol olarak elde edilmiştir. Katalizörün reaksiyon döngüsü tamamlandıktan sonra rejenerasyonu değişik bir davranış sergilemiştir. Önceki konformasyonunda Pd₄ kümesi destek malzemesine üç atomuyla bağlıyken, bu sefer tek atomla bağlanmıştır.



Şekil 10. A1 mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler



Şekil 11. A1 mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili

4.1.2. Pd₄ – Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (A2 Mekanizması)

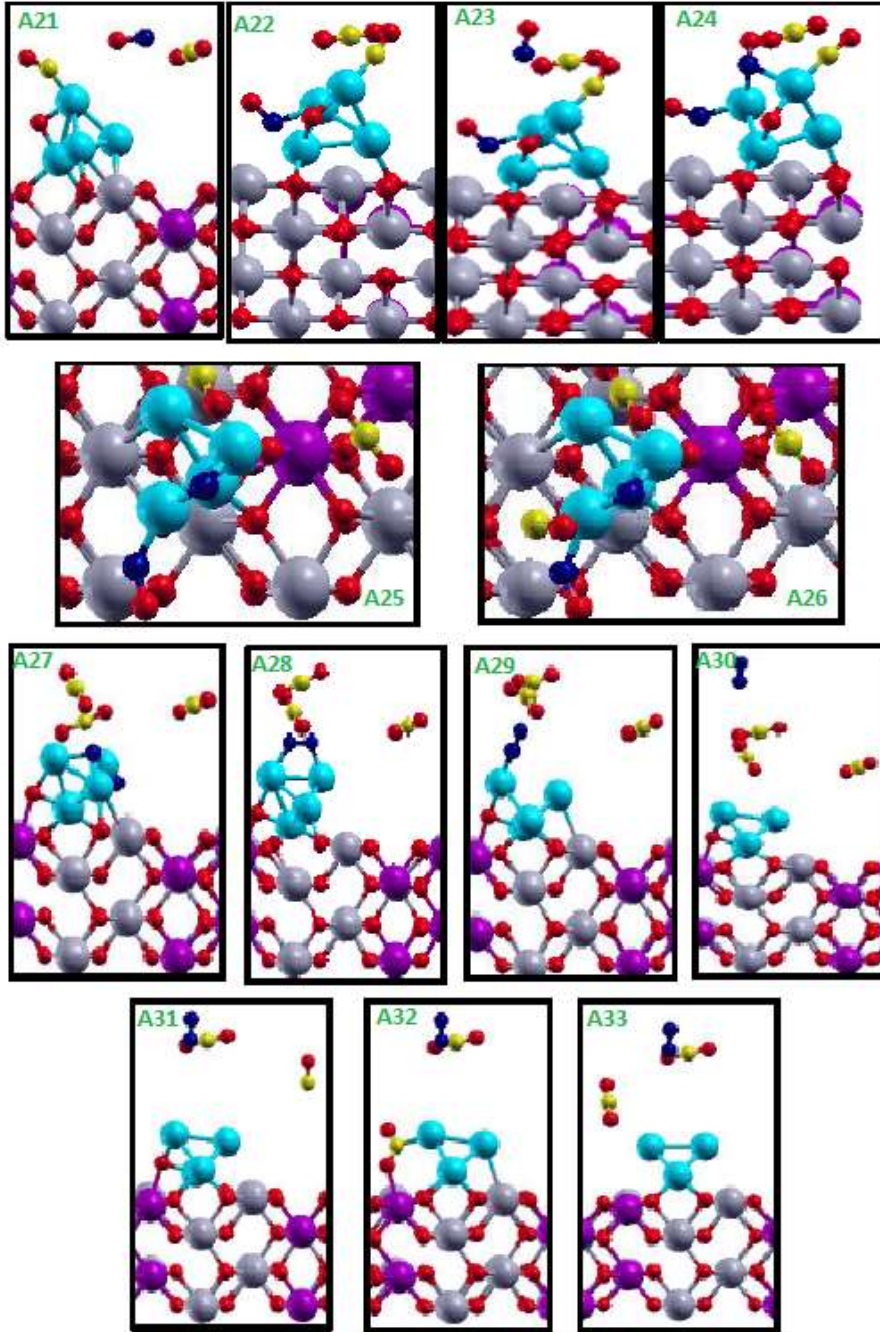
A2 mekanizmasında bu kez CO molekülünün NO ve O₂ ile oksidasyonu incelenmiştir. A2 mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 10'da listelenmiştir. Tüm basamakların optimize konfigürasyonları Şekil 12'de, enerji profilleri ise Şekil 13'de sunulmuştur.

Tablo 10. Pd₄–Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen A2 mekanizmasının adımları ve enerjileri

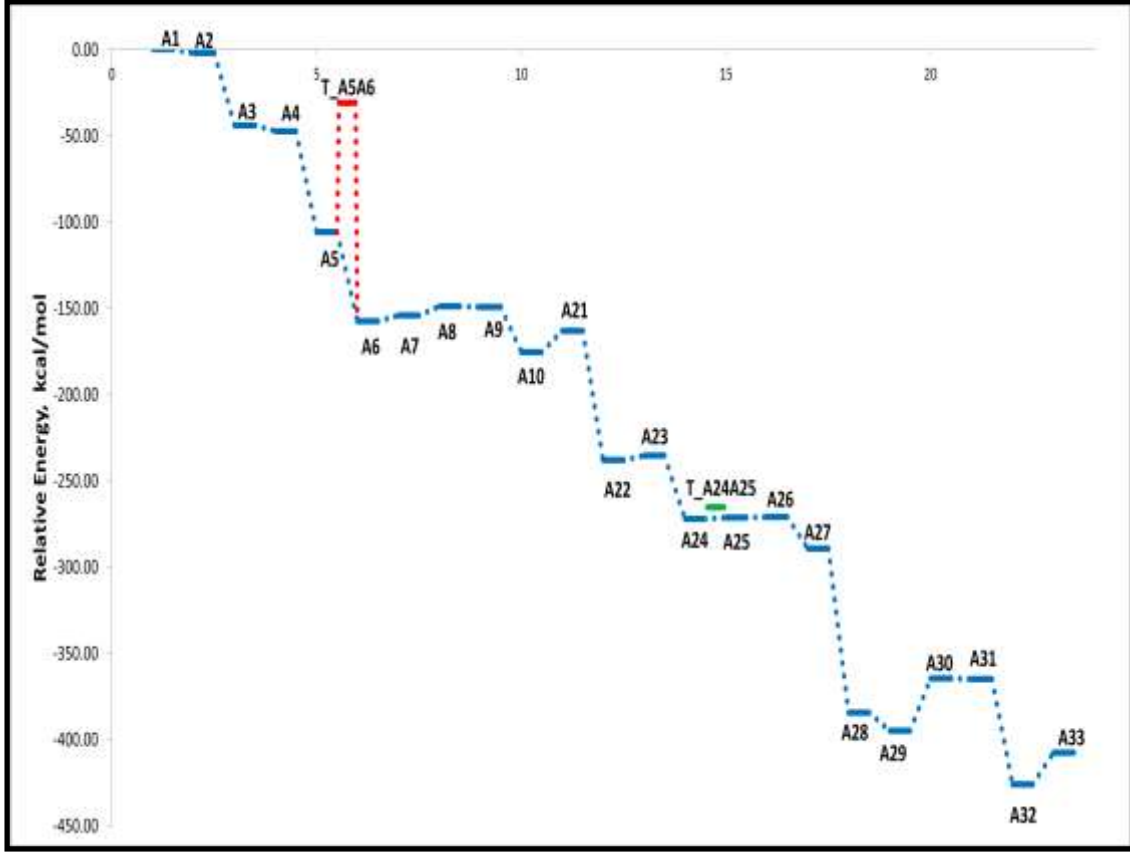
Reaksiyon basamağı	Görel Enerji (kcal/mol)
AR_1 Pd _{4(g)} → Pd _{4(ads)}	0
AR_2 CO _(g) → CO _(ads)	-43.94
AR_3 O _{2(g)} → O _{2(ads)}	-105.93
AR_4 CO _(ads) + O _{2(ads)} → CO _{2(ads)} + O _(ads)	-157.49
AR_5 CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-148.97
AR_6 CO _(g) → CO _(ads)	-175.53
AR_13 NO _(g) → NO _(ads)	-238.16
AR_14 NO _(g) → NO _(ads)	-272.12
AR_15 CO _(ads) + NO _(ads) → CO _{2(ads)} → CO _{2(g)} + N _(ads)	-271.51
AR_16 CO _(g) + NO _(ads) → CO _{2(g)} → CO _{2(g)} + N _(ads)	-289.45
AR_17 N _(ads) + N _(ads) → N _{2(ads)}	-384.37
AR_18 N _{2(ads)} → N _{2(g)}	-364.49
AR_19 CO _(g) + O _(ads) → CO _{2(ads)}	-426.06
AR_20 CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-407.65

İlk CO₂ molekülünün oluşması ve desorplanmasını takriben ikinci bir CO molekülünün adsorplanmasına kadar olan kısım A1 mekanizmasıyla aynıdır. Bu kısımdan sonra gelen gaz fazındaki NO basamağı, A21 şeklinde isimlendirilerek devam edilmiştir.

A25 basamağının ilerleyebilmesi için aktivasyon bariyeri olabileceğini düşünülerek CI-NEB analizi gerçekleştirilmiştir. Optimize olmuş geçiş fazındaki yapı T_A24A25 olarak isimlendirilmiştir ve NO molekülünün adsorplanmasından sonra yaklaşık 7 kcal/mol'lük bir aktivasyon enerjisi açığa çıkmıştır. N₂ oluşumu egzotermik olmasına ve aktivasyon bariyeri olmamasına rağmen, yüzeyden 5Å kadar uzakta gaz fazına geçebilmesi için 50 kcal/mol enerji gerekmektedir. Rejenerasyonla katalitik döngüyü tamamlayabilmek için kümeler arasında yer alan tek oksijen atomu yüzeye dördüncü bir CO molekülü gönderilerek elimine edilmiştir. Bu etkileşim sonrası CO₂ molekülünün desorpsiyonu için gereken enerji 60 kcal/mol olarak elde edilmiştir.

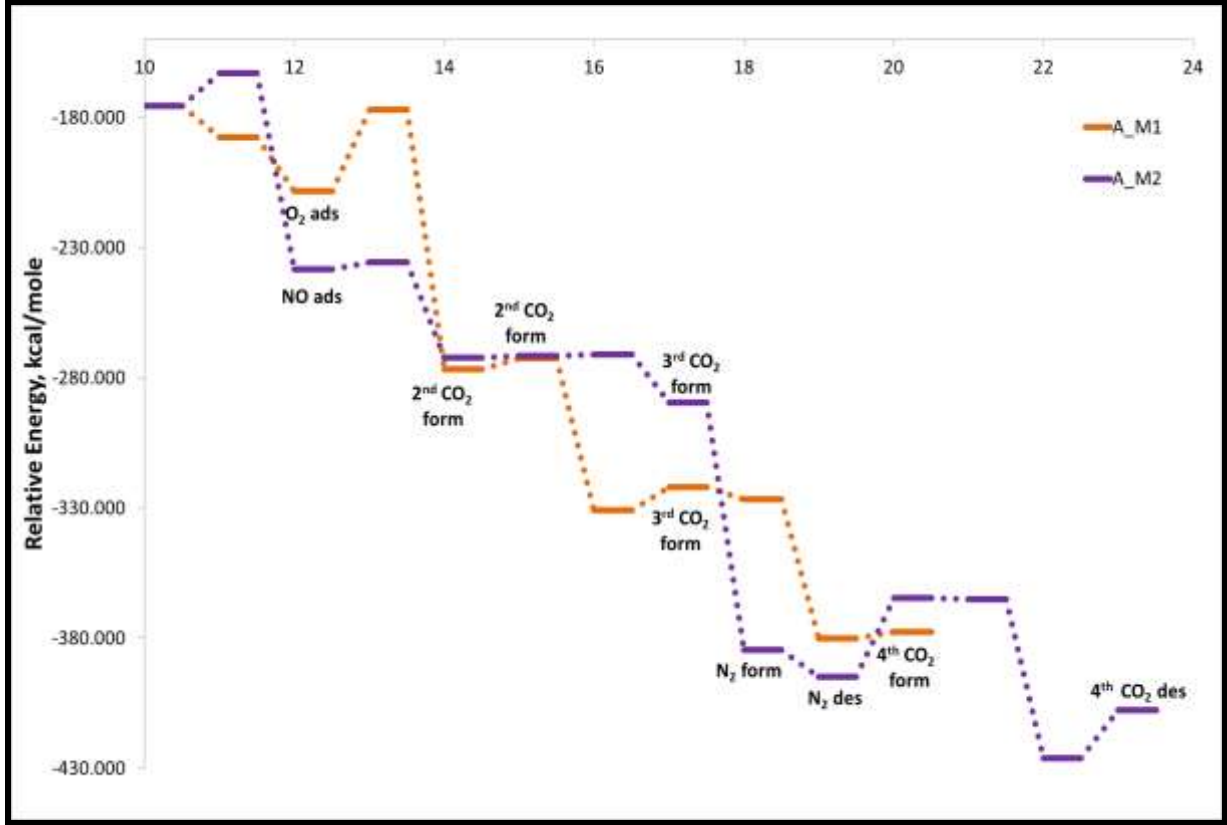


Şekil 12. A2 mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler



Şekil 13. A2 mekanizmasıyla gerçekleşen CO-NO dönüştürme enerjisi profili

Görüldüğü gibi gaz fazında dört CO₂ molekülünün oluşabilmesi için gözlemlenen genel enerji değişimleri A1 mekanizması (sadece O₂ ile oksidasyon) ve A2 mekanizması (O₂ ve NO ile birlikte oksidasyon) için birbirlerine oldukça yakındır. Egzotermiklikteki değişiklik A2 mekanizmasında yer alan N₂ adsorpsiyon ve desorpsiyonu ile açıklanabilir. İki mekanizmanın daha iyi karşılaştırılabilmesi için ikinci CO adsorpsiyonundan sonraki basamaklar iki mekanizma birlikte Şekil 14'te sunulmuştur.



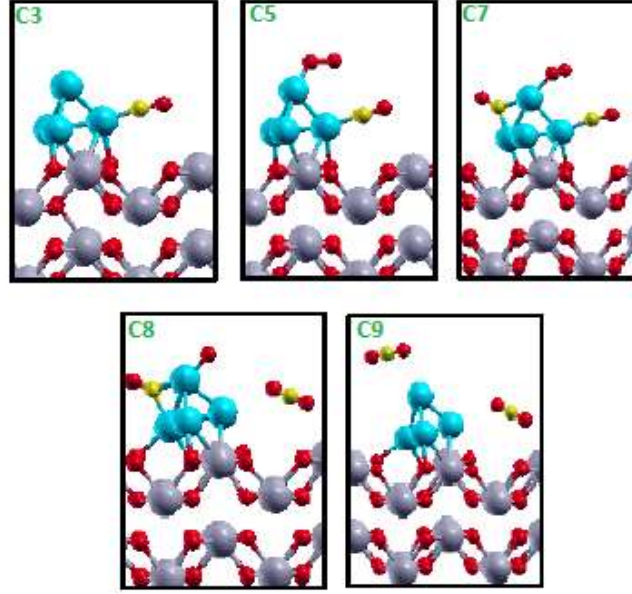
Şekil 14. İkinci CO molekülünün adsorpsiyonundan sonra A1 ve A2 mekanizmalarının karşılaştırılması

4.1.3. Pd₄ – CeO₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (C Mekanizması)

Destek malzemesinde zirkonyumun etkisinin incelenmesi için, CeO₂ üzerinde Pd₄ kümesi adsorplanarak oluşturulan yüzeyin CO dönüşümleri C mekanizması olarak adlandırılmış ve bu mekanizmanın başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 11’de listelenmiştir. Tüm basamakların optimize edilmiş konfigürasyonları Şekil 15’de, enerji profilleri ise Şekil 16’da sunulmuştur.

Tablo 11 Pd₄–CeO₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen C mekanizmasının adımları ve enerjileri

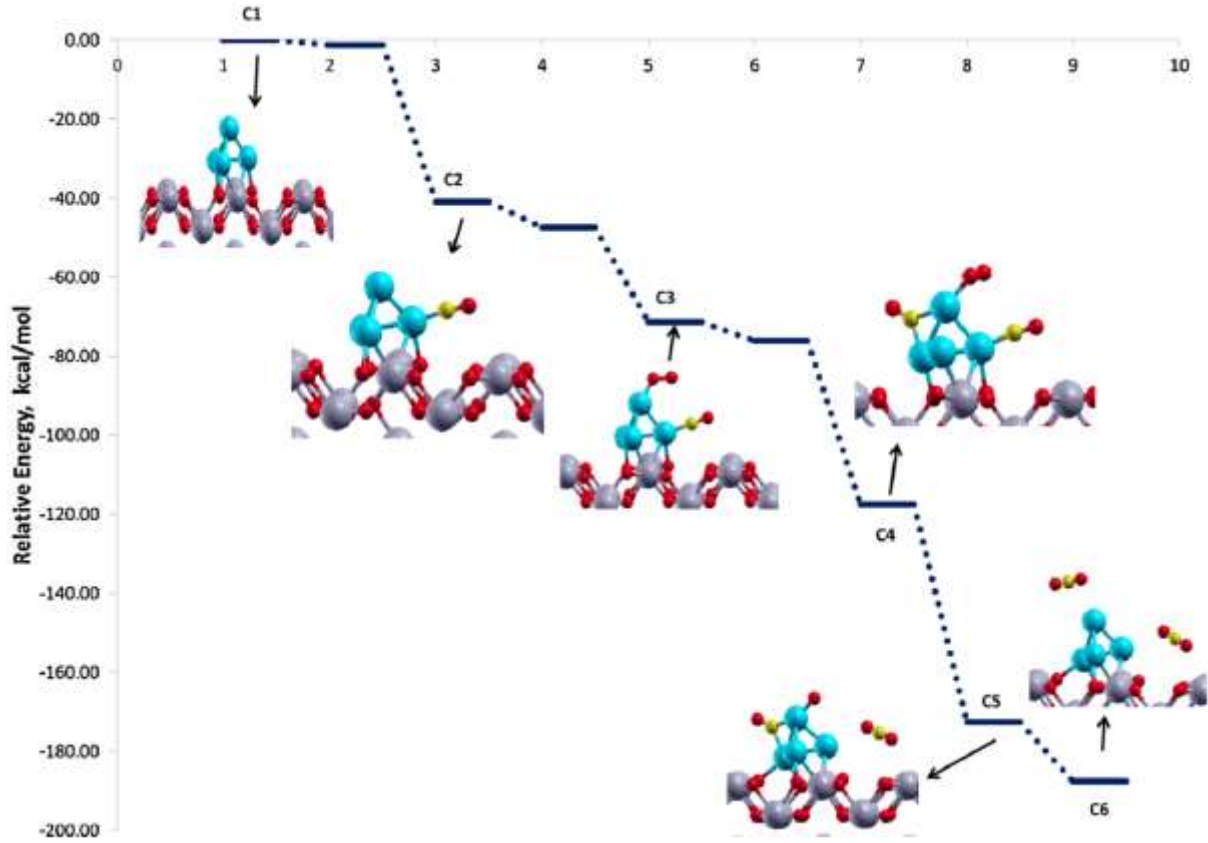
Reaksiyon basamağı	Görel Enerji (kcal/mol)
C_R1 Pd _{4(g)} → Pd _{4(ads)}	0.00
C_R2 CO _(g) → CO _(ads)	-40.92
C_R3 O _{2(g)} → O _{2(ads)}	-71.44
C_R4 CO _(g) → CO _(ads)	-117.49
C_R5 CO _(ads) + O _{2(ads)} → CO _{2(ads)} + O _(ads) → CO _{2(g)}	-172.61
C_R6 CO _(ads) + O _{2(ads)} → CO _{2(ads)} + O _(ads) → CO _{2(g)}	-187.61
C_R1 Pd _{4(g)} → Pd _{4(ads)}	0.00
C_R2 CO _(g) → CO _(ads)	-40.92



Şekil 15. C mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize geometriler

Her iki CO₂ molekülünün oluşması esnasında aktivasyon bariyeri olup olmadığını görmek için CI-NEB hesapları gerçekleştirilmiştir, fakat herhangi bir bariyere rastlanmamıştır.

A mekanizmasının enerji profiliyle karşılaştırıldığında bu mekanizmanın egzotermikliği daha azdır. Fakat, O₂'nin ayrı bir şekilde adsorplandığı gözlemlenmemiştir ve durum CO₂ oluşumunda düşük daha düşük enerji açığa çıkmasıyla ilişkilendirilebilir.



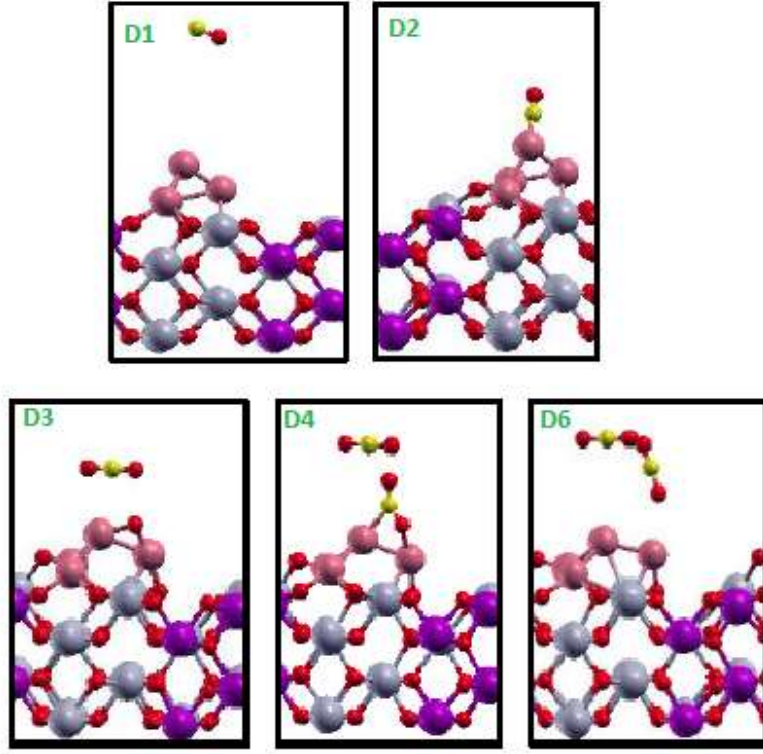
Şekil 16. C mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüştürme enerjisi profili

4.1.4. Rh₄ - Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (D Mekanizması)

CO oksidasyonunun Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerindeki reaksiyon mekanizmasıyla kıyaslayabilmek için aynı şekilde hazırlanan Rh₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mekanizmasının gerçekleştirilmiştir. D mekanizması olarak isimlendirilen mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 12'de listelenmiştir.

Tablo 12. Rh₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen D mekanizmasının adımları ve enerjileri

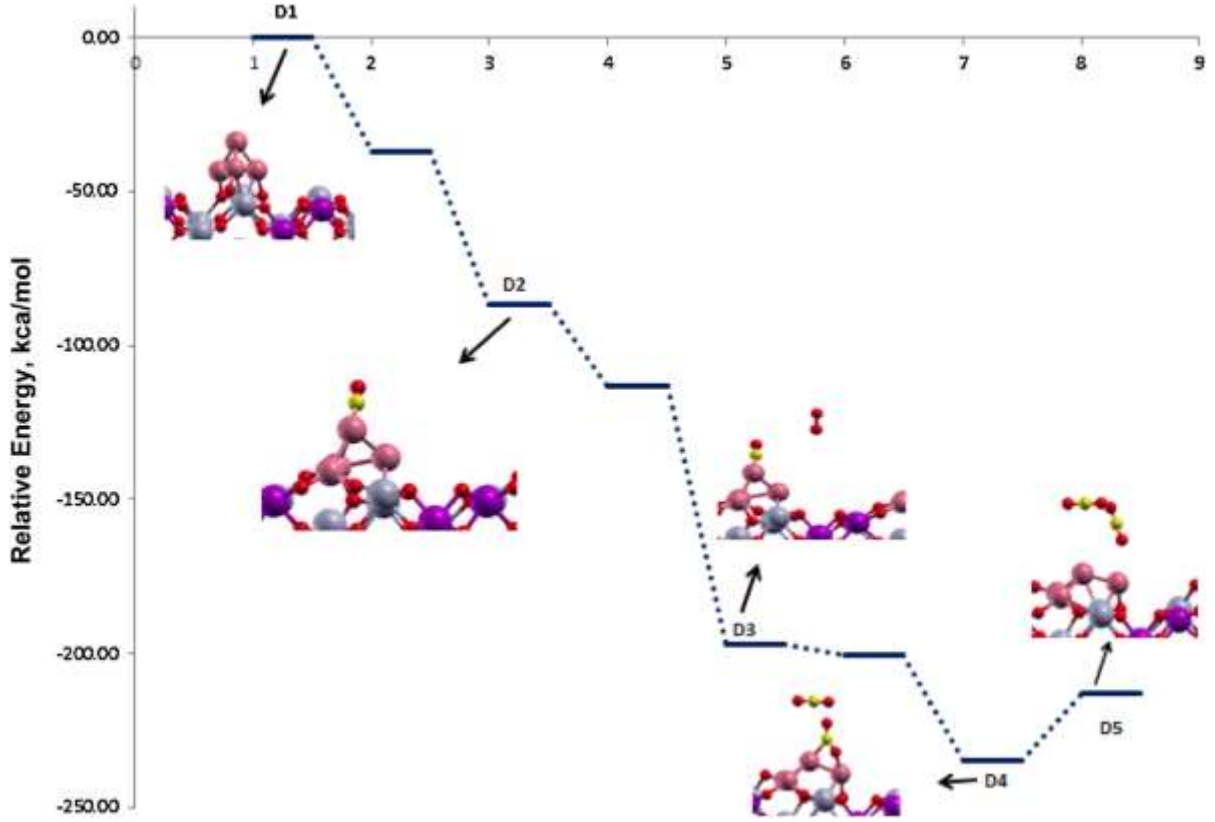
Reaksiyon basamağı	Görel Enerji (kcal/mol)
D_R1 Rh _{4(g)} → Rh _{4(ads)}	0
D_R2 CO _(g) → CO _(ads)	-86.39
D_R3 O _{2(g)} → O _{2(ads)} + CO _(g) → CO _{2(g)} + O _(ads)	-197.19
D_R4 CO _(g) + O _(ads) → CO _{2(ads)}	-234.63
D_R5 CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-212.93



Şekil 17. D mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarının ait optimize konfigürasyonlar

CO₂ molekülünün oluşumu ve desorpsiyonu yaklaşık 100 kcal/mol enerji açığa çıkarmaktadır. CO₂ gaz fazına geçerken, tek bir oksijen küme üzerinde iki Rh atomuna bağlı kalmıştır. CI-NEB analizi CO₂ oluşumu için aktivasyon bariyeri gerekmediğini göstermiştir. Oksijen atomunu uzaklaştırmak için yüzeye ikinci bir CO molekülü yaklaştırılmıştır ve CO₂ oluşmuştur.

Katalitik döngünün sonunda Rh kümesi tetrahedral yapısını büyük ölçüde kaybetmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak, ilk reaksiyon sonrasında katalitik yüzeyin yeniden yapılanması gerektiği için Rh₄ kümesi içeren yüzeyde gerçekleşecek katalitik döngülerin Pd₄ kümesi içeren yüzeylere kıyasla tekrarlanabilirliğinin pek mümkün olmayacağı düşünülmüştür. Sistemin görel enerji değişimi Şekil 18 'de verilmiştir.



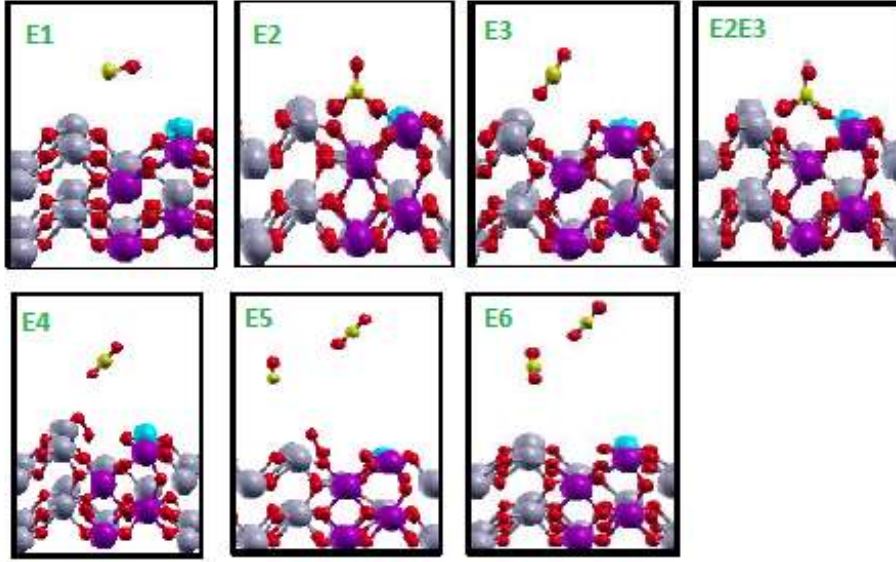
Şekil 18. D mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüştürümünün enerji profili

4.1.5. Pd - Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (E Mekanizması)

Soy metal miktarını azaltmak amacıyla, bu kez Pd atomik olarak CZrO yapısının içerisine katılmış ve aktivitesi incelenmiştir. Tek bir Pd atomu Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ içerisine yerleştirilerek yüzey modellenmiştir. Bu kez bir metal kümesi bulunmadığı için CO adsorpsiyon ve oksidasyonunun yüzey oksijeni kullanacağı öngörülmüştür. E mekanizması olarak isimlendirilen mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 13'te listelenmiştir.

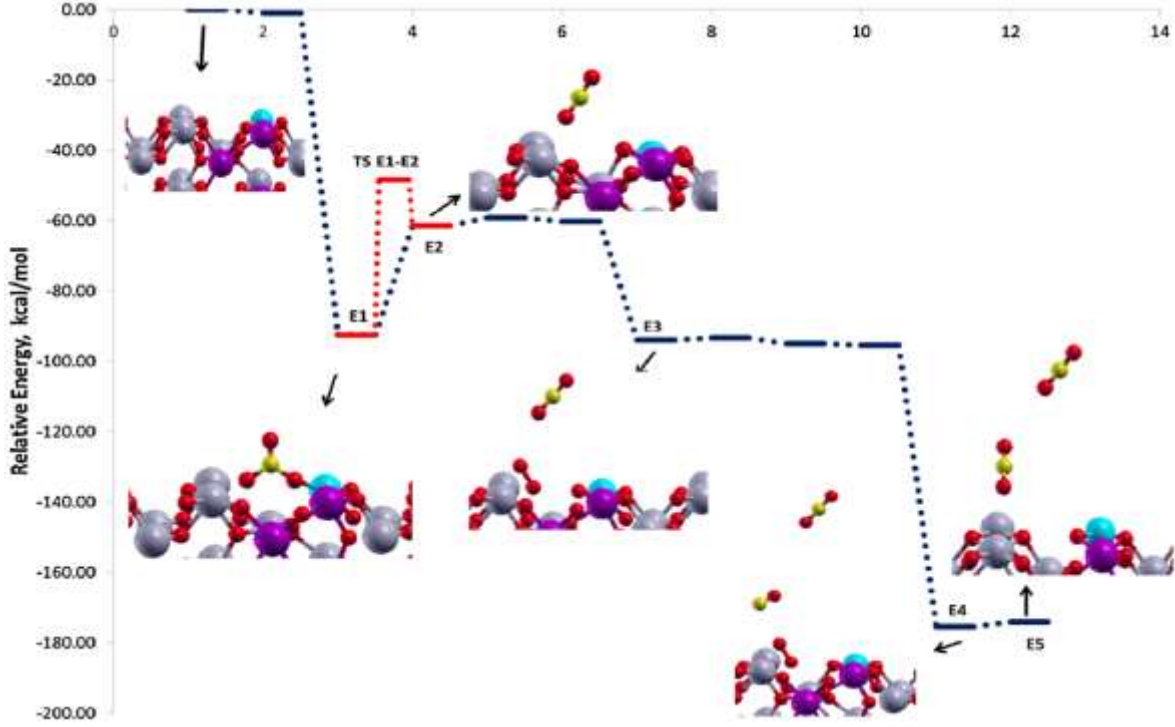
Tablo 13. Pd-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen E mekanizmasının adımları ve enerjileri

Reaksiyon basamağı	Görelî Enerji (kcal/mol)
E_R1 CO _(g) → CO _(ads)	-92.54
E_R2 CO _(ads) → CO _{2(ads)} + O _{vac} → CO _{2(g)}	-61.41
E_R3 O _{2(g)} + O _{vac} → O _{2(ads)}	-93.99
E_R4 CO _(g) + O _{2(ads)} → CO _{2(ads)} → CO _{2(g)}	-175.47



Şekil 19. E mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarına ait optimize geometriler

CO molekülü Pd atomuna yakın pozisyonda yer alan Ce-O köprüsüne adsorplanmış ve spontane bir şekilde yüzeyden bir oksijen atomunu kopararak CO₂ olarak desorplanmıştır. CO₂ oluşumunda bir aktivasyon bariyeri olup olmadığını anlayabilmek için CI-NEB analizi gerçekleştirilmiş ve yaklaşık olarak 45 kcal/mol aktivasyon bariyeri ile karşılaşılmıştır. CO₂ desorpsiyonu sonrası oluşan oksijen boşluğunu doldurmak üzere yüzeye bir O₂ molekülü adsorplanmıştır. İkinci bir CO molekülü bu oksijen molekülüne adsorplanmış ve yaklaşık 80 kcal/mol enerji açığa çıkararak yüzeyden CO₂ olarak desorplanmıştır. Sonuç olarak toplam -174.51 kcal/mol'lük bir enerji ile iki CO₂ molekülü oluşmuş ve yüzey rejenere olmuştur.



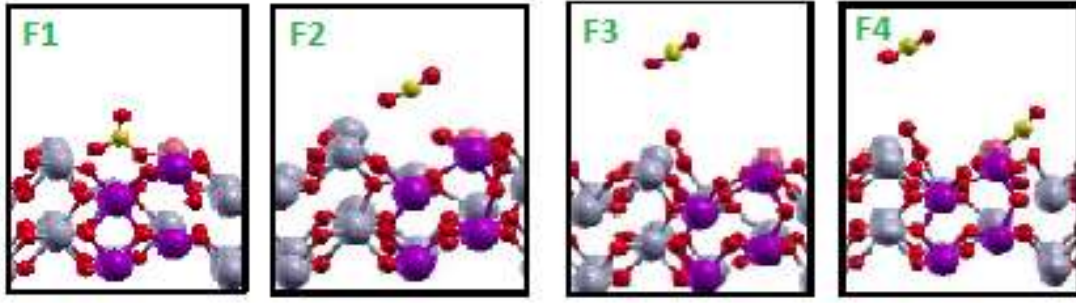
Şekil 20. E mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüştürümünün enerji profili

4.1.6. Rh - Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi (F Mekanizması)

CO oksidasyonunun Pd-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerindeki reaksiyon mekanizmasıyla kıyaslayabilmek için aynı şekilde hazırlanan Rh-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ mekanizmasının gerçekleştirilmiştir. CO adsorpsiyon ve oksidasyonunun E mekanizmasında olduğu gibi burada da yüzey oksijeni kullanacağı öngörülmüştür. F mekanizması olarak isimlendirilen mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 14'te listelenmiştir.

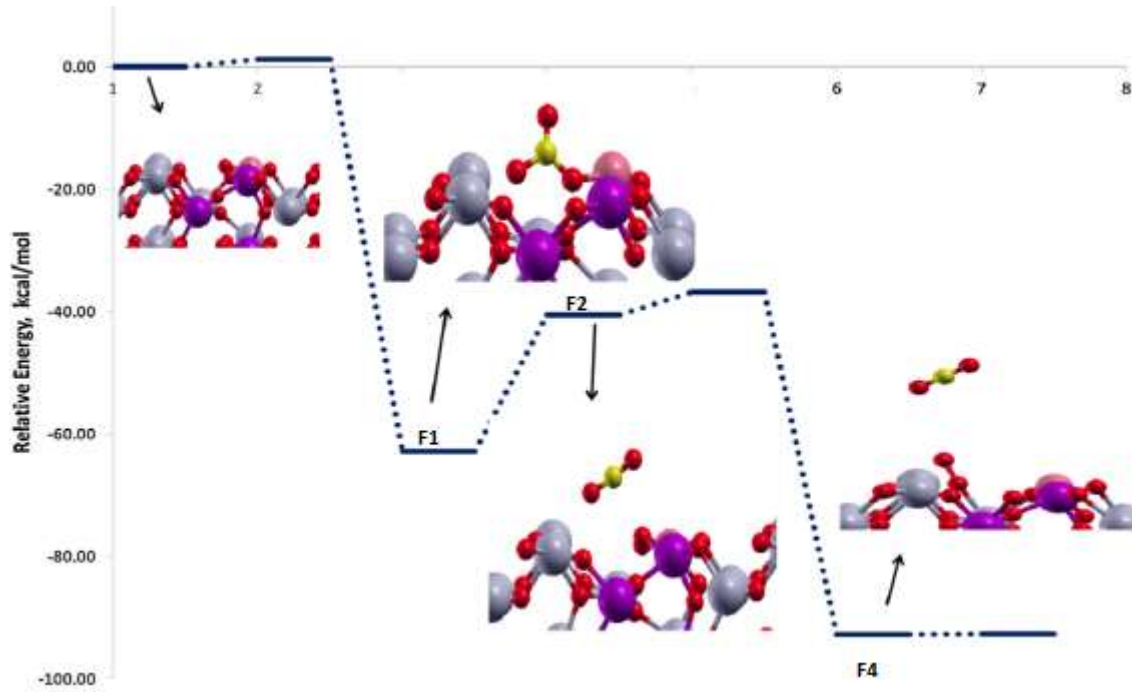
Tablo 14. Rh-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen F mekanizmasının adımları ve enerjileri

Reaksiyon basamağı	Görel Enerji (kcal/mol)
F_R1. CO _(g) → CO _(ads)	-62.839
F_R2. CO _(ads) → CO _{2(g)} + O _{vac}	-40.486
F_R3. O _{2(g)} + O _{vac} → O _{2(ads)}	-92.618



Şekil 21. F mekanizmasında incelenen reaksiyon basamaklarına ait optimize geometriler

İlk CO molekülü ekzotermik bir şekilde yüzeye adsorplanmasına rağmen CO₂ molekülünün desorplanması yaklaşık 20 kcal/mol'lük bir bariyer ortaya çıkarmıştır. Oluşan oksijen boşluğuna oksijen molekülü çok güçlü bir şekilde adsorplanmıştır, bu nedenle ikinci bir CO molekülünün oksidasyonu mümkün olmamaktadır.



Şekil 22. F mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili

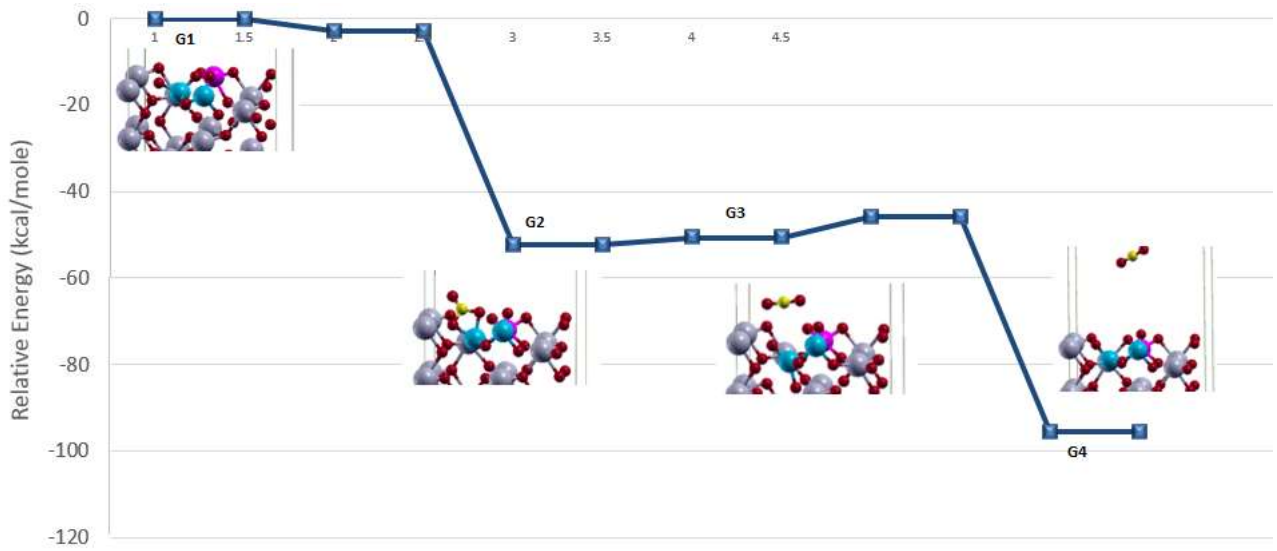
4.1.7. (Pd+Mn)-CeO₂ Yüzeyinin Katalitik Aktivitesi

Son olarak çalışmaları gerçekleştirilen yüzey, Pd ve Mn metallerinin atomik olarak CeO₂ yapısına katılmasıyla hazırlanan (Pd+Mn)-CeO₂ yüzeyi olmuştur. Soy metal miktarının azaltılması amacıyla geçiş metallerinin katalizör kompozisyonlarına eklenerek aktivite üzerinde ne gibi bir etkiye sahip olacağı araştırılmıştır. Bu amaçla, literatürde deneysel olarak başarılı bulunan Mn geçiş metali seçilmiş ve Pd atomu ile kombinlenmiştir. G

mekanizması olarak isimlendirilen mekanizmasının başlıca reaksiyon adımları ve enerjileri Tablo 15'te listelenmiştir.

Tablo 15. (Pd+Mn)-CeO₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen G mekanizmasının adımları ve enerjileri

Reaksiyon basamağı	Görel Enerji (kcal/mol)
G_R1. CO(g)→CO(ads)	-52.36
G_R2. CO(ads)→CO ₂ (g) + Ovac	-45.73
G_R3. O ₂ (g) + Ovac→O ₂ (ads)	-95.38



Şekil 23. G mekanizmasıyla gerçekleşen CO dönüşümünün enerji profili

G mekanizmasının henüz tüm hesapları sonlanmamış, ilk CO₂ oluşumuna kadar olan sonuçları verilmiştir. Diğer mekanizmalarda özellikle CO₂ desorpsiyonu basamağında yüksek aktivasyon bariyerleri ile karşılaşılmışken, bu mekanizmada CO₂ yaklaşık 12 kcal/mol'lük bir bariyerle yüzeyden kopmuştur. Bu durum Mn metalinin Pd ile sinerjik bir etkileşime girip aktivite üzerinde iyileşme sağladığını düşündürmüştür. Sonuç olarak, bundan sonraki çalışmalarımızda bu konuya ağırlık verilmiştir ve çalışmalarımız halen devam etmektedir.

4.2. Deneysel Çalışmalar

Kuantum kimyasal yöntemlerle incelenen yüzey model başarı göstermesi nedeniyle, bu modellere benzer kompozisyonlar içeren katalizörler sentezlenmiş ve dinamik aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin aktiviteleri termal yaşlandırma ve SO₂ etkisi adı altında incelenmiştir.

4.2.1. Dinamik Aktivite Test Sonuçları – Termal Yaşlandırma Etkisi

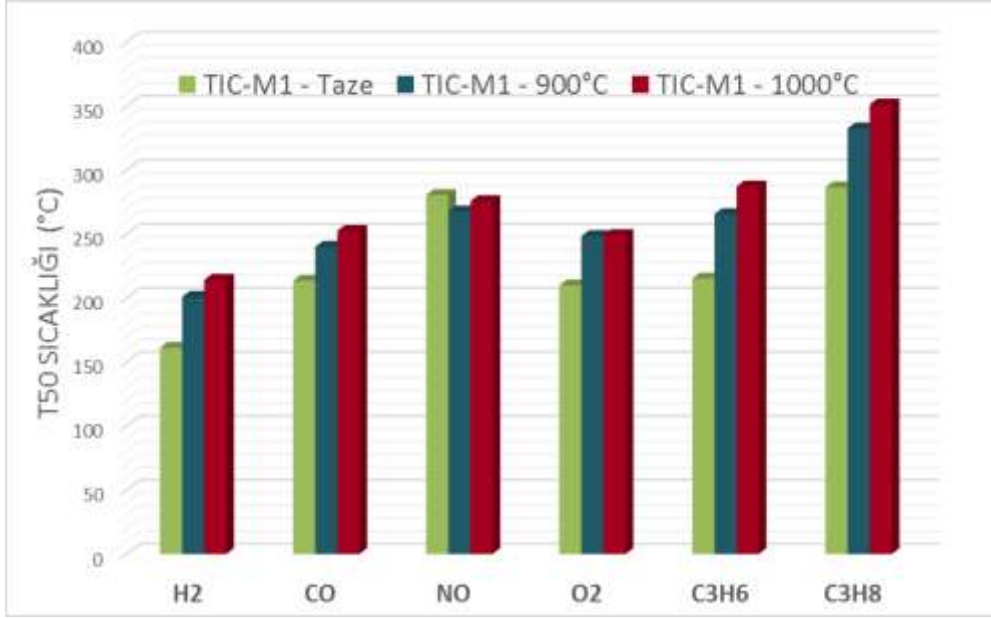
Termal yaşlanma Üç Yollu Katalizörlerin deaktivasyonuna yol açan en büyük etkidir. Yüksek sıcaklıklara maruziyet sonucu oksijen depolama bileşeni sinterlenir ve redoks özelliğini kaybeder. [Fornasiero *et al.*, 2000]. Ayrıca, soy metallerin birbirleriyle alaşım oluşturması, metal kayıpları ve metal-destek malzemesi arası istenmeyen etkileşimler gibi deaktivasyon mekanizmaları da termal yaşlanmanın sonucudur (Granados vd. 2006). Bu nedenle, katalizörlerin taze testleri aktivite açısından yanıltıcı olabileceği için katalizörler 900°C ve 1000°C'de yaşlandırılmış ve termal yaşlandırma sonucu performans değişimleri gözlemlenmiştir.

4.2.1.1. TIC - Ticari Katalizör

Öncelikle, hazırlanmış olduğumuz katalizörlerin performansları ile kıyaslanabilmesi için ticari katalizörün aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. İlk olarak ticari katalizör TIC-M1 için taze, 900°C ve 1000°C'de yaşlandırılmış monolit olarak üç grup test yapılmıştır. TIC-M1 yaşlandırıldıktan sonra T50 değerlerinin ne kadar değiştiğini görmek için karşılaştırılmalı grafik Şekil 24'te verilmiştir.

Tablo 16. TIC-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

TIC-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	161	100	595	201	597	100	214	403	100
CO	214	564	100	240	595	98	253	589	99
NO	281	492	65	268	99	99	276	499	100
O ₂	210	585	100	248	592	100	249	407	100
C ₃ H ₆	215	507	100	266	590	100	287	594	99
C ₃ H ₈	286	543	90	333	592	81	351	558	100

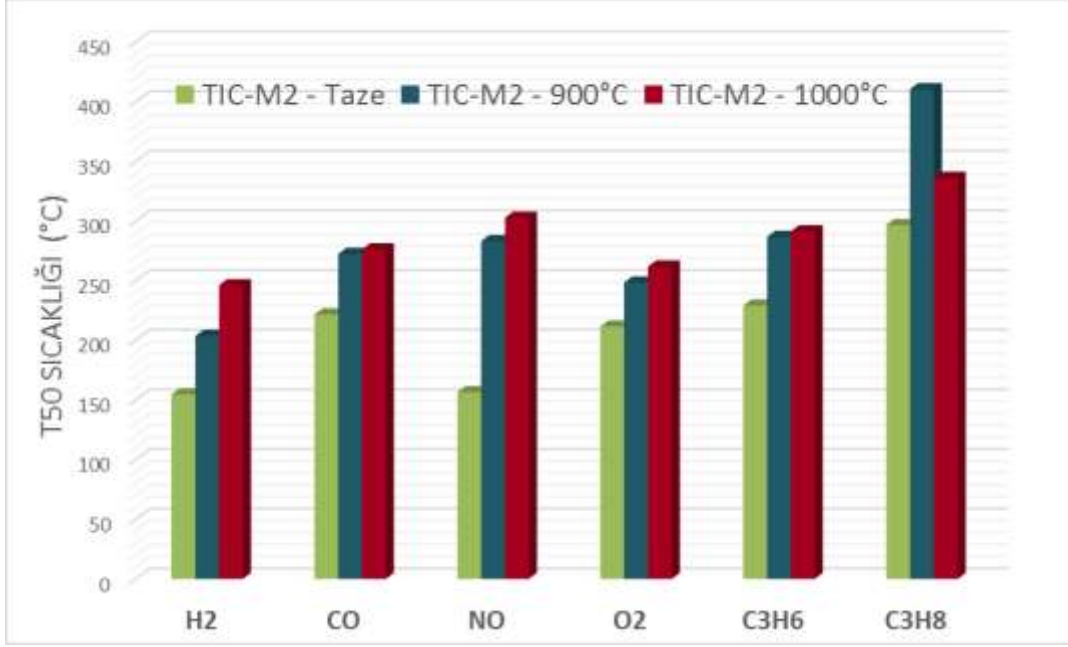


Şekil 24. TIC-M1 katalizörünün T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Aynı üç test TIC-M2 monolitine de uygulanmış, T50 değerlerinin karşılaştırılmalı grafiği Şekil 25'te verilmiştir.

Tablo 17. TIC-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

TIC-M2	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	155	324	100	204	455	100	246	448	99
CO	222	597	100	273	597	87	276	586	99
NO	157	444	81	283	550	93	303	517	100
O ₂	212	592	100	249	595	100	262	536	100
C ₃ H ₆	229	572	100	287	454	100	291	461	100
C ₃ H ₈	297	586	88	411	594	61	336	586	100



Şekil 25. TIC-M1 katalizörünün T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

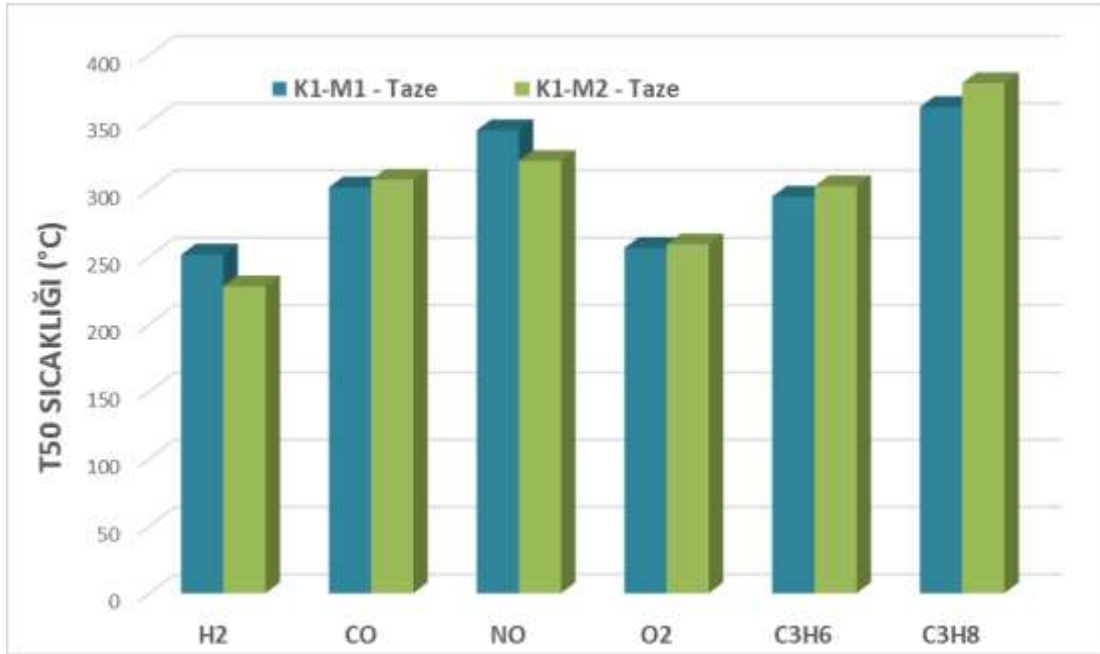
Her iki katalizörün de performansları yaşlandırma prosesinden oldukça olumsuz etkilenmişlerdir. Özellikle TIC-M2 monolitinin C_3H_8 dönüşümü konusunda başarısız olduğu söylenebilir. İçerdikleri tozun miktar ve nitelik bakımından aynı olmasına rağmen, bu iki ticari monolit egsoz gazları üzerindeki aktiviteleri aynı değildir. Bunun nedeni ise ticari katalizör monolitinin sentezlenme aşamasında yeterince uniform olarak kaplanmamış olması ihtimalidir.

4.2.1.2. K1 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / CZO + AO

Ticari katalizörün testleri tamamlandıktan sonra sentezlemiş olduğumuz katalizörlerin testlerine başlanmıştır. K1 katalizörü, klasik üç yollu katalizör içeriğinden fazla sapmadan hem Pd hem Rh metallerini içermesi amaçlanarak sentezlenmiştir. $Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_2$ destek maddesine kütlece % 0.65 Pd ve % 0.1 Rh aynı anda yüklenerek toplamda kütlece % 0.75 nominal metal içeriği oluşturulmuştur. Öncelikle, K1-M1 ve K1-M2 monolitleri ile tekrarlanabilirlik testi gerçekleştirilmiştir. K1-M3 monoliti ile ise SO_2 etkisini incelemek üzere kullanılmıştır. Tekrarlanabilirlik testine ait T50 sonuçlarının karşılaştırması Şekil 26'da verilmiştir.

Tablo 18. K1-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin taze katalitik aktivite verileri

	K1-M1 Taze			K1-M2 Taze		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	252	592	100	228	586	100
CO	302	596	98	307	590	87
NO	344	531	78	321	494	78
O ₂	257	456	99	259	590	100
C ₃ H ₆	295	483	100	302	598	100
C ₃ H ₈	361	596	88	379	586	70



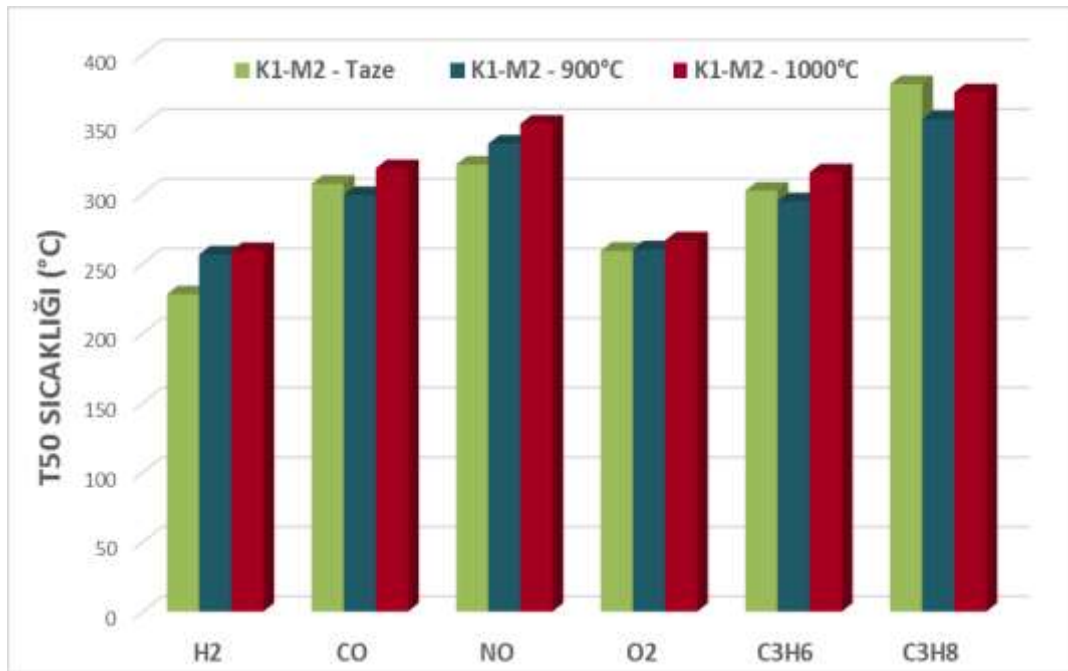
Şekil 26. K1-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin taze test sonucu T50 karşılaştırmaları

İki test sonucunda T50 değerlerinin birbirlerine oldukça yakın olduğu görülmüştür, dolayısıyla monolitlerin homojen bir şekilde kaplandığı ve testlerin tekrarlanabilir olduğu söylenebilir.

Termal yaşlandırma etkisi altında performans değişiminin gözlemlenebilmesi için K1-M2 monolitinin taze testinin yanı sıra 900°C ve 1000°C'de yaşlandırılmış testleri gerçekleştirilmiş ve Şekil' 27'de T50 değişimleri sunulmuştur.

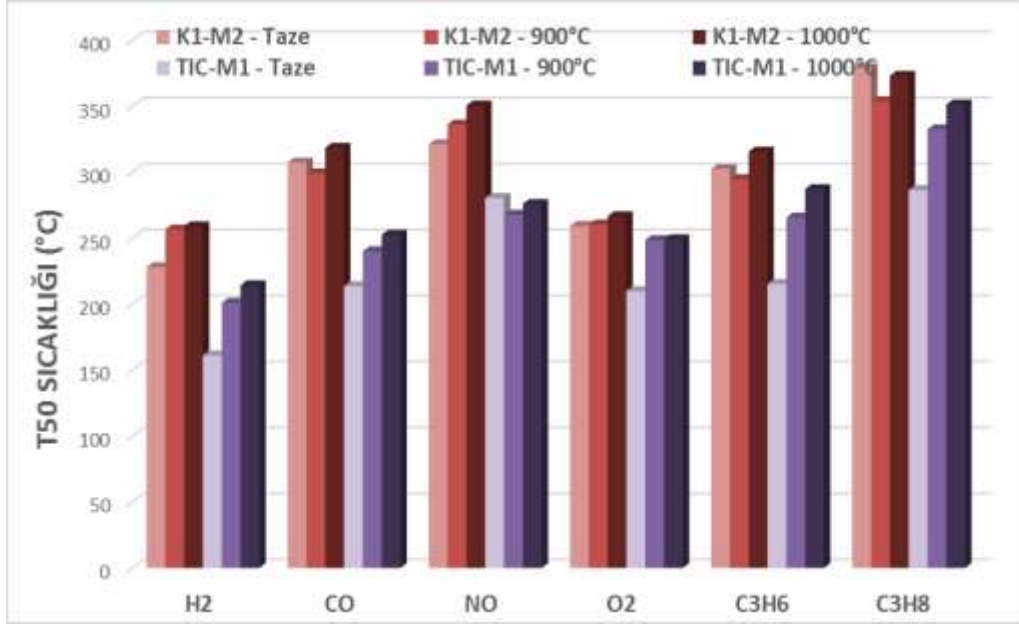
Tablo 19. K1-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K1-M2	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	228	586	100	257	457	100	259	597	100
CO	307	590	87	299	528	93	319	581	95
NO	321	494	78	336	471	77	350	510	82
O ₂	259	590	100	260	589	99	267	566	100
C ₃ H ₆	302	598	100	295	577	98	316	588	100
C ₃ H ₈	379	586	70	354	594	81	373	588	85



Şekil 27. K1-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

1000°C'de yaşlandırıldıktan sonra bile, K1-M2 monolitinin CO, NO, C₃H₆ ve C₃H₈ gazlarının çevrimindeki performansının çok fazla kötüleşmediği görülmektedir. Ticari katalizör performansıyla karşılaştırılabilmesi için, K1-M2 ve TIC-M1 monolitlerinin termal yaşlandırma etkisiyle T50 değişimleri Şekil 28'de karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.



Şekil 28. K1-M2 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

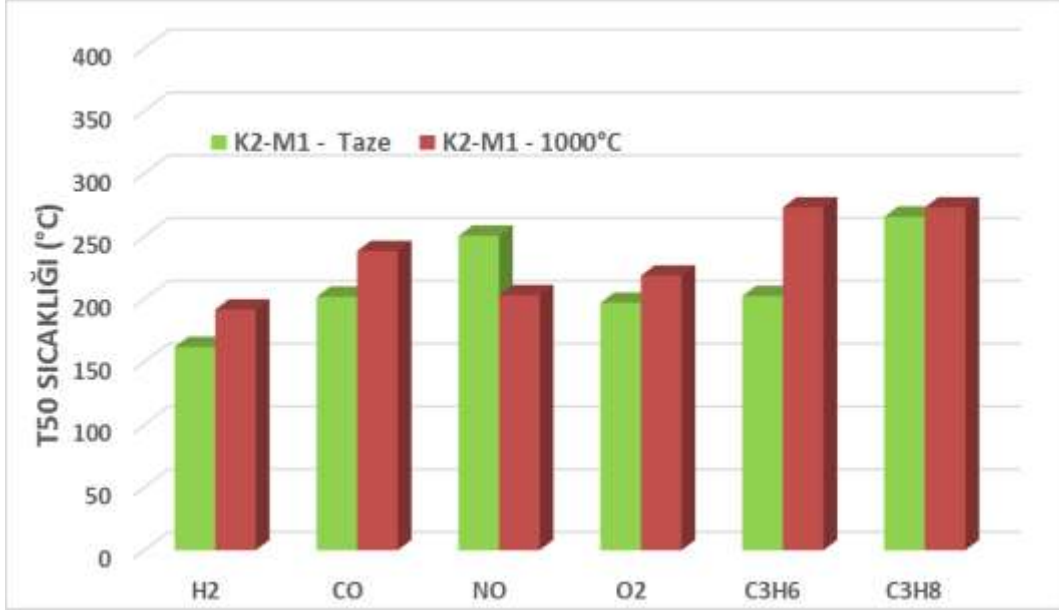
Aktivite test sonuçları genel olarak ele alındığında ticari katalizörün özellikle NO ve CO çevrimlerinde daha düşük T50 değerlerine sahip olduğu görülürken, K1 katalizörünün ise termal yaşlandırma etkisine karşı çok daha stabil kalabildiği göze çarpmaktadır. Egsoz içerisinde uzun süre yüksek sıcaklıklara maruz kalan katalizörlerinin termal dayanımının oldukça önemli bir konu olduğunun altı çizilerek alınarak K1 katalizörünün başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.

4.2.1.3. K2 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / (0.66)CZO + AO

Kompozisyonunda Paladyum-Rodyum kombinasyonu yer alan K1 katalizörünün aktivite testlerinin iyi sonuçlar vermesi göz önüne alınarak, benzer bir katalizör olarak K2 sentezlenmiştir. Bu kez nominal metal yüklemesi K1 katalizörünün 1.5 katına çıkarılarak hazırlanan K2 katalizörü ile amaçlanan; katalizör yüzeyinde aglomerasyon ile kısıtlayıcı bir etki oluşturabilecek kritik bir metal yüklemesini bulunup bulunmadığını açığa çıkarmaktır.

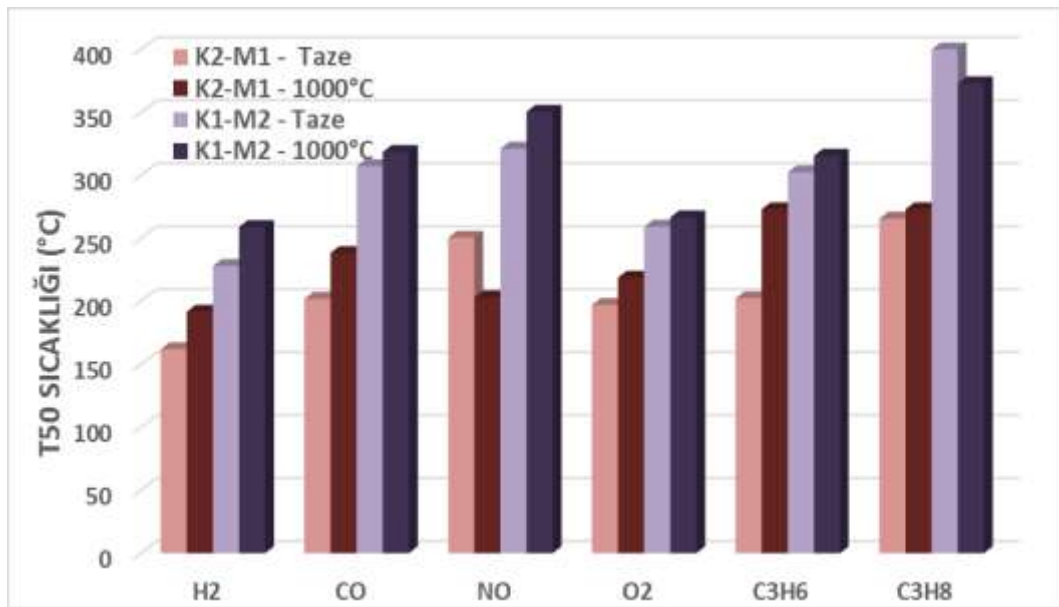
Tablo 20. K2-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K2-M1	Taze			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	162	355	100	192	391	100
CO	202	524	100	238	576	100
NO	250	508	96	203	497	100
O ₂	197	440	92	219	505	100
C ₃ H ₆	202	598	100	273	407	100
C ₃ H ₈	266	553	100	273	591	94



Şekil 29. K2-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

K2 kompozisyonundaki paladyum ve rodyum metal miktarlarının yüksek olması nedeniyle, taze katalizör beklendiği gibi tüm türlerin dönüşümünde oldukça iyi bir performans göstermiştir. Ancak, termal yaşlandırma NO dönüşümü dışında tüm dönüşümlerin aktivitelerini tersinmez bir biçimde düşürmüştür. Her ne kadar nominal metal içeriği yüksek olduğu için, aglomerasyon yoluyla deaktivasyon olasılığı yüksek olsa da, rodyumun yüksek sıcaklıklarda indirgenerek NO dönüşümündeki iyileşmeyi sağlamasının daha dominant bir etkiye sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 30. K1-M2 ve K2-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

K2 katalizörünün kendisine benzer bir şekilde sentezlenen K1 katalizörü ile karşılaştırılması Şekil 30'da verilmiştir. Karşılaştırmada görüldüğü gibi H₂, CO, O₂ ve C₃H₆ türlerinin termal yaşlandırma ile aktivite değişim profilleri iki katalizör için birbirine oldukça benzemektedir. NO dönüşümü için K1 katalizörünün K2'dekine ters bir davranış göstermesi, K1 katalizörü rodyum metalini çok az bulundurduğu için termal yaşlandırmanın deaktive edici etkisinin bu kez daha dominant olmasından kaynaklanıyor olabilir.

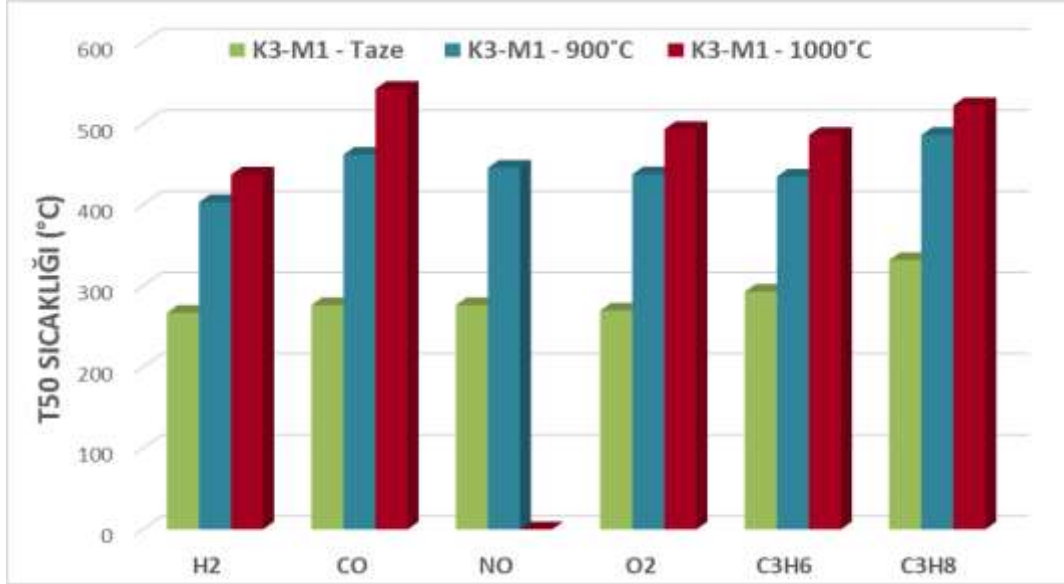
4.2.1.4. K3 Katalizörü - (% 0.65 Pt + % 0.1 Rh) / CZO + AO

Soy metal kombinasyonlarının aktivite üzerindeki etkisini inceleyebilmek adına bu kez Pd yerine Pt metali içeren K3 katalizörü sentezlenmiştir. K2 katalizörünün sentezinde olduğu gibi Pd ve Rh metalleri CZO üzerine aynı anda impregne edilerek hazırlanmıştır.

K3-M1 monolitinin termal yaşlandırma etkisi altında T50 değerleri Şekil 31'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 21. K3-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K3-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	267	421	100	403	573	100	437.28	594.59	99.38
CO	276	598	100	462	550	98	542.87	583.81	77.79
NO	276	368	100	446	522	72	-	570.37	100.00
O ₂	270	100	405	438	587	100	493.19	570.37	100.00
C ₃ H ₆	293	571	100	435	528	100	485.96	589.81	100.00
C ₃ H ₈	332	590	93	486	565	77	522.63	597.60	78.82



Şekil 31. K3-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

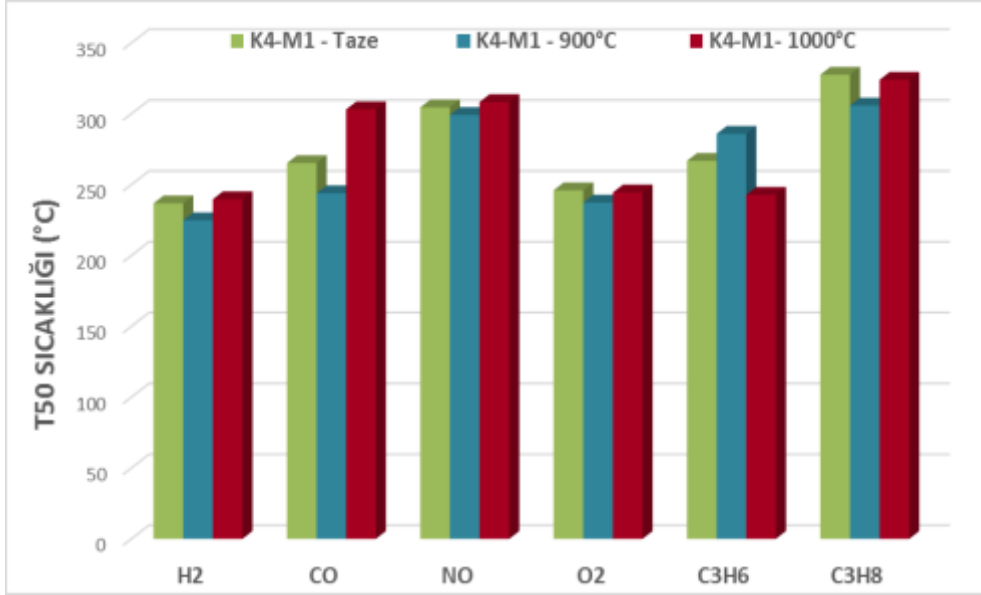
K1 katalizörü ile arasında tek farkı Pd yerine Pt bulunması olan K3 katalizörünün yaşlandırma proseslerinden sonra aktivitesinin tüm gazlar için neredeyse 100 - 150°C kadar kötüleşmesi, Pt metalinin termal dayanımının oldukça düşük olduğunu gözler önüne sermiş, ve K3 katalizörü başarısız bulunmuştur. Bu nedenle hazırlanan katalizör kombinasyonlarında Pt bir seçenek olmaktan çıkarılmıştır.

4.2.1.5. K4 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO

K4 katalizörü ile bu kez sentez yönteminde değişikliğe gidilmiş ve metallerin CZO yapısına ayrı ayrı impregne edilmesiyle katalizör yapısındaki oluşturan değişikliğin aktiviteye yansıyor yansımayacağı araştırılmıştır. 15 gram Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ destek maddesi ikiye ayrılmış, yarısına kütlece % 0.65 Pd ve diğer yarısına kütlece % 0.1 Rh ayrı ayrı yüklenerek toplamda kütlece % 0.75 nominal metal içeriği oluşturulmuştur.

Tablo 22. K4-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

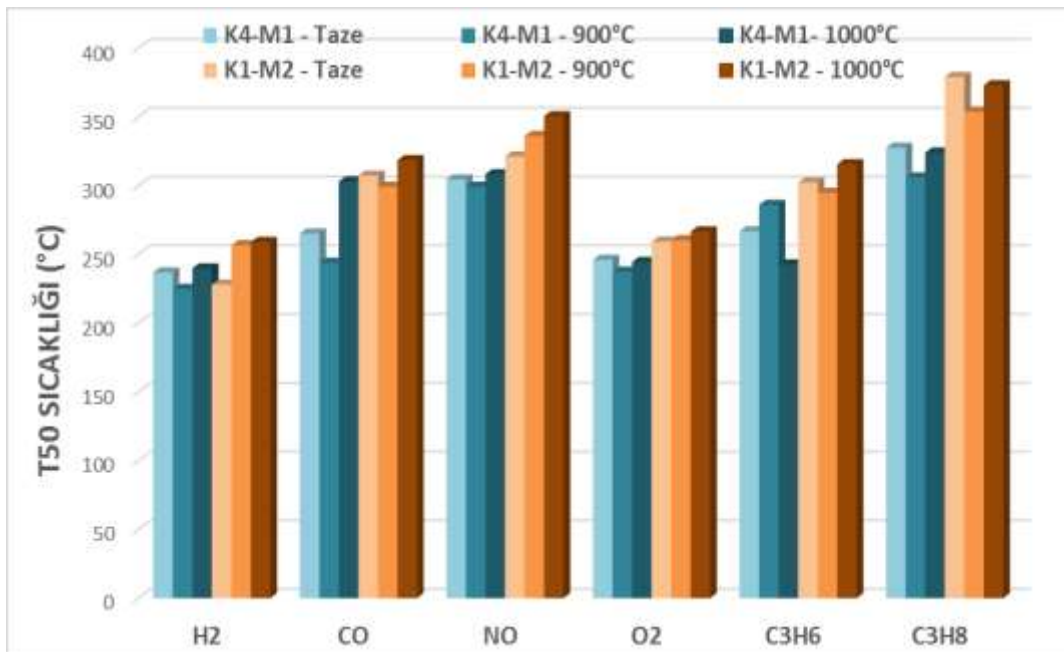
K4-M1	Taze		900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış			
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	237	597	100	225	379	100	240	100	329
CO	265	583	100	244	535	98	303	98	527
NO	305	452	85	299	524	94	308	100	489
O ₂	246	534	100	237	509	100	244	100	582
C ₃ H ₆	267	595	100	286	594	100	243	99	531
C ₃ H ₈	328	505	89	306	579	91	324	93	597



Şekil 32. K4-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

K4-M1 monolitinin test sonuçları incelendiğinde CO, NO ve C₃H₈ çevrimlerinde 900°C'de yaşlandırmadan sonra iyileşmeler görülmüştür. 1000°C'de yaşlandırma sonucunda ise CO çevrimi kötüleşmiş C₃H₆ çevrimi ise taze testindeki değerinden bile daha düşük bir T50 değeri yakalamıştır. Diğer komponentlerin T50 değerlerinde fazla bir değişim söz konusu olmamış ve hemen hemen taze testlerindeki değerlerine geri dönmüşlerdir.

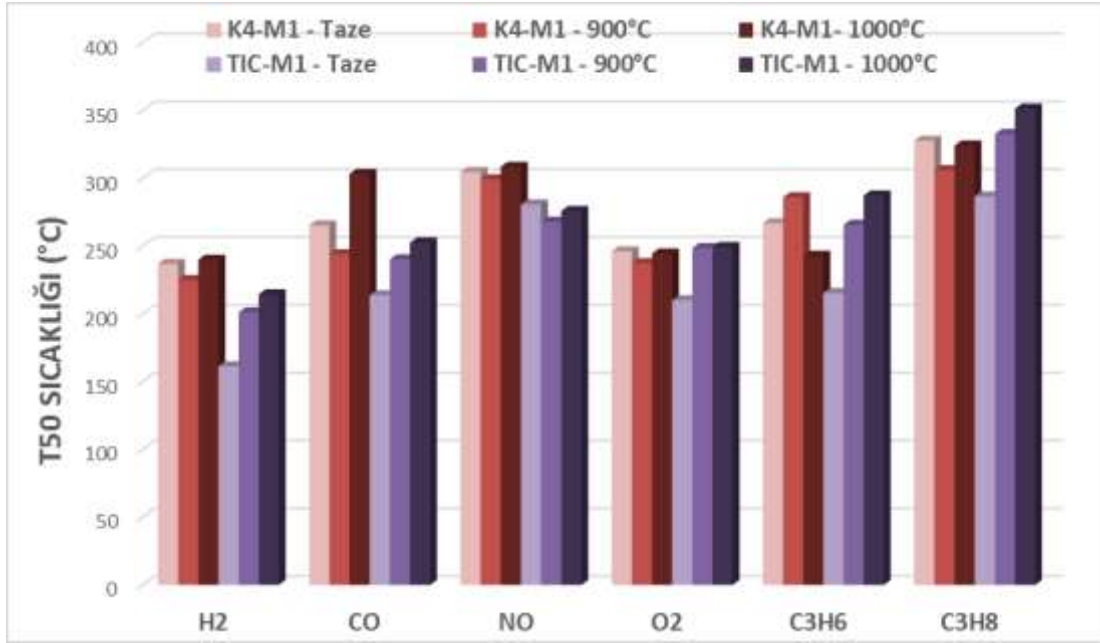
K4 katalizörüyle aynı kompozisyona sahip olup Pd ve Rh metallerinin aynı anda impregnasyonu ile elde edilen K1 katalizörünün karşılaştırması Şekil 33'te verilmiştir.



Şekil 33. K4-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Sonuçlar ele alındığında metallerin ayrı impregnasyon yöntemiyle sentezlenen K4 katalizörünün aynı anda impregnasyon ile sentezlenen K1 katalizöründen tüm bileşenler için daha düşük T50 değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise CeZrO desteğine ayrı ayrı impregne edilen metallerin yüksek sıcaklıkta bir araya gelip alaşım oluşturamaması ve böylelikle aktivite kaybetmemesi olarak düşünülmektedir.

K4 katalizörünün ticari katalizör ile karşılaştırması Şekil 34'te verilmiştir.



Şekil 34. K4-M1 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

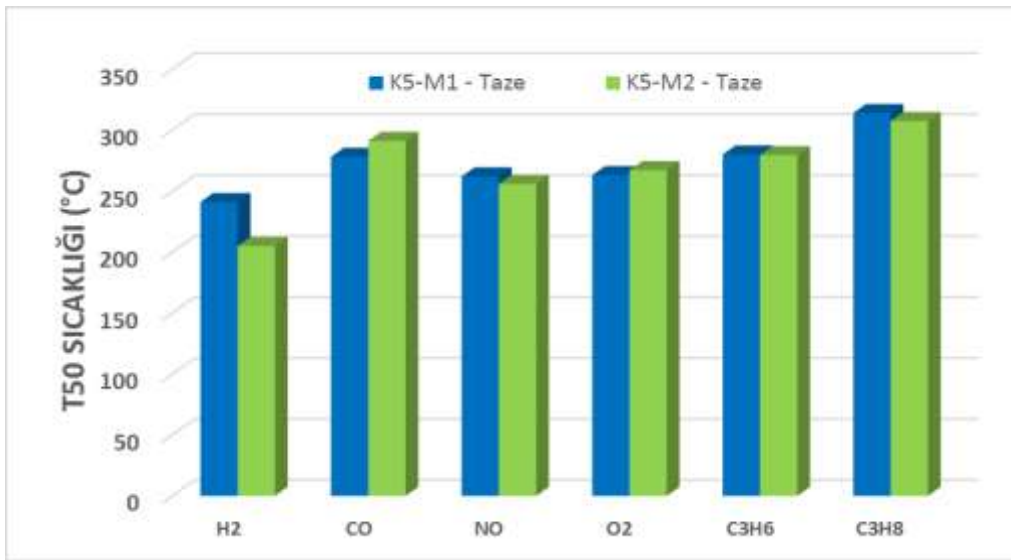
Bu karşılaştırmada da görülebileceği gibi ticari katalizörün taze test sonuçları oldukça iyidir. Fakat 900°C'de yaşlandırıldıktan sonra ticari katalizörde tüm çevrimler kötüleşmiş, K4 katalizöründe ise CO, NO, C₃H₈ çevrimleri iyileşmiştir. 1000°C'lik yaşlandırma sonrasında ise C₃H₆ çevrimi iyileşerek, C₃H₈ çevrimi ile birlikte ticari katalizörden daha düşük T50 değerlerine sahip olmuştur. Özellikle termal yaşlandırma sonrası test sonuçları göz önüne alındığında, K4 katalizörünün neredeyse tüm bileşenler için ticari katalizörden üstün bir aktiviteye sahip olduğu, ayrıca termal yaşlandırma etkisine çok daha dirençli olduğu öne çıkmaktadır.

4.2.1.6. K5 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Pd / CZO) + AO

K4 katalizörünün başarılı sonuçlar göstermesi üzerine, bu katalizörün içeriğinde Rh metali bulundurmaması durumunda aynı başarıyı gösterip gösteremeyeceği araştırılmak istenmiştir. K5 katalizörü, K4 katalizörüne benzer bir kompozisyona sahip olup, K4 katalizöründe bulunan Rodyum metali yerine Paladyum kullanılmıştır. 15 gram Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ destek

maddesi ikiye ayrılmış, yarısına kütlece % 0.65 Pd ve diğer yarısına kütlece % 0.1 Pd ayrı ayrı yüklenerek toplamda kütlece % 0.75 nominal Pd içeriği oluşturulmuştur. Bu kapsamda dört adet laboratuvar ölçekli monolit kaplanarak K5-M1, K5-M2, K5-M3 ve K5-M4 olarak isimlendirilmiştir. İlk iki monolit aktivite test sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin gözlemlenmesi için kullanılmıştır. Üçüncü monolit termal yaşlanma dördüncü monolit ise SO₂ etkisini incelemek üzere kullanılmıştır.

Tekrarlanabilirlik testi K5-M1 ve K5-M2 katalizörlerinin taze monolitleri kullanılarak aynı test koşullarında gerçekleştirilmiştir ve sonuçların karşılaştırması Şekil 35'te verilmiştir.



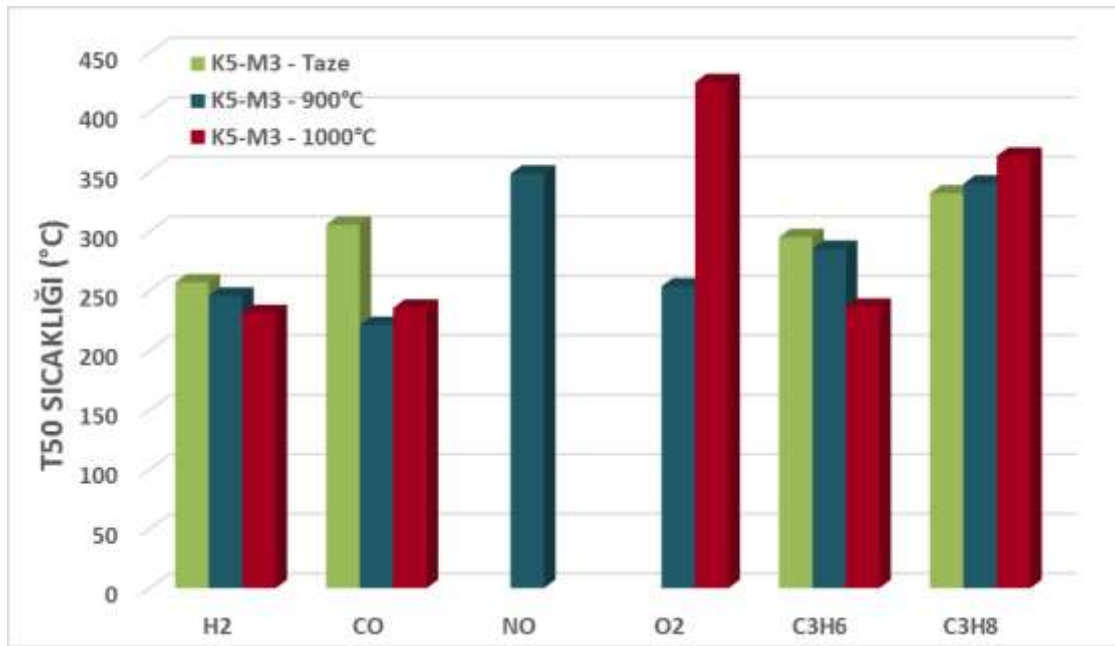
Şekil 35. K5-M1 ve K5-M2 katalizörlerinin taze testleri sonucu T50 karşılaştırmaları

Görüldüğü gibi aynı katalizör karışımı kullanılarak kaplanmış olan monolitlerin T50 değerleri birbirine oldukça yakındır ve bu da yapmış olduğumuz testlerin tekrarlanabilir olduğunu kanıtlamaktadır. Bazı değerlerin birbirine çok yakın olmamasının sebebi; monolit boyutlarının az da olsa birbirinden farklı olabileceği ve bu nedenle metal içeriklerinin farklı yüklenmesiyle açıklanabilir. Fakat, genel anlamda aynı seri monolitlerin homojen bir şekilde kaplanabildiği ve aktivite sonuçlarının birbirleriyle tutarlı olduğu doğrulanmıştır.

Aktivite değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi K5-M3 katalizörü ile incelenmiştir.

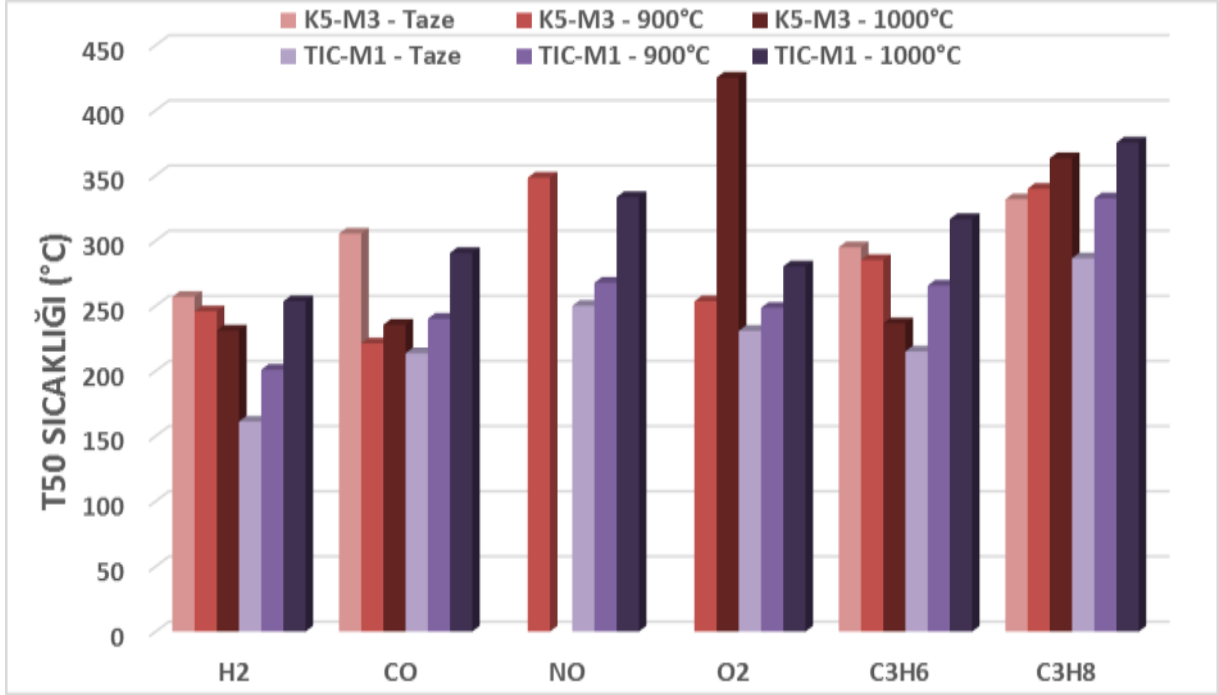
Tablo 23. K5-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K5-M3	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	257	361	100	246	518	97	231	592	100
CO	305	585	92	221	563	96	236	594	100
NO	-	442	100	348	435	100	-	237	88
O ₂	-	596	100	254	511	100	425	545	52
C ₃ H ₆	295	592	100	285	525	100	236	575	99
C ₃ H ₈	332	493	100	340	493	100	363	552	100



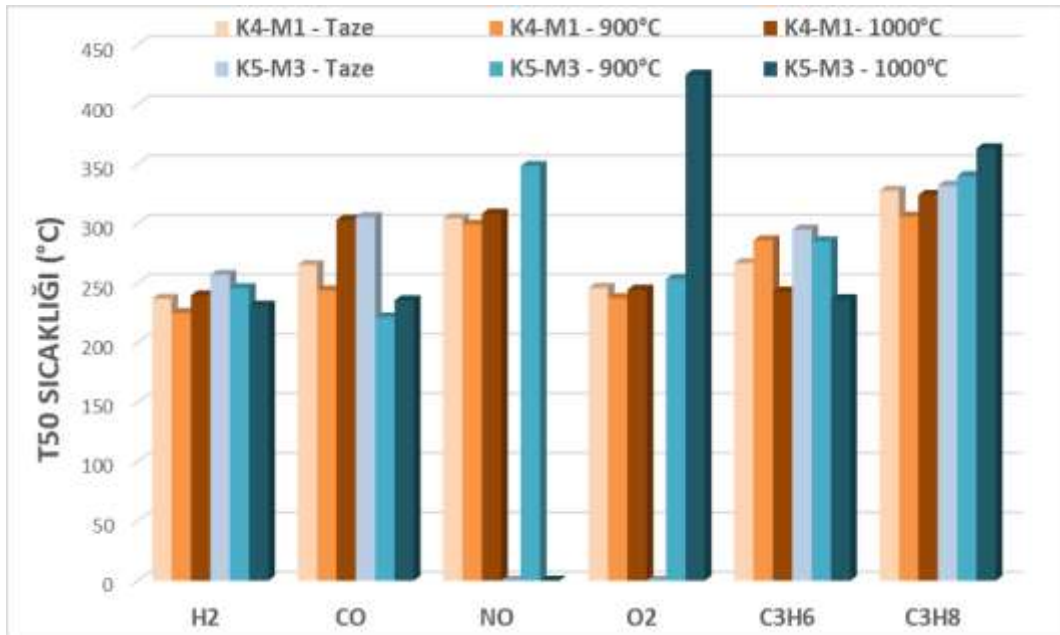
Şekil 36. K5-M3 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Aktivite testlerinin T50 sonuçları karşılaştırıldığında, termal yaşlandırmanın katalizörün performansı üzerinde farklı etkilere sahip olduğu söylenebilir. Örneğin, termal yaşlandırma H₂ ve C₃H₆ dönüşümünü düzenli bir şekilde iyileştirirken, CO dönüşümü için ilk indirgenmenin etkisi daha fazladır. O₂ dönüşümü için taze katalizörün testinin aktivitesi çok yüksek olduğu için bir T50 sıcaklığı belirlenememiştir, fakat 1000°C'de yaşlanmadan sonra dönüşüm oldukça gerilemiştir. NO dönüşümü için ise bu durumun tersi bir trend söz konusudur; 1000°C'de yaşlandırıldıktan sonra en yüksek aktivitesine ulaşmıştır.



Şekil 37. K5-M3 ve TIC-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Ticari katalizörün taze testleri K4 katalizörüyle karşılaştırmasında olduğu gibi burada da daha iyi sonuçlar göstermiştir. Fakat, K5-M3 katalizörü termal yaşlandırmadan sonra, özellikle CO, C₃H₆ ve C₃H₈ dönüşümlerinde ticari katalizörden üstün bir performans sergilediği görülmektedir.



Şekil 38. K4-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması



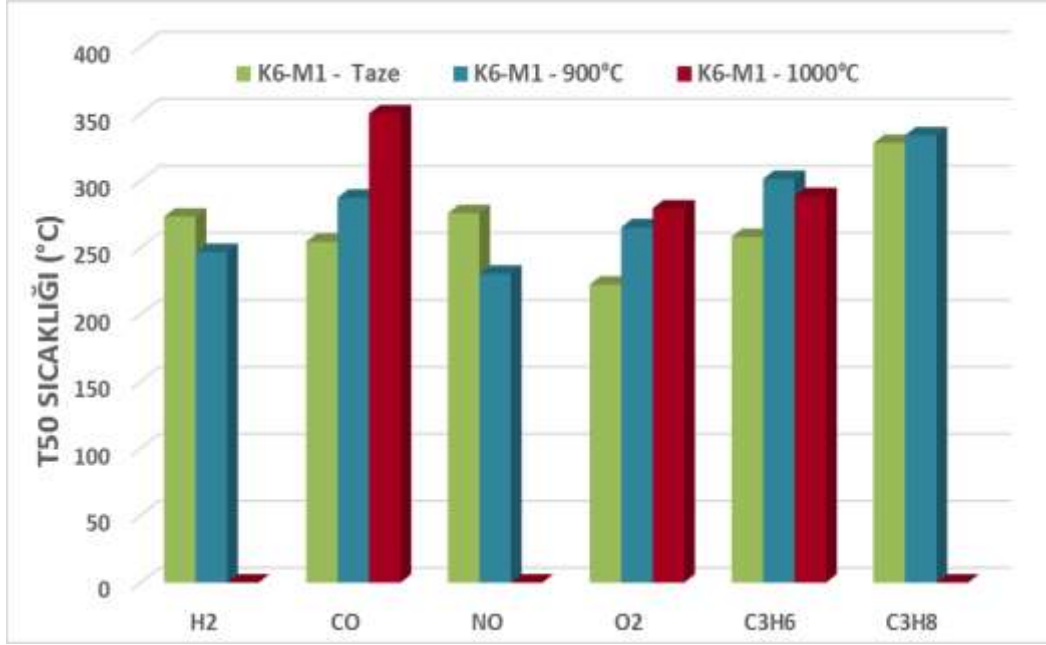
K5 katalizörü, kendisinden tek farkı Rh içeriği olan K4 katalizörüyle Şekil 38'te karşılaştırılmıştır. Bu iki katalizör kıyaslandığında genel olarak K4 katalizörünün taze testleri daha iyi görünmekle beraber 1000°C'lik termal yaşlandırma sonrasında K5 katalizörünün aktiviteleri CO ve C₃H₆ türleri için K4 katalizöründen daha iyi sonuçlar göstermiştir. K5 katalizörünün NO dönüşümü için T50 değerleri taze ve 1000°C'de yaşlandırılmış testler için okunamamıştır. Bunun sebebi NO dönüşüm grafiklerinin % 0 – 100 dönüşüm şeklinde seyretmeyerek, yaklaşık % 60 – 100 dönüşüm aralığında bir profil çizmesidir ve bu aktivitenin yüksek olduğunun göstergesidir. Sonuç olarak, Rh olmadan sadece Pd yüklü bir katalizörle NO dönüşümü yapılabileceği görülmüş ve bu konu önemli bulgularımız arasında yer almıştır.

4.2.1.7. K6 Katalizörü - (% 0.65 Pd / AO) / CeO₂ + AO

Destek malzemesinin aktivite üzerindeki inceleyebilmek amacıyla K6 katalizörü sentezlenmiştir. Sentez esnasında, öncelikle kütlece % 0.65 Pd, 15 gram alüminyum oksit üzerine imgrene edilmiş daha sonra da seryum oksit destek maddesi eklenmiştir. K6-M1 katalizörünün aktivite testleri SO₂ varlığında gerçekleştirilmiş ve termal yaşlandırmanın performans üzerindeki etkisi incelenmiştir.

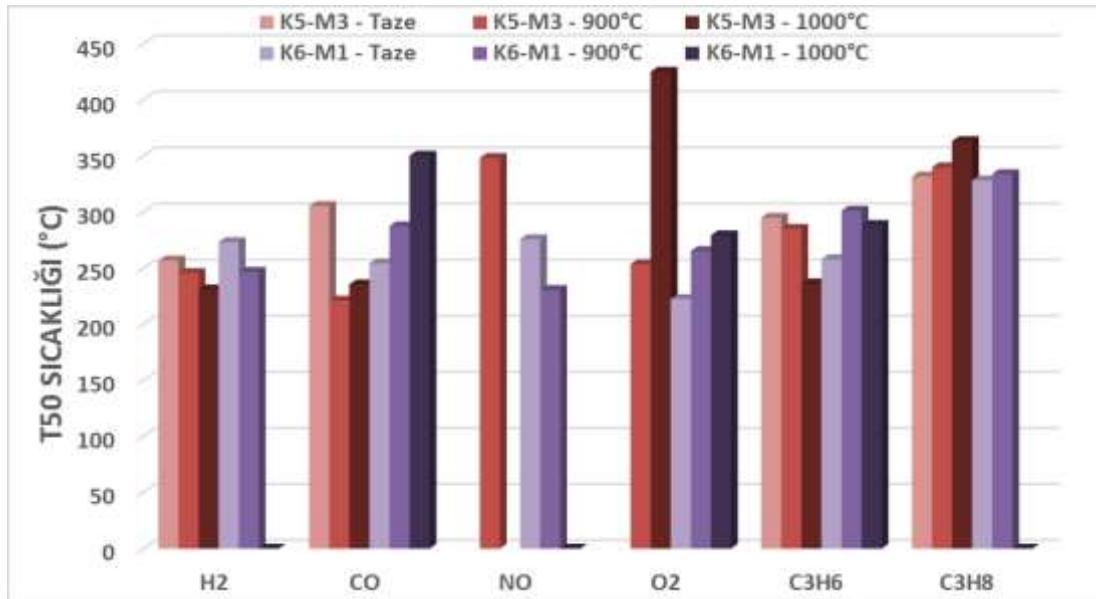
Tablo 24. K6-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K6-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	273	538	100	247	343	100	-	540	100
CO	254	590	99	287	567	96	350	576	85
NO	276	571	100	231	462	100	-	521	98
O ₂	222	315	100	265	583	100	279	554	99
C ₃ H ₆	258	590	100	301	590	99	289	561	98
C ₃ H ₈	328	577	91	334	551	101	-	503	97



Şekil 39. K6-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Destek malzemesine alüminyum oksit eklenmesi görüldüğü gibi katalitik aktivite üzerinde gelişme sağlamamıştır. Özellikle, CO dönüşümü için termal yaşlandırmanın oldukça zarar verici bir etkisi söz konusudur. Diğer yandan, O₂ ve hidrokarbonlar için yüksek dönüşümler elde edilmiş ve NO dönüşümünün termal yaşlandırma ile birlikte iyileştiği görülmüştür. Bu durumda, NO dönüşümünün Pd kristal büyüklüğü ve aglomerasyonundan bağımsız olduğu tartışılabilir bir konudur.



Şekil 40. K5-M3 ve K6-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması



K6 katalizörünün taze testleri K5'den iyi olsa da, termal yaşlandırma sonrası oldukça büyük aktivite kayıpları yaşanmıştır ve özellikle CO dönüşümünde bu durum had safhaya ulaşmıştır. Sonuç olarak alüminyum oksit'in destek malzemesi yapısına dahil edilmesiyle sentezlenen bu katalizör başarılı bir aday olarak görülmektedir.

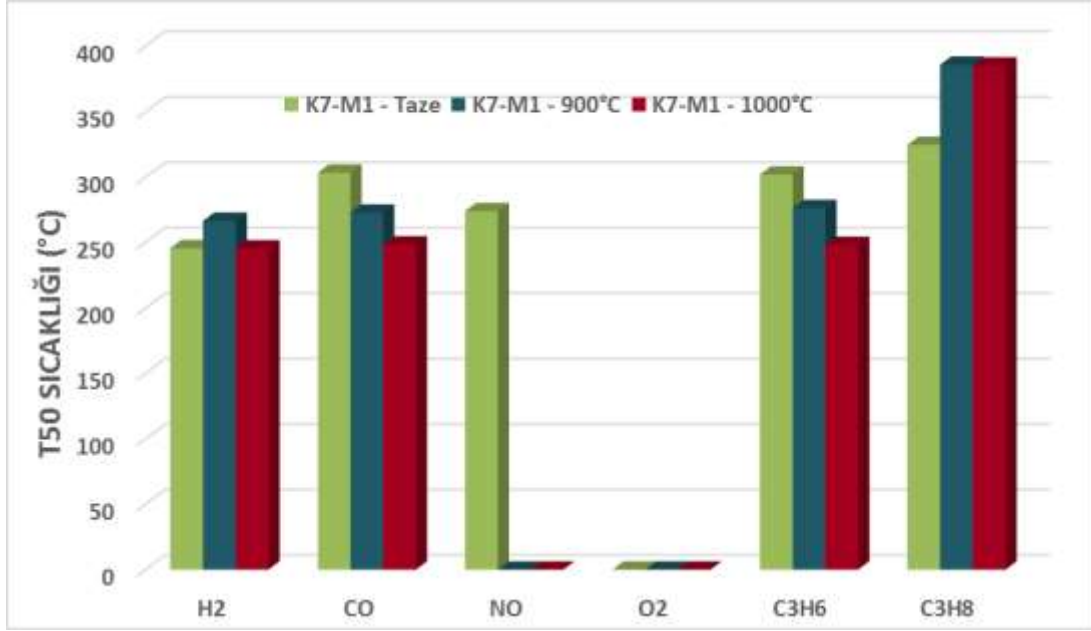
4.2.1.8. K7 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CeO₂) + (% 0.1 Pd / CeO₂) + AO

Destek malzemesinin katalizör aktivitesi üzerindeki etkisini daha detaylı inceleyebilmek amacıyla K7 katalizörü sentezlenmiştir. K5 katalizörü ile aynı prosedür uygulanarak sentezlenmiş ve metal yüzdeleri aynı olmakla birlikte bu kez destek maddesi olarak sadece Seryum Oksit tozu kullanılmıştır. K5 katalizörü ile kıyaslayabilmek üzere termal yaşlandırma işlemi uygulanmış ve SO₂ içeren kaz karışımıyla aktivite testleri gerçekleştirilmiştir.

Tablo 25. K7-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

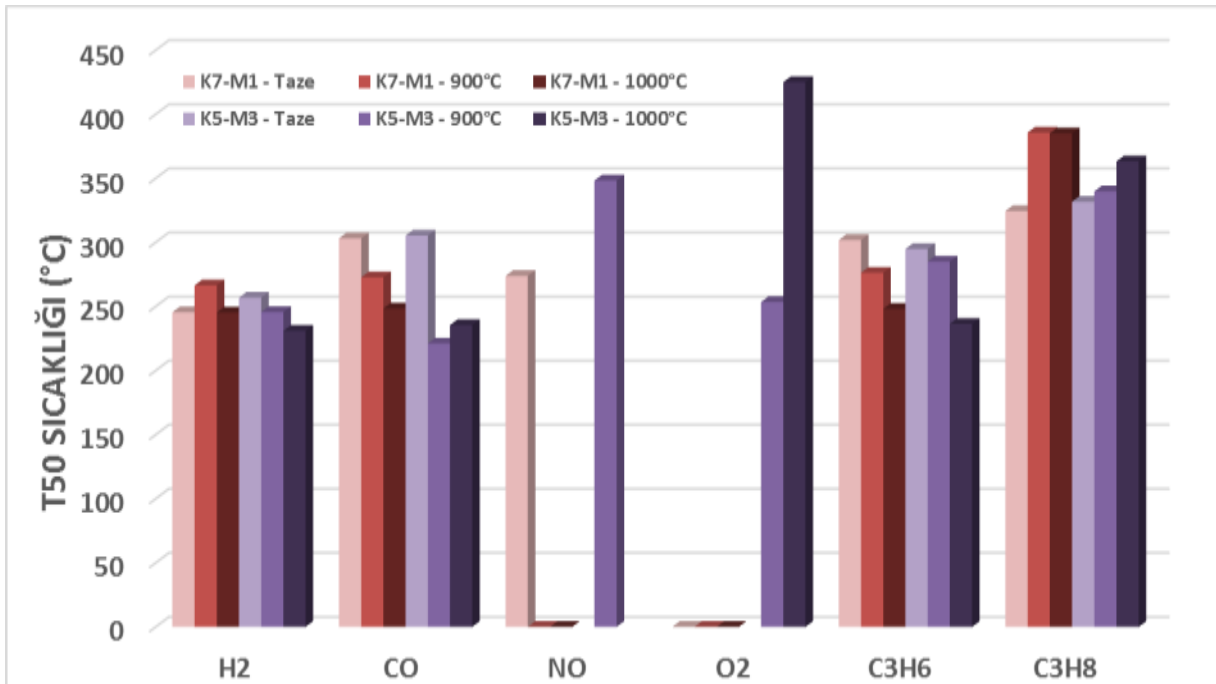
K7-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	246	588	99	267	595	96	245	591	99
CO	303	580	98	273	597	100	248	597	100
NO	274	474	100	-	301	100	-	247	100
O ₂	-	556	99	-	561	42	-	563	43
C ₃ H ₆	302	463	100	276	584	99	248	579	98
C ₃ H ₈	324	598	91	386	560	99	385	571	100

Aktivite profillerine bakıldığında, taze katalizörün tüm bileşenleri oldukça başarılı bir şekilde dönüştürdüğü görülmüştür. Termal yaşlandırma, CO ve C₃H₆ dönüşümleri üzerinde ciddi derecede olumlu bir etki yaratırken, O₂ dönüşümü yaşlandırıldıktan sonra %40'lara gerilemiştir. Bu durum seryum oksit'in zirkonyum olmadan oksijen depolama özelliğini yitirmesinden kaynaklanmış olabilir.



Şekil 41. K7-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Zirkonyum, stabilizasyon sağladığı ve termal yaşlandırmanın yarattığı zararlı etkilere karşı yapıyı güçlendirdiği gerekçesiyle destek malzemesine eklenmektedir. Bu etkiyi doğrulayabilmek için aktivite testleri aynı koşullarda gerçekleştirilmiş K7 ve K5 katalizörleri Şekil 42’de karşılaştırılmıştır.



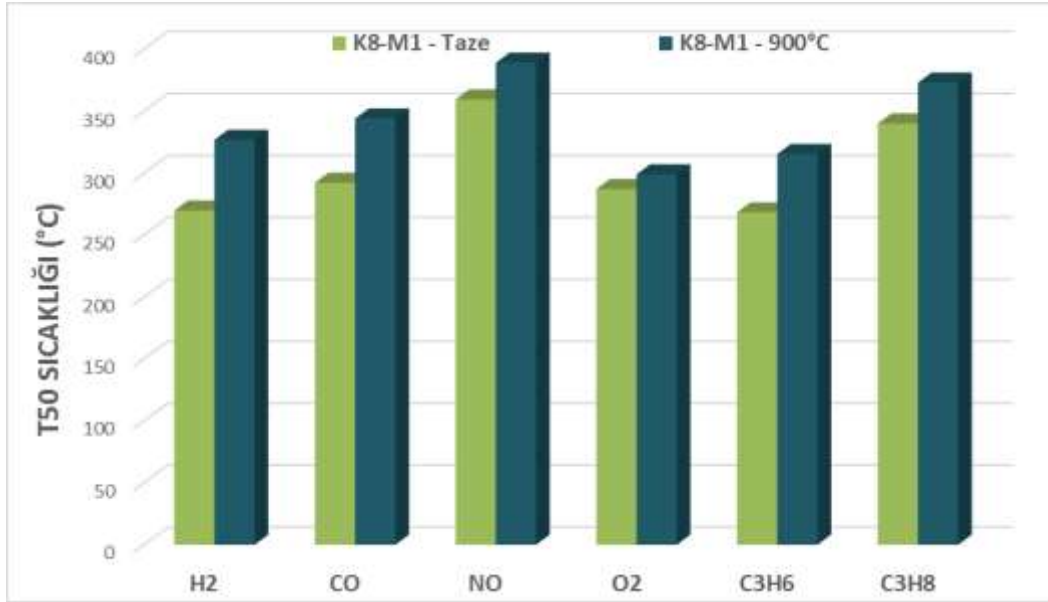
Şekil 42. K7-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

4.2.1.9. K8 Katalizörü - (% 0.35 Pd) / CZO + AO

Soy metal yüklemesinin azaltılmasının aktivite üzerindeki etkisini araştırmak üzere ilk olarak K8 katalizörü sentezlenmiştir. Diğer sentezlenmiş olduğumuz katalizörlerde kütlece %0.75 nominal metal yüklemesi bulunurken, K8 katalizöründe bu değer yaklaşık olarak yarıya düşürülmüş ve kütlece %0.35 Pd metali yüklemesi yapılmıştır.

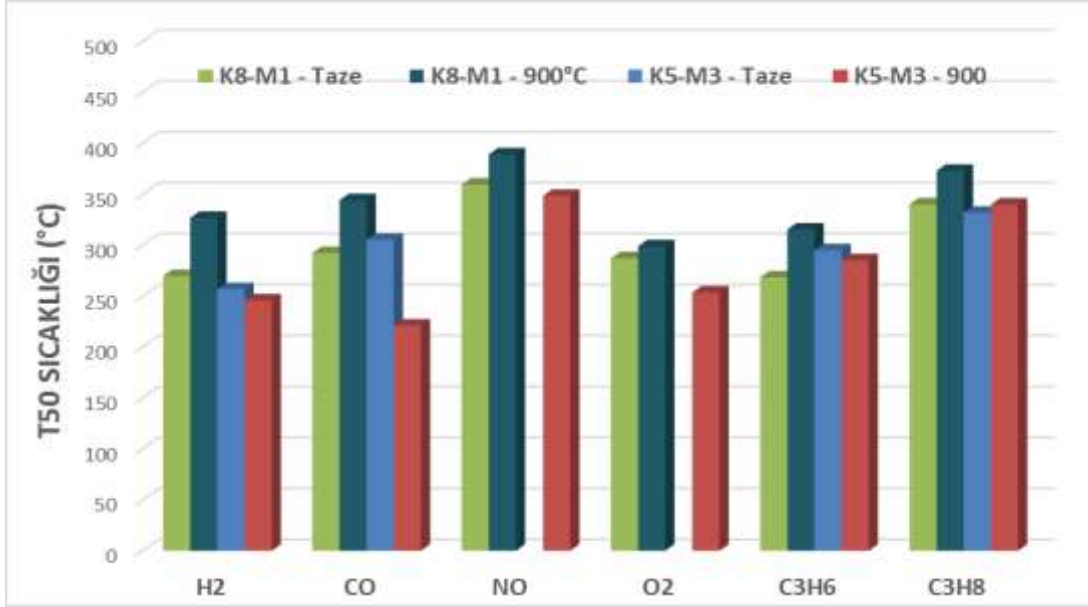
Tablo 26. K8-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K8-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	270	548	100	327	428	100
CO	292	574	100	344	374	100
NO	359	512	71	389	471	70
O ₂	287	379	100	299	466	100
C ₃ H ₆	268	439	100	315	495	100
C ₃ H ₈	340	581	100	373	530	100



Şekil 43. K8-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

K8 katalizörü ile metal yüklemesi neredeyse yarıya düşürülmesine rağmen aktiviteler beklenildiği kadar düşük çıkmamıştır, fakat tüm bileşenler termal yaşlandırmadan olumsuz etkilenmişlerdir. Kütlece nominal %0.35 Pd içeren K8 katalizörü ile %0.75 Pd içeren K5 katalizörünün karşılaştırması Şekil 44'te verilmiştir.



Şekil 44. K8-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Metal yüzdesinin azaltılması beklenildiği gibi T50 üzerine olumsuz bir biçimde yansımıştır. K8 katalizörü kendisinden iki kat fazla metal yüklemesi içeren K5 katalizörüyle kıyaslandığında T50 değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir, fakat bu durum ilginç bir şekilde beklenildiği kadar kötü değildir. Özellikle C₃H₆ ve C₃H₈ dönüşümlerinde iki katalizör birbirine oldukça yakın T50 değerlerine sahiptir. Bu durum, hidrokarbon dönüşümlerinde aktivitenin metal miktarından bağımsız olduğunu düşündürmektedir.

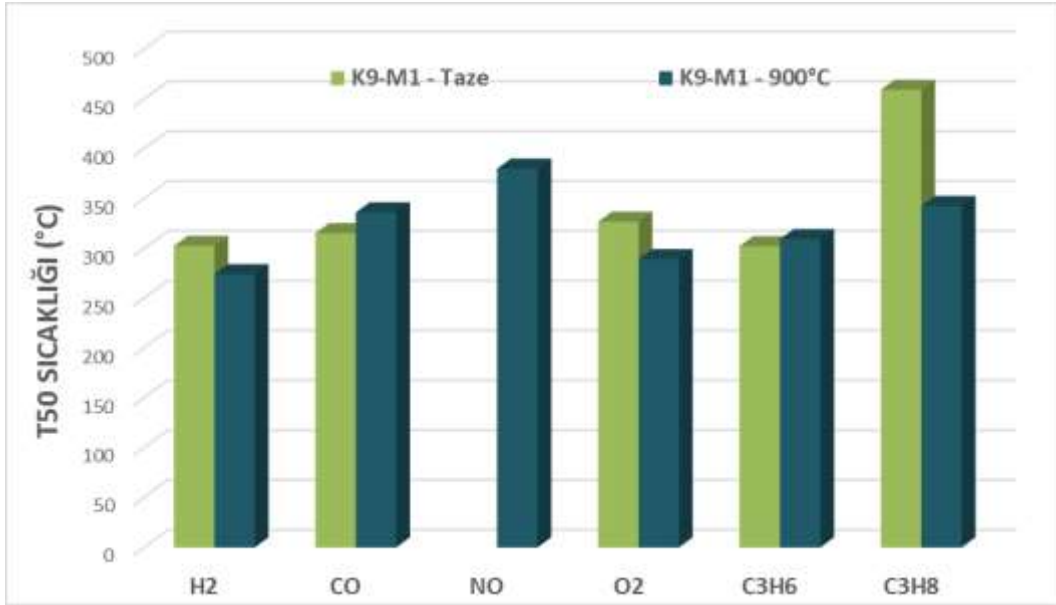
4.2.1.10. K9 Katalizörü - (% 0.25 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO

K9 katalizörü de katalizörüne benzer bir mantıkta sentezlenmiş, fakat bu kez içeriğine Rh da eklenerek düşük yüklemelerde Pd ve Rh metallerinin beraber nasıl bir davranış sergileyeceği araştırılmıştır. 10 gram Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂ destek maddesi ikiye ayrılmış, yarısına kütlece % 0.25 Pd ve diğer yarısına kütlece % 0.1 Pd ayrı ayrı yüklenerek toplamda kütlece % 0.35 nominal metal içeriği oluşturulmuştur.

Tablo 27. K9-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K9-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	303	467	99	274	478	98
CO	315	578	100	336	532	100
NO	-	309	31	380	422	76
O ₂	327	487	89	289	479	81
C ₃ H ₆	302	498	100	309	453	100
C ₃ H ₈	459	591	100	343	564	100

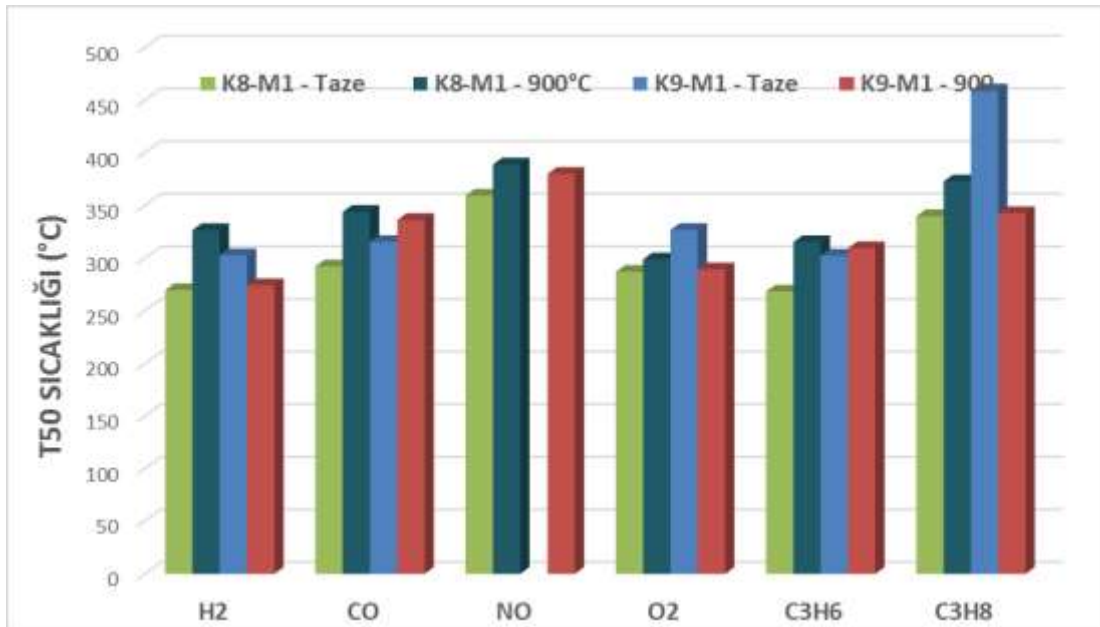
Şekil 45'te K9-M1 monolitinin Taze ve 900°C'de yaşlandırılmış testleri sunulmuştur.



Şekil 45. K9-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Görüldüğü üzere katalizörün T50 değerleri yaşlandırıldıktan sonra H₂, CO, O₂ ve C₃H₆ dönüşümlerinde bir miktar kötüleşmiş, C₃H₈ dönüşümünde ise iyileşmiştir.

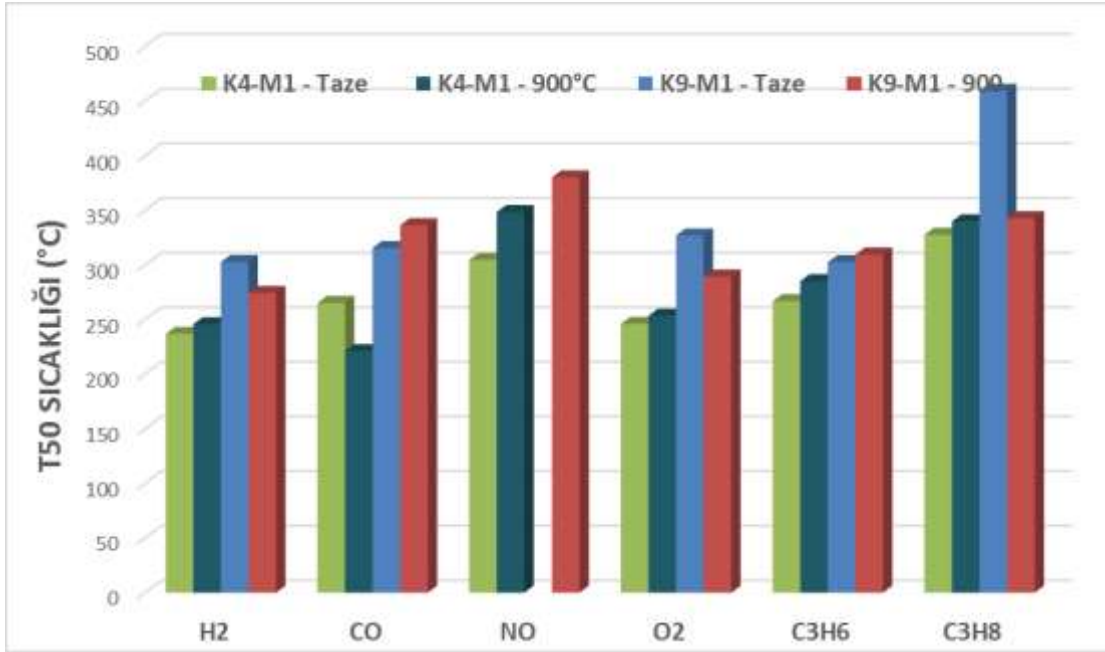
Nominal olarak %0.35 metal içeren K8 ve K9 katalizörlerinin karşılaştırması Şekil 46'da verilmiştir.



Şekil 46. K8-M1 ve K9-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Pd ve Rh içeren K9 katalizörü ile sadece Pd içeren K8 katalizörlerinin aktiviteleri karşılaştırıldığında birbirlerinden çok uzak olmayan T50 değerlerine sahip oldukları görülmüştür. 900°C'de yaşlandırılmış testleri ele alındığında CO ve C₃H₆ dönüşümleri için T50 değerleri neredeyse aynı iken C₃H₈ dönüşümünde K9 katalizörü daha başarılı sonuç vermiştir.

K9 katalizörünün kendisinin yaklaşık iki katı kadar metal yüklemesine sahip, Pd ve Rh içerikli K4 katalizörü ile karşılaştırması Şekil 47'de verilmiştir.



Şekil 47. K4-M1 ve K9-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Burada da görüleceği üzere metal yüklemesinin azaltılması aktiviteye özellikle CO ve NO dönüşümlerinde olumsuz olarak yansımış, fakat C₃H₆ ve C₃H₈ dönüşümlerinde pek farklılık görülmemiştir. Kısaca, hidrokarbon dönüşümlerinde aktivitenin metal miktarından bağımsız olduğunu konusu tekrar göze çarpmıştır.

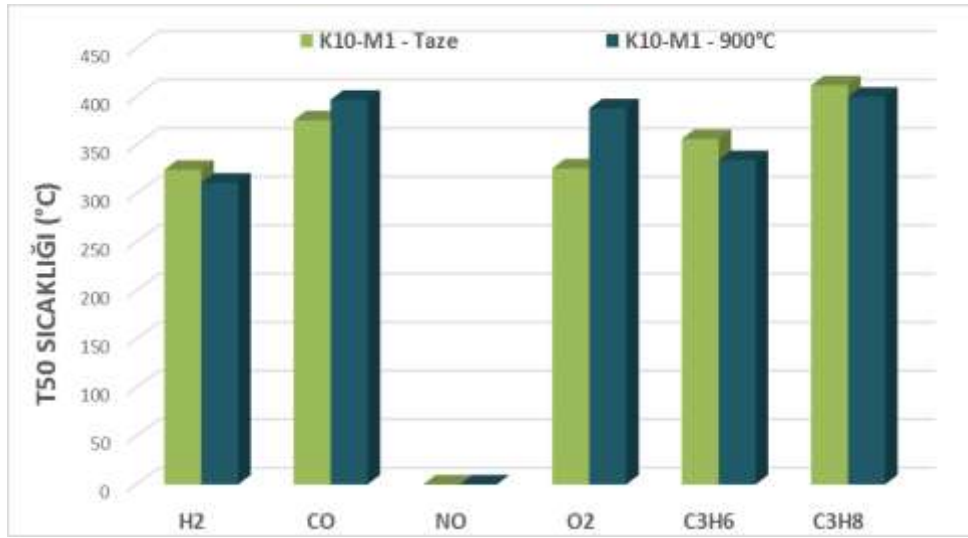
4.2.1.11. K10 Katalizörü - (% 0.10 Pd) / CZO + AO

K10 katalizörü ile metal yüklemesi bu kez kütlece % 0.1 gibi çok düşük bir seviyeye çekilmiş ve bu düşük yüklemede katalizörün aktivite gösterip gösteremeyeceği araştırılmıştır.

Şekil 48'te K10-M1 monolitinin Taze ve 900°C'de yaşlandırılmış testleri sunulmuştur.

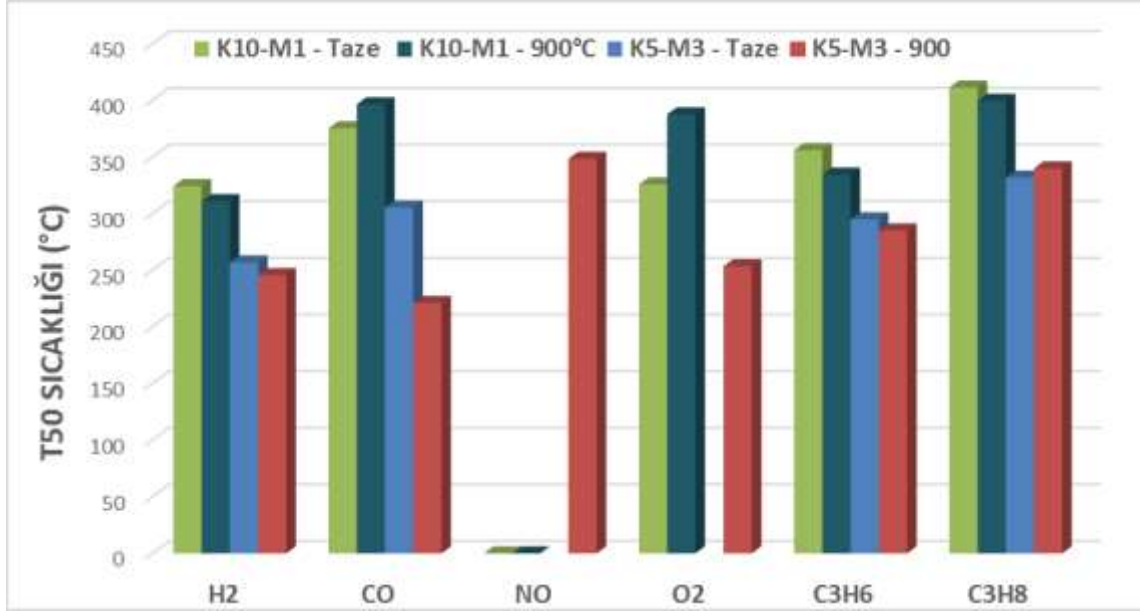
Tablo 28. K10-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

K10-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	324	427	100	311	568	94
CO	375	553	91	396	590	98
NO	-	442	100	-	545	89
O ₂	326	591	100	388	568	58
C ₃ H ₆	356	577	99	334	518	99
C ₃ H ₈	411	561	100	400	583	100



Şekil 48. K10-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

Beklenilenin aksine bu kadar düşük metal yüklemesinde bile aktivite görülmüştür, fakat T50 değerleri oldukça yüksektir.



Şekil 49. K10-M1 ve K5-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

K10 katalizörünün K5 ile karşılaştırılmasından da anlaşılacağı gibi metal yüklemesinin çok düşük bir seviyeye çekilmesi ile aktivite tüm bileşenlerin dönüşümlerinde oldukça gerilemiş ve bu durumdan en çok CO dönüşümü etkilenmiştir. Her ne kadar aktivite görülsün bile bu denli düşük metal yüklemesi ile katalizör hazırlamak doğru olmayacaktır.

4.2.1.12. K11 Katalizörü – (% 0.10 Rh) / CZO + AO

Son olarak K11 katalizörü ile K10 katalizöründe olduğu gibi metal yüklemesi kütlece % 0.1 olacak şekilde Rh metali kullanılmıştır.

Tablo 29. K11-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri

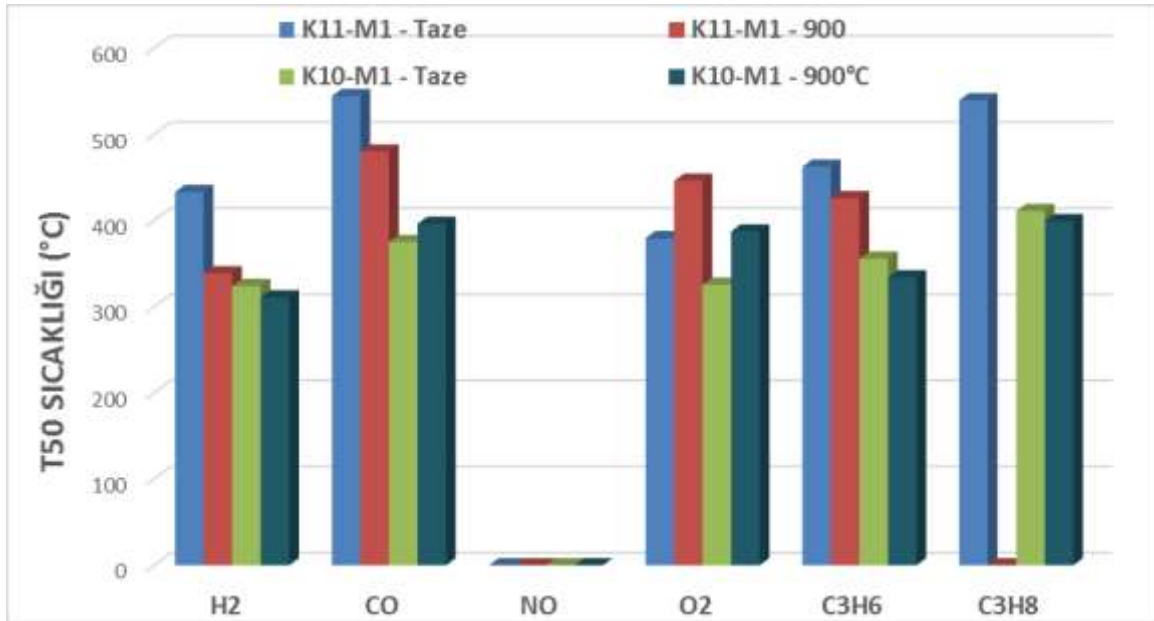
K11-M1	Taze			900°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	433	583	97	339	586	95
CO	544	575	66	480	586	86
NO	-	519	100	-	367	100
O ₂	379	589	100	446	563	59
C ₃ H ₆	462	566	100	426	571	98
C ₃ H ₈	539	597	68	-	562	62

Şekil 50'de. K11-M1 monolitinin Taze ve 900°C'de yaşlandırılmış testleri sunulmuştur.



Şekil 50. K11-M1 katalizörü T50 değerlerinin termal yaşlandırma etkisi ile değişimi

K11 katalizöründe de K10 katalizöründe olduğu gibi aktivite gözlenmiş, fakat T50 değerleri oldukça yüksek çıkmıştır. İki katalizörün karşılaştırması Şekil 51’de verilmiştir.



Şekil 51. K11-M1 ve K10-M1 katalizörlerinin termal yaşlandırma etkisi altında karşılaştırılması

Karşılaştırmadan da görüleceği gibi düşük metal yüklemesinde Pd içeren K10 katalizörünün performansı Rh içeren K11 katalizörünün performansından daha iyidir. Başka bir deyişle, Rh tek başına kullanıldığında aktivitesi çok iyi olmamakla birlikte, önceki katalizörlerden de incelenebileceği gibi Pd ile birlikte katalizör kompozisyonuna dahil edildiğinde iyileştirici etkiye sahip olmaktadır.

4.2.2. SO₂ Etkisi

SO₂'nin katalizör yüzeyinde soy metallere adsorplanarak çeşitli sülfidler ve sülfatlar oluşturduğu, ve CO gibi moleküllerin buraya adsorplanarak reaksiyona girmelerini kısıtladığı bilinmektedir. Yakıt içerisindeki düşük bir miktar sülfür bile bu deaktivasyon etkisine yol açabildiği için benzin saflaştırma işlemi günümüzde oldukça önem kazanmıştır. Yakın bir gelecekte yakıtlardaki sülfür miktarı çok daha düşük seviyelere çekileceğinden, katalizörlerimizin SO₂'siz aktivite test performansları da incelenmiştir.

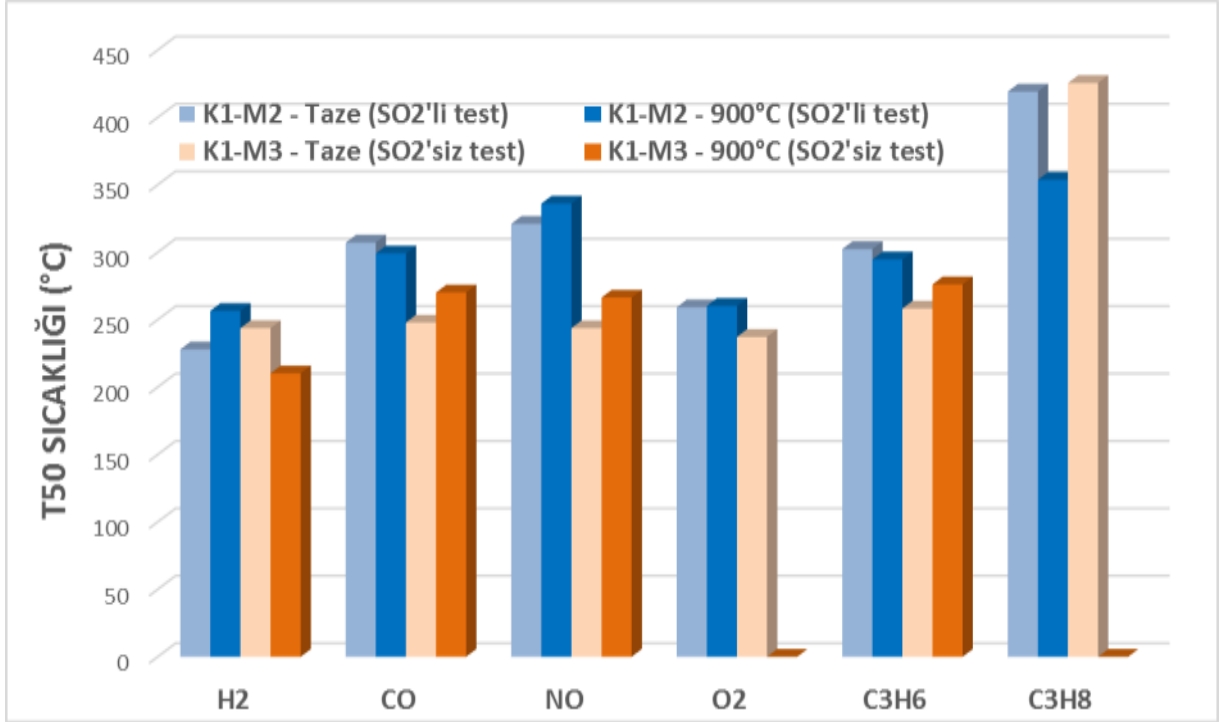
Bu başlık altında, bu dönem sentezlenen K1, K3, K4, K5 ve TIC katalizörlerinin SO₂'siz ortamda performansları sunulacaktır.

4.2.2.1. K1 Katalizörü - (% 0.65 Pd + % 0.1 Rh) / CZO + AO

Katalizör performansının SO₂'den etkilenip etkilenmediğini anlayabilmek için aynı katalizör setinden olan K1-M3 monoliti aynı termal yaşlandırma işlemlerine maruz bırakılmış, fakat bu kez aktivite testleri için simüle egsoz gaz karışımından SO₂ çıkarılarak yerine saf N₂ hattı bağlanmıştır.

Tablo 30. K1-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO₂'siz test)

K1-M3	Taze			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	244	483	100	210	548	97
CO	248	593	100	270	593	99
NO	244	579	100	266	597	99
O ₂	237	597	100	-	525	100
C ₃ H ₆	258	436	100	276	511	100
C ₃ H ₈	426	597	100	-	573	100



Şekil 52. K1-M2 ve K1-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması

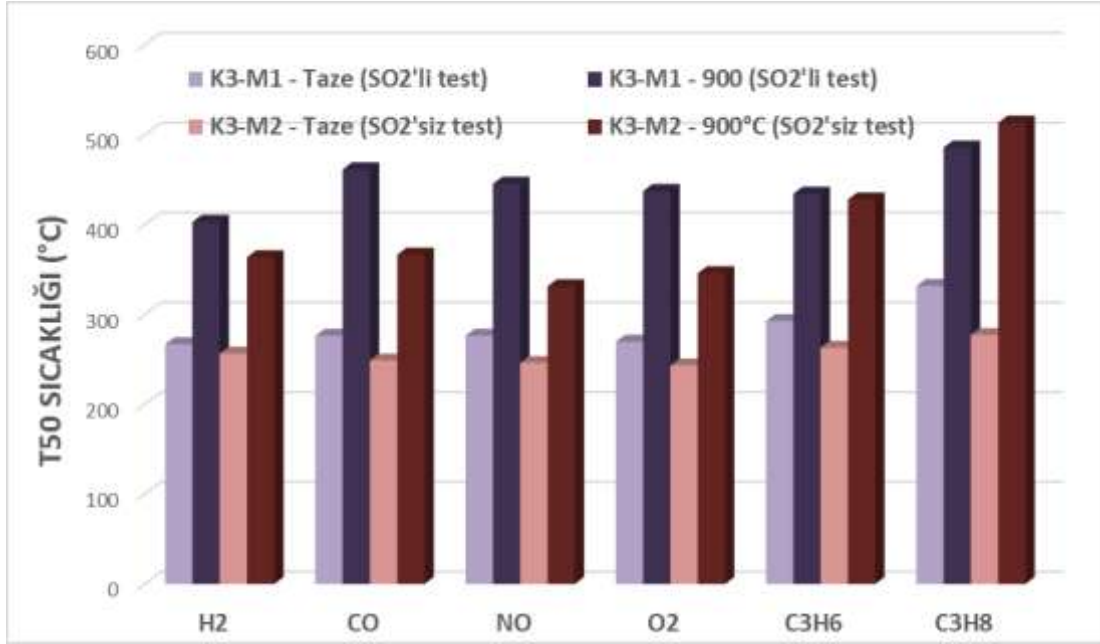
K1 katalizörleri için tahmin edildiği gibi, aynı seriden K1-M2 ve K1-M3 katalizörleri karşılaştırıldığında SO₂'siz gaz kompozisyonu ile gerçekleştirilen aktivite test sonuçları SO₂'li aktivite test sonuçlarından daha iyidir. Ayrıca SO₂'nin varlığı bu iki katalizörün termal yaşlandırmaya karşı bazı türler için birbirlerinden farklı davranışlar göstermesine yol açmıştır. Örneğin; termal yaşlandırma sonrası CO ve C₃H₆ dönüşümleri için K1-M2 katalizörünün aktivitesi iyileşirken, K1-M3 katalizöründe aynı etki gözlemlenmemiştir. Bunun yanında, NO dönüşümü için termal yaşlandırmaya karşı iki katalizörün sergilediği profil aynıdır.

4.2.2.2. K3 Katalizörü - (% 0.65 Pt + % 0.1 Rh) / CZO + AO

Bir önceki bölümde SO₂'li aktivite testleri gerçekleştirilen K3 katalizörünün SO₂'siz gaz karışımı ile yapılan testleri aşağıda sunulmuştur.

Tablo 31. K3-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO₂'siz test)

K3-M2	Taze			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	257	420	100	364	595	99
CO	249	596	100	367	584	96
NO	246	366	100	332	591	100
O ₂	243	565	99	346	577	100
C ₃ H ₆	263	352	99	428	577	100
C ₃ H ₈	277	581	88	514	597	69



Şekil 53. K3-M1 ve K1-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması

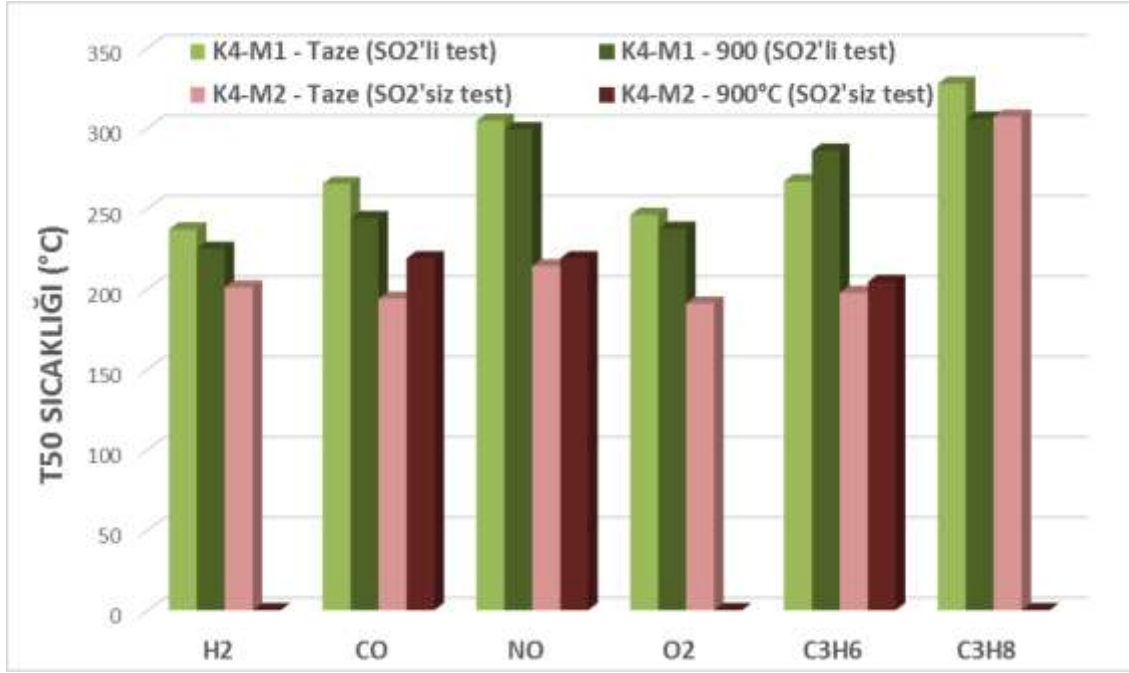
Görüldüğü gibi her iki katalizörün de taze testleri iyi aktivite sonuçları verirken, termal yaşlandırma sonrası bu performans kaybolmuştur. K3-M2 katalizörü, aktivite testleri SO₂'siz gerçekleştirildiğinden dolayı nispeten K3-M1'den daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat SO₂ etkisi, termal yaşlandırmanın her iki katalizör üzerinde de yarattığı olumsuz etkinin yanında pek belirgin değildir. Sonuç olarak K3 katalizörleri başarılı bulunmamıştır.

4.2.2.3. K4 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Rh / CZO) + AO

Bir önceki bölümde K4-M1 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında, SO₂ varlığında gerçekleştirilen aktivite testleri sunulmuştur. Aynı katalizör setinden olan K4-M2 monoliti aynı termal yaşlandırma işlemlerine maruz bırakılmış, fakat bu kez aktivite testleri SO₂ olmadan gerçekleştirilmiştir.

Tablo 32. K4-M2 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO₂'siz test)

K4-M2	Taze			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	201	477	98	-	358	100
CO	194	597	100	219	597	96
NO	214	528	100	219	460	100
O ₂	191	544	98	-	584	100
C ₃ H ₆	197	489	100	204	595	98
C ₃ H ₈	307	507	94	-	528	100



Şekil 54. K4-M1 ve K4-M2 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması

K4 katalizörünün SO₂ olmadan gerçekleştirilen aktivite test sonuçları da diğer katalizörlerde olduğu gibi daha iyi performans göstermiştir. Ayrıca K1 katalizörlerinde olduğu gibi K4-M1 ve K4-M2 katalizörlerinin de termal yaşlandırmaya karşı gösterdikleri aktivite davranışları birbirlerinden farklıdır. Bu durum SO₂'nin aktivite profilleri üzerinde değişken bir etki yarattığını göstermektedir.

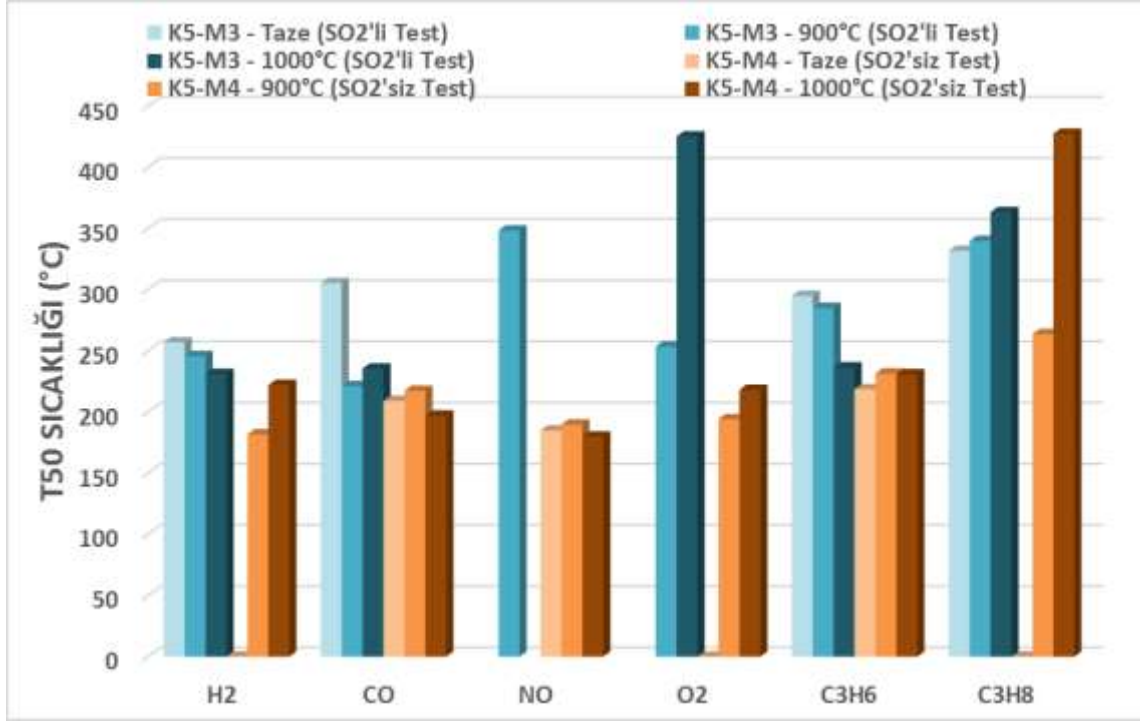
4.2.2.4. K5 Katalizörü - (% 0.65 Pd / CZO) + (% 0.1 Pd / CZO) + AO

K5-M4 monoliti aynı termal yaşlandırma işlemlerine maruz bırakılmış, fakat bu kez aktivite testleri için simüle egsoz gaz karışımından SO₂ çıkarılarak yerine saf N₂ hattı bağlanmıştır.

Tablo 33. K5-M4 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO₂'siz test)

K5-M4	Taze			900°C'de yaşlandırılmış			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	-	511	97	182	453	99	222	417	100
CO	209	597	99	217	598	96	197	588	95
NO	185	544	100	190	458	100	180	557	100
O ₂	-	284	96	194	596	100	218	581	100
C ₃ H ₆	219	597	98	232	591	100	231	594	100
C ₃ H ₈	-	500	98	264	576	100	427	540	94

H₂, O₂ ve C₃H₈'in taze katalizör aktivite testinin dönüşümleri yüksek yüzdelerde kaldığı için T50 değerleri okunamamıştır. Termal yaşlandırmanın C₃H₆ dönüşümü üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığı gibi NO dönüşümü için de T50 sıcaklıkları neredeyse aynı değerlerde seyretmiştir. Ayrıca 1000°C'de yaşlandırılmış katalizörün O₂ dönüşümünün SO₂ varlığında gerçekleştirilen testteki kadar kötü etkilenmediği görülmüştür.



Şekil 55. K5-M3 ve K5-M4 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması

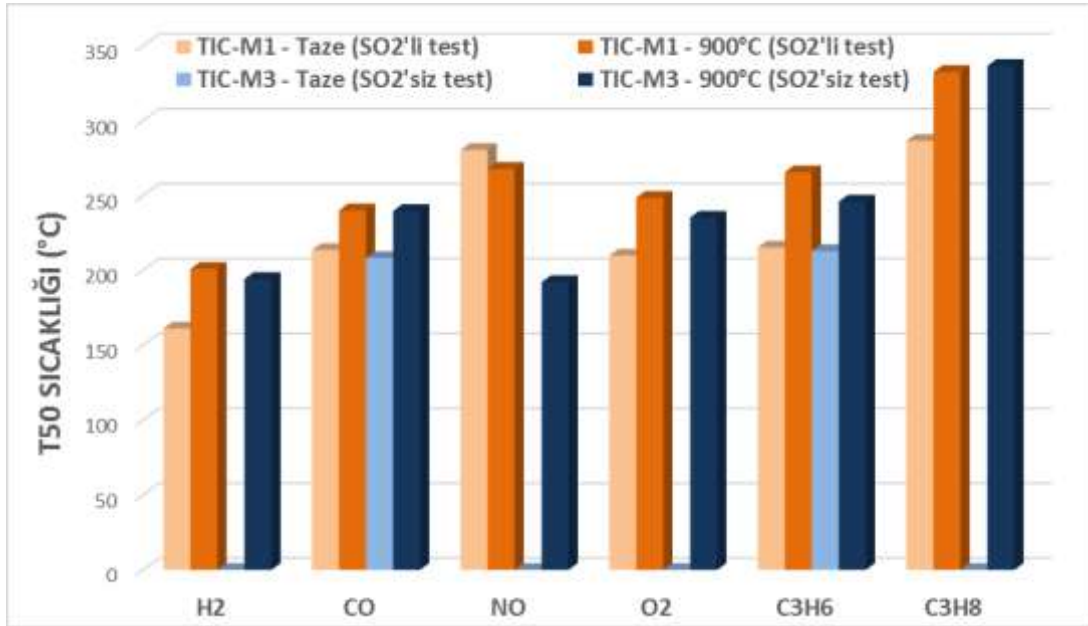
Taze katalizörlerin SO₂'siz gaz karışımı ile gerçekleştirilen aktivite test sonuçları beklendiği gibi SO₂ ile gerçekleştirilen testlerden daha iyi sonuçlar vermiştir. Fakat, en çok göze çarpan şey 1000°C'de yaşlandırılmış katalizörler karşılaştırıldığında C₃H₈ dönüşümünün SO₂ varlığında iyileşmesidir. Ayrıca, C₃H₆ aktiviteleri de 1000°C'de yaşlandırılmış her iki katalizör için neredeyse aynıdır.

4.2.2.5. TIC – Ticari Katalizör

Sentezlemiş olduğumuz katalizörler karşılaştırmak üzere, SO₂'siz gaz karışımı ile testleri gerçekleştirilen ticari katalizörün aktivite sonuçları Tablo 34'te sunulmuştur.

Tablo 34. TIC-M3 katalizörünün termal yaşlandırma etkisi altında katalitik aktivite verileri (SO₂'siz test)

TIC-M3	Taze			1000°C'de yaşlandırılmış		
	T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)		T50(°C)	Tmax(°C), Dön.(%)	
H ₂	-	207	100	194	409	99
CO	208	556	100	240	584	97
NO	-	596	98	192	450	98
O ₂	-	426	100	235	536	100
C ₃ H ₆	213	587	100	246	568	100
C ₃ H ₈	-	564	97	337	584	97



Şekil 56. TIC-M1 ve TIC-M3 katalizörlerinin termal yaşlandırma test sonuçlarının karşılaştırılması

Görüldüğü gibi ticari katalizörün SO₂ etkisine karşı performansı oldukça iyi durumdadır. TIC-M1 ve TIC-M3 monolitlerinin aktivite sonuçları neredeyse tüm türlerin dönüşümü için birbirine çok yakın değerlerdedir ve termal yaşlandırmadan aynı ölçüde etkilenmişlerdir. SO₂'ye karşı bu dayanıklılık katalizör kompozisyonuna eklenen bir takım katkı maddeleri ile sağlanmış olabilir. Fakat, katkı maddelerinin ticari katalizörleri bu sefer de termal yaşlandırmaya karşı dayanıksız hale getirdiği düşünülmektedir.

4.2.3. Katalizör Karakterizasyonları

Ticari katalizör ve sentezlenen katalizörlerin metal içerik tayinleri 'Perkin Elmer DRC II' model ICP-MS cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiş ve sonuçları Tablo 36'da verilmiştir. Hesaplamalar yapılırken sentez sonrası katalizör yapısında yer alan tüm maddeler (alumina ve pseudoboehmite dahil) toplam kütleyle dahil edilmiş ve metal yüzdeleri bu değere göre oranlanmıştır. Katalizör kompozisyonları açıklanırken belirtilen oranlar, metalin sadece destek maddesi (CZO veya CeO₂) içerisindeki nominal yüzdesini belirtmektedir. Bu nedenle ICP sonuçlarındaki yüzdelerle karıştırılmamalıdır.

Tablo 35. ICP – MS sonuçları ve sentezlenen değerlerle karşılaştırılması

			% Rh içeriği	% Pd içeriği	% Pt içeriği
Toz Katalizör	K1	Hazırlanan	0.0237	0.154	-
		ICP Sonucu	0.0132	0.146	-
	K2	Hazırlanan	0.0364	0.212	
		ICP Sonucu	0.0355	0.231	
	K3	Hazırlanan	0.0237	-	0.154
		ICP Sonucu	0.0182	-	0.143
	K4	Hazırlanan	0.0238	0.154	-
		ICP Sonucu	0.0187	0.157	-
	K5	Hazırlanan	-	0.193	-
		ICP Sonucu	-	0.168	-
	K6	Hazırlanan	-	0.556	-
ICP Sonucu		-	0.593	-	
K7	Hazırlanan	-	0.234	-	
	ICP Sonucu	-	0.248	-	
K8	Hazırlanan	-	0.083	-	
	ICP Sonucu	-	0.076	-	
K9	Hazırlanan	0.0237	0.059	-	
	ICP Sonucu	0.0198	0.043	-	
K10	Hazırlanan		0.048	-	
	ICP Sonucu		0.028	-	
K11	Hazırlanan	0.0478	-	-	
	ICP Sonucu	0.0297	-	-	
Taze Monolit	K1	Hazırlanan	0.0237	0.154	-
		ICP Sonucu	0.0240	0.142	-
	K4	Hazırlanan	0.0238	0.154	-
		ICP Sonucu	0.0197	0.149	-
	K5	Hazırlanan	-	0.193	-
ICP Sonucu		-	0.206	-	
Ticari Monolit	COM	ICP Sonucu	0.0388	0.140	-

Sentezlemiş olduğumuz katalizörlerin metal yüklemelerinin ICP-MS sonuçlarıyla oldukça tutarlı olduğu ve sentezlenirken ciddi metal kayıpları yaşanmadığı görülmektedir. Bazı monolitlerin analiz sonuçlarının hesaplanan değerlerden düşük çıkmasının nedeni;

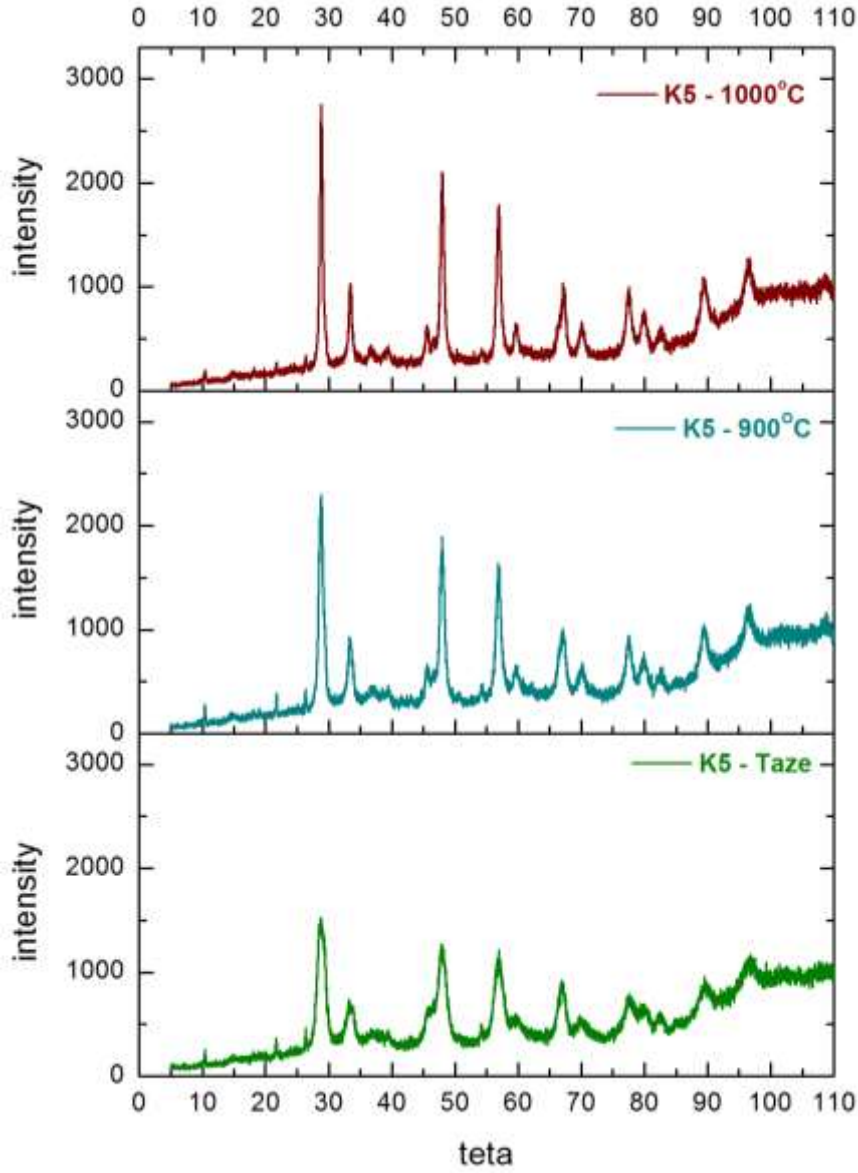


monolitlerin üzerine kaplanmış olan katalizörleri toplayabilmek için kazıma işlemi yapılması ve bu esnada kordierit maddesinin de toplanan toza karışması olabilir. Bu nedenle ICP analizi için toz örneklerin sonuçlarını ele almak daha sağlıklı olacaktır.

Ticari katalizörlerin aktivite sonuçlarının K3 katalizörüne benzer bir profil göstermesi ticari katalizör kompozisyonunda Platin olabileceğini düşündürmüştü, fakat beklenenin aksine ticari katalizörün yapısında Platin metali bulunmamış ve Rodyum metaline ağırlık verildiği görülmüştür. Ayrıca ticari katalizörün içeriğinde başka katkı maddeleri bulunuyor olabileceği düşünülmektedir. Taze testleri oldukça iyi olan ticari katalizörün termal yaşlandırma sonrası aktivite kaybı yaşaması, bu katkı maddelerinin katalizör yapısında değişikliğe uğramasından kaynaklanıyor olabilir.

X-ray difraksiyon karakterizasyonları hem sentezlemiş olduğumuz katalizörlerin beklenen yapıda olup olmadığını kontrol etmek için, hem de termal yaşlandırmanın katalizörün içerdiği fazlardaki değişimleri gözlemleyebilmek amacı ile gerçekleştirilmiştir. Taze ve yaşlandırılmış monolitlerden katalizör kazınarak toplanmış ve tozun kristal yapısı 40 kV ve 36 mA Cu radyasyonu kullanılarak 2 derece/dakika tarama hızıyla analiz edilmiştir.

K5 katalizörünün taze ve yaşlandırılmış durumda çekilen XRD difraktogramları Şekil 57'de verilmiştir. Ayrıca X-ray cihazının sahip olduğu kalitatif analiz programı kullanılarak gözlemlenen piklerin muhtemel eşleşmeleri de listelenmiştir.



Şekil 57. Taze ve yaşlandırılmış K5 katalizörü XRD difraktogramları

Tablo 36. Taze K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	9	351
★2	75-0921	\$GG-(Al_2O_3)_{1.333}\$		C □	5	4	317
3	87-0641	Pd	Palladium (H-loaded), syn	C □	5	4	251
4	38-0903	\$GD-O_2\$	Oxygen	I □	4	3	213
5	04-0880	\$GX-Al_2O_3\$	Aluminum Oxide	□	6	4	122
6	38-1439	Zr _{0.4} Ce _{0.6} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	* □	10	5	116
7	89-8436	Ce O ₂		C □	9	3	112
★8	87-0643	Pd	Palladium, syn	C □	5	2	105
9	43-1002	Ce O ₂	Cerianite-(Ce), syn	C □	10	4	92
10	34-0394	Ce O ₂	Cerianite-(Ce), syn	* □	10	4	88

Tablo 37. 900°C’de yaşlandırılmış K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	10	829
2	08-0221	Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Cerium Zirconium Oxide	□	22	15	678
★3	75-0921	\$GG-(Al ₂ O ₃)1.333		C □	5	3	315
4	81-1186	Ce Al O ₃		C □	23	14	286
5	81-1185	Ce Al O ₃		C □	23	14	286
★6	87-0641	Pd	Palladium (H-loaded), syn	C □	5	4	282
7	28-0260	Ce Al O ₃	Cerium Aluminum Oxide	I □	10	5	276
8	48-0051	Ce Al O ₃	Aluminum Cerium Oxide	* □	26	11	235
9	38-1439	Zr _{0.4} Ce _{0.6} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	* □	10	2	149
10	04-0880	\$GX-Al ₂ O ₃	Aluminum Oxide	□	6	4	135

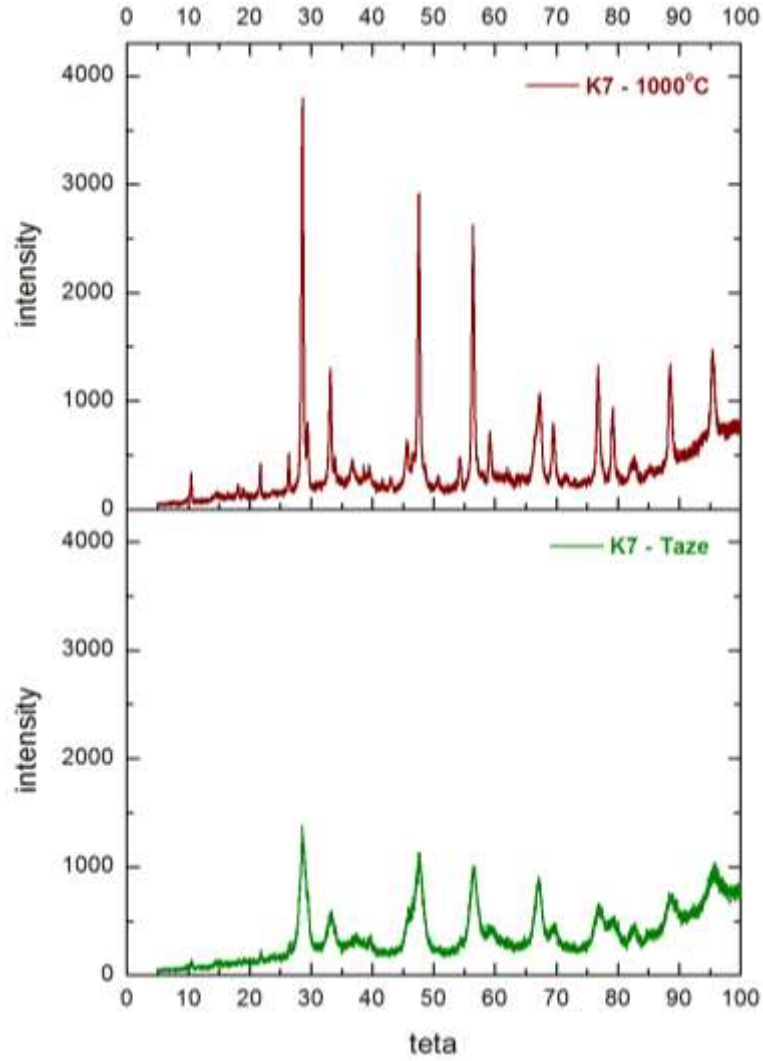
Tablo 38. 1000°C’de yaşlandırılmış K5 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	10	838
2	08-0221	Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Cerium Zirconium Oxide	□	22	13	589
3	81-1186	Ce Al O ₃		C □	23	14	183
4	81-1185	Ce Al O ₃		C □	23	14	183
5	48-0051	Ce Al O ₃	Aluminum Cerium Oxide	* □	26	17	164
6	38-1439	Zr _{0.4} Ce _{0.6} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	* □	10	3	155
★7	75-0921	\$GG-(Al ₂ O ₃)1.333		C □	5	3	144
★8	87-0641	Pd	Palladium (H-loaded), syn	C □	5	3	137
9	28-0260	Ce Al O ₃	Cerium Aluminum Oxide	I □	10	5	129
10	04-0880	\$GX-Al ₂ O ₃	Aluminum Oxide	□	6	3	82

Termal yaşlandırmanın etkisiyle piklerin giderek keskinleştiği gözlenmektedir. Bu durum partikül boyutunun büyüdüğünün bir göstergesidir. Programın pikler üzerinde gerçekleştirdiği tarama/eşleştirme işlemi sonucu listelenen dökümden, üç örnekte de asıl fazın Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ olduğu görülmüştür. Böylelikle sentezlemiş olduğumuz destek malzemesi doğrulanmıştır. Seryum - zirkonyum oksit yapısının yanı sıra Al₂O₃ ve Pd göze çarpan diğer önemli fazlardır. Gamma-alumina monolitinin kısıtlı olan yüzey alanı artırmak ve metallerin yüzeyde daha iyi dağılımlarını sağlamak amacıyla sentezin en son aşamasında katalizör yapısına eklenmektedir ve bu nedenle difraktogramda gözlemlenmesi normaldir.

Paladyum metalinin difraktogramda yer alması ise metal partiküllerinin 30Å’den daha büyük olduğunun, yani yapıda aglomerasyonlarının yer aldığı göstergesidir. Metal aglomerasyonunun aktivite kaybına yol açması beklenmesine rağmen, K5 katalizörlerinin test sonuçları incelendiğinde kötü sayılabilecek aktivite değerleriyle karşılaşılmasıdır. Bu durum, katalitik aktivitenin metal partikül boyutundan bağımsız olabileceğini düşündürmüştür. Bunlara ek olarak, taze katalizörün kırınım deseninde bulunmayan fakat yaşlandırılmış katalizörlerindeki bulunan CeAlO₃ bileşiği göze çarpmaktadır. Alumina’nın termal yaşlandırma etkisiyle Seryum ile etkileşerek bu bileşiği oluşturduğu düşünülmektedir.

K7 katalizörünün taze ve yaşlandırılmış durumda çekilen XRD difraktogramları ile gözlemlenen piklerin muhtemel eşleşme dökümü aşağıda sunulmuştur.



Şekil 58. Taze ve yaşlandırılmış K7 katalizörü XRD difraktogramları

Tablo 39. Taze K7 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

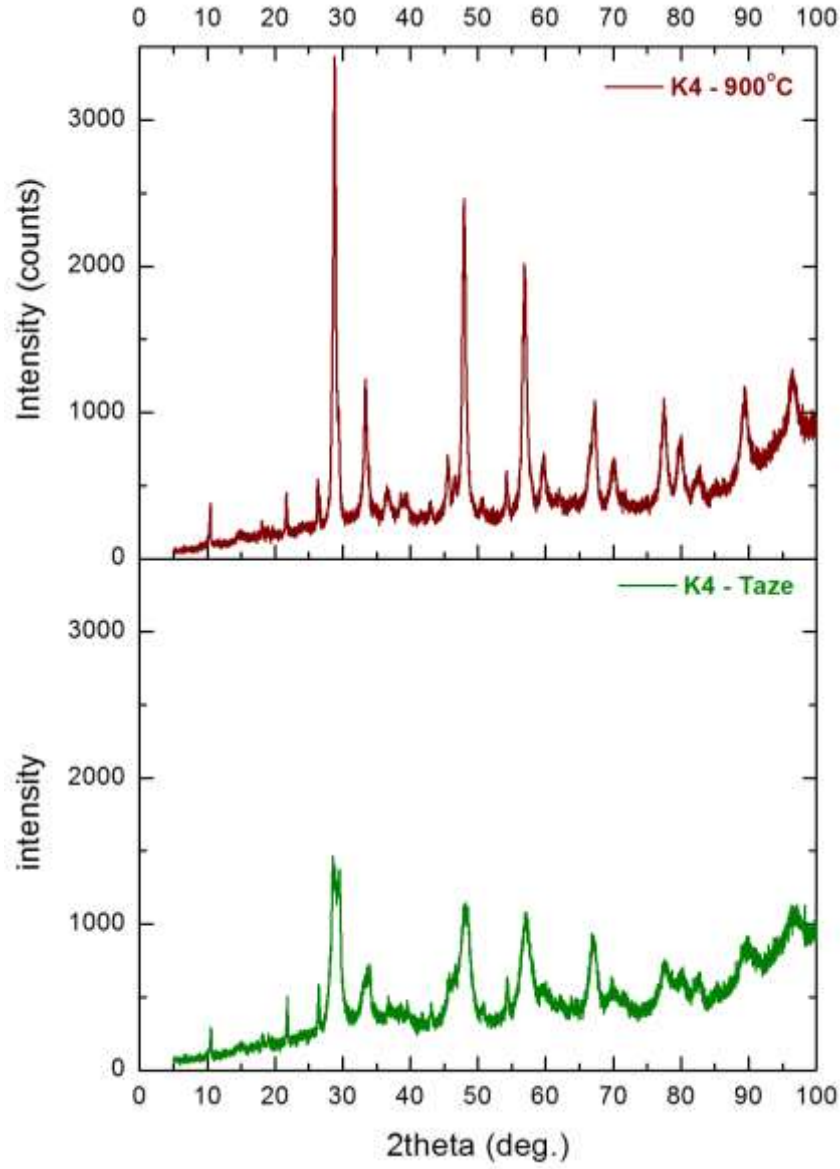
No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	89-8436	Ce O2		C □	9	9	812
★2	81-0792	Ce O2		C □	9	9	796
★3	43-1002	Ce O2	Cerianite-(Ce), syn	C □	10	10	736
★4	34-0394	Ce O2	Cerianite-(Ce), syn	* □	10	10	719
5	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	6	329
6	38-0762	SGA-Ce	Cerium	□	2	2	238
7	49-1316	Al Zr ₃	Aluminum Zirconium	I □	5	2	237
8	08-0221	Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Cerium Zirconium Oxide	□	22	8	226
9	89-8435	Ce ₁₁ O ₂₀		C □	198	62	211
10	75-0921	SGG-(Al ₂ O ₃)1.333		C □	5	3	127

Tablo 40. 1000°C’de yaşlandırılmış K7 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	89-8436	Ce O ₂		C □	9	9	958
★2	43-1002	Ce O ₂	Cerianite-(Ce), syn	C □	10	10	914
★3	81-0792	Ce O ₂		C □	9	9	903
★4	34-0394	Ce O ₂	Cerianite-(Ce), syn	* □	10	10	894
5	38-0902	\$GB-O ₂	Oxygen	I □	4	3	4
6	76-2408	Ce		C □	6	4	3
7	49-1415	Ce O ₂ -x	Cerium Oxide	□	5	1	2
8	33-0334	Ce O	Cerium Oxide	* □	5	1	1
9	89-0943	\$GB-Pd D0.66		C □	5	2	0
10	89-4897	Pd	Palladium. svn	C □	5	1	0

Kırınım deseninde yer alan piklerin muhtemel eşleşmelerine bakıldığında, yapının ana fazının CeO₂ olduğu görülmekte, onun dışında önemli bir bileşik bulunmamaktadır. Metal fazı görülmemesi de katalizör yapısında iyi bir dağılım sağlandığını ortaya koymaktadır. Bunun yanı sıra, difraktogramlardan görüldüğü üzere taze katalizörün piklerinin termal yaşlandırmanın ardından oldukça keskinleşmesi partikül boyutlarında aşırı bir artış olduğuna işaret etmektedir. K5 katalizöründe de benzer bir durum gözlenmiş, fakat bu ölçüde bir artış söz konusu olmamıştır. Bu durum zirkonyum’un seryum oksit ile birlikte kullanıldığında yapıyı güçlendirdiği ve stabilize edici bir etkisinin olduğunu doğrulamaktadır. K5 ve K7 katalizörlerinin aktivite sonuçları karşılaştırıldığında da bu konuyla paralel olduğu görülecektir.

K4 katalizörünün taze ve yaşlandırılmış durumda çekilen XRD difraktogramları ile gözlemlenen piklerin muhtemel eşleşme dökümü aşağıda sunulmuştur.



Şekil 59. Taze ve yaşlandırılmış K4 katalizörünün XRD difraktogramları

Tablo 41. Taze K4 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

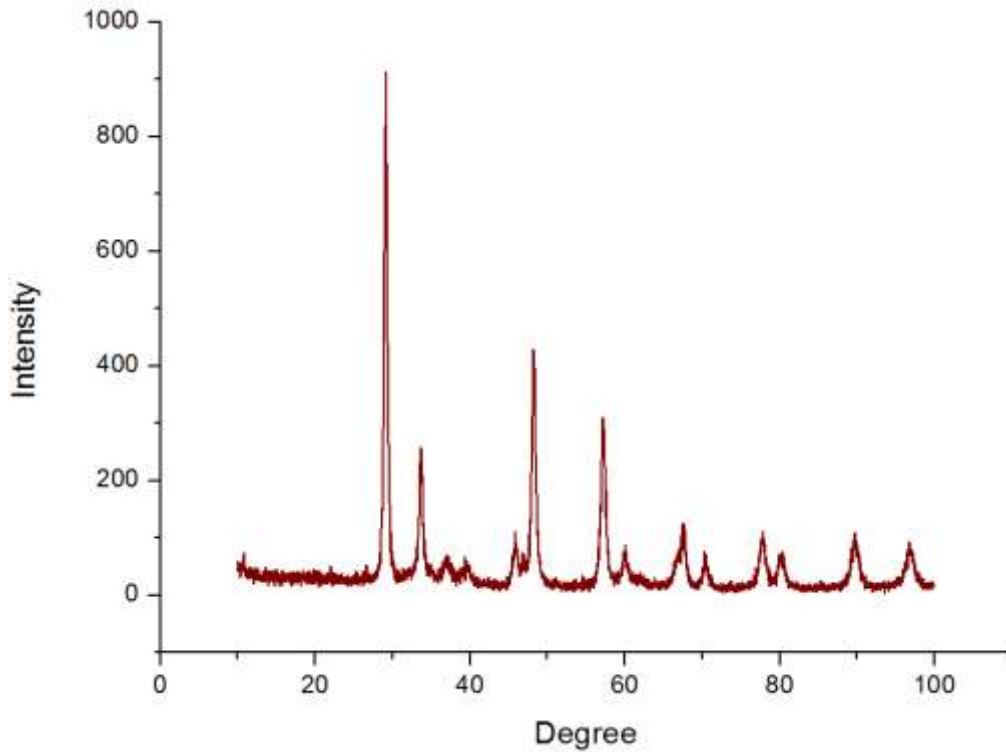
No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
1	38-0902	\$GB-O2	Oxygen	I □	4	3	326
★2	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	9	122
3	38-0762	\$GA-Ce	Cerium	□	2	1	122
4	13-0373	\$GX-Al ₂ O ₃	Aluminum Oxide	□	6	4	98
5	89-8435	Ce ₁₁ O ₂₀		C □	198	65	76
6	08-0221	Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Cerium Zirconium Oxide	□	22	14	74
7	38-0903	\$GD-O2	Oxygen	I □	4	3	63
8	89-2125	\$GA'-Ce		C □	6	4	62
9	76-2408	Ce		C □	6	4	58
10	89-8434	Ce O _{1.66}		C □	9	4	41

Tablo 42. 900°C'de yaşlandırılmış K4 katalizörüne ait X-ray kırınım piklerinin muhtemel eşleşmeleri

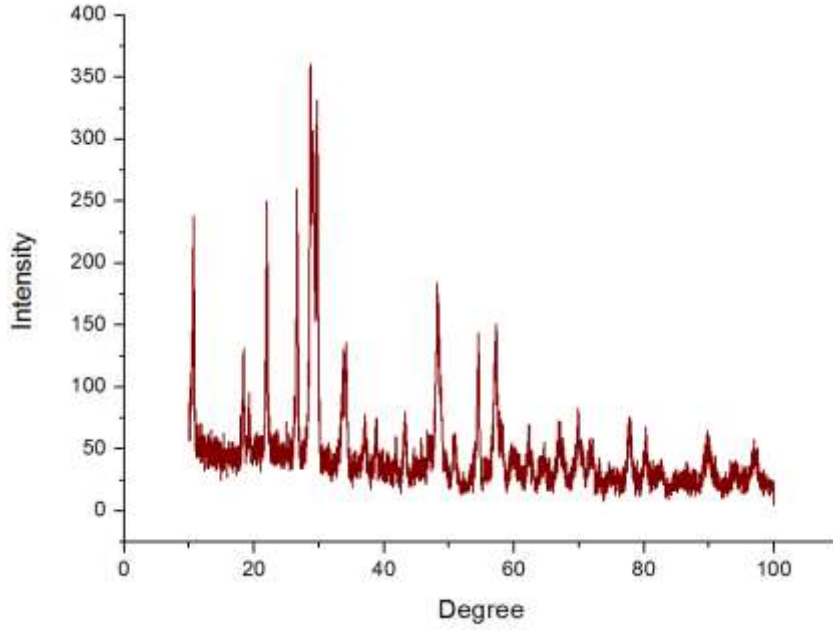
No.	Card No.	Chemical formula	Mineral name	Q E	S. Peak	Match Peak	Rel. R.F.
★1	28-0271	Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	I □	10	10	687
2	38-0902	ŞGB-O ₂	Oxygen	I □	4	3	542
3	08-0221	Ce ₂ Zr ₂ O ₇	Cerium Zirconium Oxide	□	22	15	151
4	38-1439	Zr _{0.4} Ce _{0.6} O ₂	Cerium Zirconium Oxide	* □	10	3	135
5	81-1186	Ce Al O ₃		C □	23	12	97
6	81-1185	Ce Al O ₃		C □	23	12	97
7	48-0051	Ce Al O ₃	Aluminum Cerium Oxide	* □	26	10	73
8	38-0762	ŞGA-Ce	Cerium	□	2	1	66
9	51-1149	Zr O	Zirconium Oxide	* □	8	5	66
10	28-0260	Ce Al O ₃	Cerium Aluminum Oxide	I □	10	4	65

Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ bileşiğinin eşleşme sonucu ana faz olarak listelenmesi, K4 katalizörünün de başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlamaktadır. Listelenen diğer önemli türler Al₂O₃ ve Ce iken, termal yaşlandırma sonrası K5 katalizöründe olduğu gibi burada da CeAlO₃ bileşiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, piklerdeki keskinleşme diğer katalizörlere benzer şekilde partikül boyutlarında artış olduğunu ortaya koymaktadır. Herhangi bir metal fazının görülmeysi, katalizör yapısındaki dağılımının iyi bir şekilde gerçekleştiğini ve metal partikül/küme boyutlarının 30Å'dan küçük olduğuna işaret etmektedir.

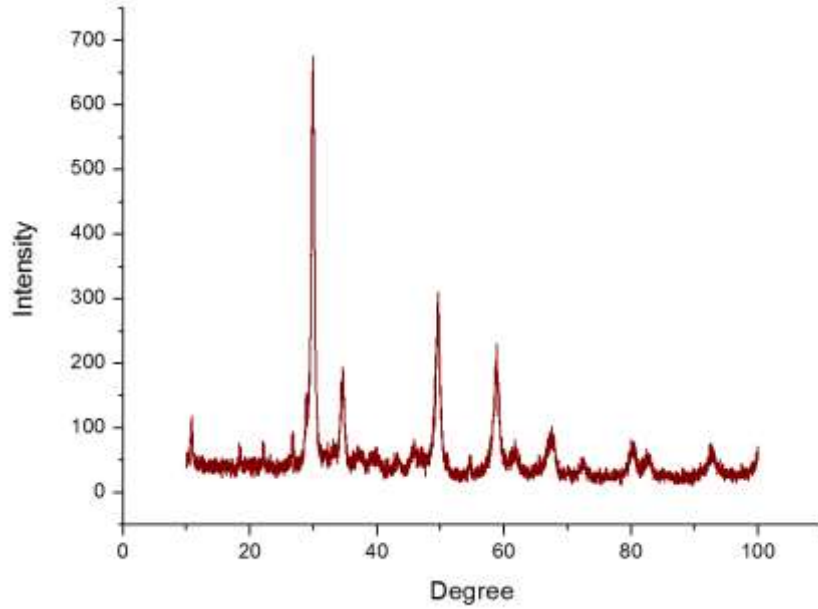
Diğer katalizörlerin XRD karakterizasyonları daha önce başka bir cihazla gerçekleştirilmiştir ve sadece kırınım desenleri bulunmaktadır. Bu nedenle kalitatif analiz yapılamayacaktır.



Şekil 60. 1000°C'de yaşlandırılmış K1 katalizörünün XRD difraktogramı



Şekil 61. 1000°C'de yaşlandırılmış K3 katalizörünün XRD difraktogramı



Şekil 62. 1000°C'de yaşlandırılmış TIC katalizörünün XRD difraktogramı

Katalizörlerin partikül boyutları XRD kırınım desenlerinden yararlanılarak Scherrer Denklemi ile hesaplanmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi için tüm örneklerde CZO/CeO₂'nin piki esas alınarak hesaplama yapılmıştır.

Tablo 43. Taze ve yaşlandırılmış katalizör numunelerinin partikül boyutları

Katalizör	Partikül Boyutu (nm)
K1 1000°C'de yaşlandırılmış	19.09
K3 1000°C'de yaşlandırılmış	102.8
K4 Taze	3.96
K4 900°C'de yaşlandırılmış	92.93
K5Taze	10.29
K5 900°C'de yaşlandırılmış	18.72
K5 1000°C'de yaşlandırılmış	36.34
K7 Taze	5.25
K7 1000°C'de yaşlandırılmış	132.8
TIC 1000°C'de yaşlandırılmış	12.85

Yapılan hesaplar sonucu tüm katalizörlerin termal yaşlandırma sonrası partikül büyüklüklerinde artış olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Bu artış en çok K3 ve K7 katalizörlerinde göze çarpmaktadır. K3 katalizörünün termal yaşlandırma sonrası büyük bir aktivite kaybı yaşaması, partikül boyutundaki bu artış ile açıklanabilir. Ayrıca, kırınım deseninde pek çok pik bulundurması yapısında çok sayıda değişik faz bulundurduğunu, dolayısı ile bu karmaşık yapının da aktivite kaybına yol açmış olabileceğini göstermiştir. K7 katalizörünün yaşlandırıldıktan sonra partikül boyutunun bu denli büyümesi ise yapısında zirkonyum bulunmadığından kaynaklanmıştır.



5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu projede, hem teorik ve hem de deneysel yöntemlerle üç yollu otomotiv katalizörlerinin egsoz gazı dönüşümleri üzerindeki katalitik performansları araştırılmıştır. Teorik çalışmalarda, hesaplamalı kuantum kimyası prensipleri Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (DFT) ile uygulanarak üç yollu katalizör yüzeyleri hazırlanmış ve bu yüzeyler üzerinde gerçekleşebilecek reaksiyonların enerjeliği ve geometrileri modellenmiştir. Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) yazılım paketi içinde yer alan yoğunluk fonksiyoneli teorisi (DFT), genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı (GGA) ile uygulanmıştır. Aktivasyon bariyerlerinin ve geçiş yapılarının ortaya çıkarılması için belirlenen reaksiyon basamakları arasında CI-NEB analizi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda, DFT hesaplamalarının sonuçları ve literatürde yer alan önceki çalışmalar göz önünde bulundurularak seçilen katalizörler sentezlenmiş, laboratuvar ölçekli monolitlere kaplanmış ve dinamik test sisteminde simüle egsoz gaz karışımı kullanılarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin performansları termal yaşlandırma etkisi ve SO₂'ye maruz kalma açısından iki ana başlıkta değerlendirilmiştir.

5.1. Teorik Çalışmalar

Çalışmanın ilk kısmında, metal kümesi adsorplanmış veya atomik olarak yerleştirilmiş CeO₂ ve Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyleri üzerinde CO oksidasyon ve NO redüksiyon mekanizmalarının enerjeliği incelenmiştir. Dört CO molekülünün iki O₂ molekülüyle oksidasyonunun Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen A1 mekanizması, ve Pd₄-CeO₂ yüzeyinde gerçekleştirilen C mekanizması ile yapılan hesaplar sonucu mümkün olduğu görülmüştür. A1 mekanizması CO₂ oluşumu için yüksek aktivasyon bariyerleri gerektirirken, C mekanizması bariyersiz bulunmuştur. A2 mekanizmasıyla, A1 mekanizmasında kullanılan bir O molekülü NO molekülüyle değiştirilmiş, böylece ürünlerde N₂ oluşumu da sağlanmıştır. A1 mekanizmasına benzer bir şekilde ilk CO₂ oluşumu için aktivasyon bariyeri gözlenmiştir ve desorbe olmuş N₂'nin salınımı hariç diğer basamaklar egzotermiktir. Sonuç olarak A1 ve A2 mekanizmalarının enerji profilleri birbirlerine oldukça yakındır. D mekanizması ile Rh₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyinde dört CO molekülünün iki O₂ molekülüyle oksidasyonu gerçekleştirilmiş ve bu mekanizma ile Rodyumun CO çevrimi yapabiliyor yapamayacağı incelenmiştir. Öncelikle Rh₄ kümesinin CZO üzerine adsorpsiyonunun Pd₄ kümesinin adsorpsiyonundan daha az enerji gerektirdiği görülmüştür. Yapılan CI-NEB analiziyle herhangi bir aktivasyon bariyerine rastlanmamıştır, fakat katalitik döngü sonunda rodyum kümesinin tetrahedral yapısını büyük ölçüde kaybettiği ve rejenarasyonun sağlanamadığı görülmüştür. Bu yüzeyin, Pd₄ kümesi adsorplanarak oluşturulan yüzeye kıyasla katalitik döngülerin tekrarlanabilirliğini sağlayamayacağı düşünülmüş, bu nedenle deneysel çalışmaları gerçekleştirilmemiştir. E mekanizması ile Pd atomunun Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yapısına



yerleştirildiği yüzey üzerinde CO oksidasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu kez bir metal kümesi bulunmadığı için CO adsorpsiyon ve oksidasyonu yüzey oksijeni kullanmıştır. İlk CO₂ desorpsiyonu ve oksijen boşluğu oluşumu esnasında aktivasyon bariyeri ile karşılaşmıştır. Daha sonra bir oksijen molekül gaz fazında gelerek kolay bir şekilde boşluğa adsorplanmış ve ikinci bir CO dönüşümü bu oksijen üzerinden gerçekleştirilmiştir. Böylelikle, Seryum oksit'in oksijen depolama özelliği (OSC) kanıtlanmıştır. Atomik Pd yerleştirmesine alternatif olarak Rh-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi hazırlanmış ve CO oksidasyonu F mekanizması ile incelenmiştir. CO molekülü, E mekanizmasındakinden daha düşük bir değerle, 20 kcal/mol'lük bir aktivasyon bariyeri ile desorplanmıştır. Fakat, oksijen molekül gaz fazından adsorplanırken ikinci tabakadaki bir Ce atomuna bağlanmış ve bu nedenle ikinci CO molekülü oksijenlerden birini koparamamıştır. Sonuç olarak yüzey rejenere olamadan mekanizma sonlanmıştır. Son olarak, Pd ve Mn metallerinin atomik olarak CeO₂ yapısına yerleştirilmesiyle hazırlanan yüzeyde CO oksidasyonu incelenmiştir.

Teorik çalışmalarda öne çıkan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- İki CO molekülünün iki oksijen molekülü ile oksidasyonu Pd₄ kümesi adsorplanmış Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ ve CeO₂ yüzeylerinde başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir ve yüzeyler rejenere olmuştur.
- CO molekülünün Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde NO ve O₂ ile reaksiyonu sonucunda CO₂ başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Bu durum, yalnızca Pd içeren katalizörlerin CO dönüşümünün yanı sıra, NO dönüşümü de yapabileceğini göstermiştir.
- Rh₄ kümesi adsorplanmış Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen CO oksidasyonu sonucunda Rh₄ kümesi tetrahedral yapısını kaybetmiş ve yüzey rejenere olamamıştır.
- Pd atomunun Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yapısına yerleştirildiği yüzey üzerinde gerçekleştirilen CO oksidasyonunda yüzey oksijeni kullanmış ve oksijen boşluğu oluşmuştur. Bu oksijen boşluğu daha sonra O₂ molekülü ile doldurulmuş ve Seryum oksit'in oksijen depolama özelliği kanıtlanmıştır.
- Rh atomunun Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ yapısına yerleştirildiği yüzey üzerinde gerçekleştirilen CO oksidasyonunda yüzey rejenere olamadan mekanizma sonlanmıştır.
- Katalizör yapısına Pd ile birlikte Mn geçiş metali eklendiğinde CO₂ desorpsiyonu için diğer tüm mekanizmalarda yüksek görünen bariyer oldukça düşük çıkmış ve bu durum Pd ile Mn metallerinin sinerjik bir etkiyle aktivite üzerinde iyileşme sağlayabileceğini düşündürmüştür. Bu sebeple, çalışmalarımızın devamı niteliğinde Mn içeren katalizör yüzeyleri hazırlanmış ve hesapları gerçekleştirilmektedir. Bu



yüzeylerin de başarılı sonuçlar vereceği öngörülerek deneysel çalışmalarının da yapılması planlanmaktadır.

5.2. Deneysel Çalışmalar

Deneysel çalışmalar için, farklı metal türleri ve yüklemeleri ile farklı destek malzemeleri kullanılarak 11 adet katalizör sentezlenmiştir. Sentezlemiş olduğumuz katalizörlerin metal içerikleri ICP-MS analiziyle, destek malzemesi ise XRD analizleriyle doğrulanmıştır. Termal yaşlandırma etkisini inceleyebilmek üzere önce taze olarak test edilen monolitik katalizörler, daha sonra 900°C ve 1000°C'lik sıcaklıklarda kuru hava ile yaşlandırılarak testler tekrarlanmıştır. Böylece uzun süreli kullanımın üç yollu katalizörün aktivitesini nasıl etkilediği gözlemlenmeye çalışılmıştır. SO₂ etkisi ise katalizörlerin SO₂ içeren ve içermeyen gaz karışımlarında testleri gerçekleştirilerek incelenmiştir. Katalizörlerin aktivite performansları karşılaştırılırken her gaz için T50 (Gazın %50'nin dönüştürülmüş olduğu sıcaklık) değeri ve yaşlandırıldıktan sonra bu değer ne kadar değiştiği değerlendirilmiştir.

Dinamik test sisteminde öncelikle ticari katalizörün testleri gerçekleştirilmiştir. Ticari katalizörün testlerinin tekrarlanabilirliğini gözlemlmek için gerçek boyutlu monolitten kesilen iki adet taze TIC monoliti aktivite testine tabi tutulmuştur ve iki örnek arasında bir miktar aktivite farkı gözlemlenmiştir. Bunun sebebinin büyük monolitin tamamen homojen bir şekilde kaplanmamış olmasından ve farklı bölgelerden kesilen monolitlerin farklı miktarda katalizör taşımasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunun dışında göze çarpan durum, ticari katalizörün yaşlandırma proseslerinden sonra hızla kötüleşen performansıdır. Ticari katalizörün SO₂'ye karşı direnci diğer katalizörlere göre nispeten daha iyi görünmektedir ve bunun sebebinin katalizöre eklenen bir takım katkı maddeleri olduğu düşünülmektedir. Fakat, katkı maddelerinin ticari katalizörleri bu sefer de termal yaşlandırmaya karşı dayanıksız hale getirdiği düşünülmektedir.

Ticari katalizörün testleri gerçekleştirildikten sonra sentezlemiş olduğumuz ilk katalizör olan K1 katalizörünün testleri gerçekleştirilmiştir. Pd ve Rh metalleri içeren ve birlikte impregnasyon yöntemi ile sentezlenen K1 katalizörünün tekrarlanabilirlik testlerinin sonuçları birbirine oldukça yakın çıkmıştır ve bu nedenle monolitlerin homojen bir biçimde kaplanabildiği söylenebilmektedir. Aktivite test sonuçları genel olarak ele alındığında ticari katalizörün özellikle NO ve CO çevrimlerinde daha düşük T50 değerlerine sahip olduğu görülürken, K1 katalizörünün ise termal yaşlandırma etkisine karşı çok daha stabil kalabildiği göze çarpmaktadır. K1 katalizörlerinin SO₂ etkisi altında performansları incelendiğinde, tahmin edildiği gibi, SO₂'siz gaz kompozisyonu ile gerçekleştirilen aktivite test sonuçları SO₂'li aktivite test sonuçlarından daha iyidir. Ayrıca SO₂'nin varlığı bu iki katalizörün termal



yaşlandırmaya karşı bazı türler için birbirlerinden farklı davranışlar göstermesine yol açmıştır. K2 katalizörü ile nominal metal yüklemesi K1 katalizörünün 1.5 katına çıkarılarak artırılan metal miktarının aglomerasyona yol açıp aktiviteyi kısıtlama durumu incelenmiştir. K2 katalizör kompozisyonundaki metal miktarlarının yüksek olması nedeniyle, taze katalizör beklendiği gibi tüm türlerin dönüşümünde oldukça iyi bir performans göstermiştir. Ancak, termal yaşlandırma NO dönüşümü dışında tüm dönüşümlerin aktivitelerini tersinmez bir biçimde düşürmüştür.

K3 katalizörü ile bu kez metal cinsinde değişikliğe gidilip Pd metali yerine Pt metali yüklemesi yapılmıştır. Yapılan testlerin sonuçları, Pt metalinin termal dayanımının oldukça düşük olduğunu gözler önüne sermiş ve K3 katalizörü başarısız bulunmuştur. Ayrıca SO₂ etkisi incelendiğinde tüm komponentlerin SO₂ varlığında aktivitelerinin kötüleştiği görülmüştür. K3 katalizörünün XRD analizine bakıldığında bu sonuçlarının nedeni termal yaşlandırma sonrası hem partikül boyutundaki büyük artış hem de yapısında pek çok değişik faz oluşması ve bu karmaşık yapının aktivasyon üzerinde yarattığı olumsuz etkiyle açıklanabilir. K4 katalizörü ile ise bu kez sentez yönteminde değişiklik yapıp, Pd ve Rh metalleri CZO destek malzemesine ayrı ayrı impregne edilmişlerdir. K4 katalizörü için gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik test sonuçları birbirine oldukça yakın olup monolitlerin homojen bir biçimde kaplandığını kanıtlamıştır. K4 katalizörünün, aynı kompozisyona sahip fakat birlikte impregnasyon ile sentezlenen K1 katalizörü ile karşılaştırıldığında tüm bileşenler için K1'den daha düşük T50 değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise CZO desteğine ayrı ayrı impregne edilen metallerin yüksek sıcaklıkta bir araya gelip alaşım oluşturamaması ve böylelikle aktivite kaybetmemesi olarak düşünülmektedir. Bunun yanı sıra, K4 katalizörünün neredeyse tüm bileşenler için ticari katalizörden üstün bir aktiviteye sahip olduğu, ayrıca termal yaşlandırma etkisine çok daha dirençli olduğu gözler önüne serilmiştir. K4 katalizörü SO₂ etkisi altında incelendiğinde ise K1 katalizörüne benzer bir performans sergilemiştir.

K4 katalizörünün başarılı sonuç göstermesinin ardından bu katalizöre benzer kompozisyonda olup Rh içermeyen K5 katalizörü sentezlenmiştir. Bunun yanı sıra, K5 katalizörü ile Pd₄-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ model yüzeyinin benzetimi yapılmıştır. Termal yaşlandırmanın katalizör performansı üzerindeki etkisi incelendiğinde, yaşlandırmanın katalizörün T50 değerlerinde farklı etkilere yol açtığı görülmüştür. Örneğin, termal yaşlandırma H₂ ve C₃H₆ dönüşümünü düzenli bir şekilde iyileştirirken, CO dönüşümü için ilk indirgenmenin etkisi daha fazladır. NO dönüşümü ise 1000°C'de yaşlandırıldıktan sonra en yüksek aktivitesine ulaşmıştır. Benzer olarak model yüzeyle katalitik döngüleri tamamlanan bu mekanizmanın deneysel olarak da başarılı olduğu görülmüştür. Ayrıca, sadece Paladyum içeren



katalizörlerin NO çevrimi yapabildiği hem teorik hem de deneysel yollarla kanıtlanmıştır. K5 katalizörü için gerçekleştirilen SO₂ etkisi testlerinde de en çok göze çarpan şey 1000°C'de yaşlandırılmış katalizörler karşılaştırıldığında C₃H₈ dönüşümünün SO₂ varlığında iyileşmesidir.

Destek malzemesine alüminyum oksit eklenmesiyle hazırlanan K6 aktivite test sonuçları incelendiğinde alüminanın katalitik aktivite üzerinde gelişme sağlamadığı görülmüştür. Özellikle, CO dönüşümü için termal yaşlandırmanın oldukça zarar verici bir etkisi söz konusudur ve bu nedenle başarılı bulunmamıştır. Zirkonyumun destek malzemesi üzerindeki etkisi incelemek üzere sentezlenen K7 katalizörünün testlerinde, termal yaşlandırma, CO ve C₃H₆ dönüşümleri üzerinde ciddi derecede olumlu bir etki yaratırken, O₂ dönüşümü yaşlandırıldıktan sonra %40'lara gerilemiştir. Bu durum seryum oksit'in zirkonyum olmadan oksijen depolama özelliğini yitirmesinden kaynaklanmış olabilir. Ayrıca, K7 katalizörünün XRD analizleri sonucu termal yaşlandırma sonrası partikül boyutundaki büyük artış göze çarpmaktadır. Pd₄-CeO₂ teorik model yüzeyinde katalitik döngünün başarılı bir şekilde tamamlanmış olduğu gibi, seryum üzerine sadece Pd yüklenerek hazırlanan K7 katalizörü de deneysel olarak katalitik döngüyü tamamlamıştır.

Çalışmanın devamında metal yüzdeleri düşürülerek K8, K9, K10 ve K11 katalizörleri sentezlenmiş ve düşük metal yüklemelerinde aktivite sağlanıp sağlanamacağı araştırılmıştır. K8 katalizörüne kütlece % 0.35 Pd ile K5 katalizörünün yaklaşık yarısı kadar yükleme yapılmış ve aktivitesi incelenmiştir. K5 katalizörüyle kıyaslandığında K8 katalizörünün T50 değerlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir, fakat bu durum beklenildiği kadar kötü değildir. Özellikle C₃H₆ ve C₃H₈ dönüşümlerinde iki katalizör birbirine oldukça yakın T50 değerlerine sahiptir. K9 katalizörü ise K4 katalizörüne benzer bir şekilde sentezlenmiş ve % 0.25 Pd ile % 0.1 Rh yüklemesi yapılmıştır. K9 katalizörü ile de görüldüğü üzere metal yüklemesinin azaltılması aktiviteye özellikle CO ve NO dönüşümlerinde olumsuz olarak yansımış, fakat C₃H₆ ve C₃H₈ dönüşümlerinde K8 katalizöründe olduğu gibi pek farklılık görülmemiştir. Bu nedenle, hidrokarbon dönüşümlerinde aktivitenin metal miktarından bağımsız olduğu düşünülmektedir.

K10 katalizörü ile kütlece % 0.1 Pd yüklemesi yapılarak metal miktarı diğer katalizörlere oranla oldukça düşürülmüştür. K10 katalizörü, düşük metal yüklemesine sahip olduğu için teorik olarak çalışmaları gerçekleştirilen Pd-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ model yüzeyine benzetimi yapılabilir. Teorik çalışmalarda öngörüldüğü gibi düşük metal yüklemesinde bile aktivite görülmüştür, fakat T50 değerleri oldukça yüksektir. Model yüzeyde katalitik çevrim yapabilen bu katalizörün deneysel olarak da aktiviteye sahip olduğu böylelikle kanıtlanmıştır.



K10 katalizörünün K5 ile karşılaştırılmasından da anlaşılacağı gibi metal yüklemesinin çok düşük bir seviyeye çekilmesi ile aktivite tüm bileşenlerin dönüşümlerinde oldukça gerilemiştir. Her ne kadar aktivite görülsün bile bu denli düşük metal yüklemesi ile katalizör hazırlamak doğru olmayacaktır. Son olarak, yalnızca kütlece % 0.1 Rh yüklemesine sahip K11 katalizörü hazırlanarak aktivite testleri gerçekleştirilmiştir. K11 katalizörü, düşük metal yüklemesine sahip olduğu için teorik olarak çalışmaları gerçekleştirilen $Rh-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ model yüzeyine benzetimi yapılabilir. K11 katalizöründe de K10 katalizöründe olduğu gibi aktivite gözlenmiş, fakat T50 değerleri oldukça yüksek çıkmıştır. Böylelikle, model yüzeyde katalitik çevrim yapabilen bu katalizörün deneysel olarak da aktiviteye sahip olduğu kanıtlanmıştır. Yalnızca Pd içeren K10 katalizörü ile karşılaştırıldığında, K11 katalizörünün performansının daha kötü olduğu görülmüştür. Başka bir deyişle, Rh tek başına kullanıldığında aktivitesi çok iyi olmamakla birlikte, önceki katalizörlerden de incelenebileceği gibi Pd ile birlikte katalizör kompozisyonuna dahil edildiğinde iyileştirici etkiye sahip olmaktadır.

Deneysel çalışmalarda öne çıkan sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

- Ticari katalizörün taze testleri oldukça iyi sonuçlar göstermesine rağmen, termal yaşlandırma sonra ciddi aktivite kayıpları yaşanmış ve bu durum ticari katalizörün termal dayanımının düşük olduğunu göstermiştir.
- CZO üzerine impregne edilmiş kütlece % 0.65 Pd ve % 0.10 Rh içeren katalizörlerin termal yaşlandırmaya karşı ticari katalizörden daha yüksek dayanıma sahip olduğu görülmüştür.
- Pd ve Rh metallerinin birlikte impregnasyonu ve ayrı impregnasyonu yöntemleri ile sentezlenen katalizörler karşılaştırıldığında, ayrı impregnasyon metoduyla sentezlenen katalizör daha iyi sonuçlar vermiştir. Bunun sebebinin, ayrı ayrı impregne edilen metallerin yüksek sıcaklıkta bir araya gelip alaşım oluşturamaması olduğu düşünülmüştür.
- Metal yüklemesinin yüksek tutulması taze testler için aktiviteyi artırırsa da, termal yaşlandırmaya karşı dayanımı azaltmıştır. Yüksek sıcaklıkta metal kümelerinin aglomerasyonun bu etkiye yol açtığı düşünülmüştür.
- Destek malzemesi olarak sadece seryum kullanıldığında, aktivitenin termal yaşlandırma sonrası oldukça düştüğü gözlemlenmiştir. Böylelikle, zirkonyumun seryum oksit üzerindeki termal stabilizasyon etkisi ve oksijen depolama özelliğini geliştirdiği kanıtlanmıştır.
- Sadece Pd içeren katalizörlerde, teorik çalışmalarda öngörüldüğü gibi NO dönüşümü başarılı bir şekilde gerçekleştirilebilmiştir.



- SO₂'nin tüm katalizörlerin performansları üzerinde beklendiği gibi olumsuz bir etki yarattığı görülmüştür. Ticari katalizörün SO₂'ye karşı direnci diğer katalizörlere göre nispeten daha iyi görünmektedir ve bunun sebebinin katalizöre eklenen bir takım katkı maddeleri olduğu düşünülmektedir. Fakat, katkı maddelerinin ticari katalizörleri bu sefer de termal yaşlandırmaya karşı dayanıksız hale getirdiği düşünülmektedir.
- Teorik çalışmalarda öngörüldüğü gibi düşük metal yüklemelerinde bile aktivite görülmüş fakat T50 değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, bu denli düşük yüzdelerle katalizör hazırlamanın performans açısından uygun olmayacağına karar verilmiştir.



6. KAYNAKLAR

Birgersson, H., Boutonnet, M., Klingstedt, F., Murzin, D.Y., Stefanov, P., Naydenov, A. (2006). An investigation of a new regeneration method of commercial aged three-way catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 65, 93-100.

Cao, Y. Ran, R., Wu X., Zhao, B., Wan, D.J, (2013). Comparative study of ageing condition effects on Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ and Pd/Al₂O₃ catalysts: Catalytic activity, palladium nanoparticle structure and Pd-support interaction, *Applied Catalysis A, General*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2013.03.002>

Conesa, J.C. (2009). Surface anion vacancies on ceria: Quantum modeling of mutual interactions and oxygen adsorption. *Catalysis Today*, 143, 315-325.

Di Monte, R., Fornasiero, P., Kaspar, J., Graziani, M. (2001). Stabilisation of nanostructured CeO₂-ZrO₂ solid solutions by addition of Al₂O₃: a suitable way for production of thermally stable oxygen storage/release promoters for three-way catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 140, 229.

Farrauto, J.R., Heck, R.M. (1999). Catalytic converters: state of the art and perspectives, *Catalysis Today*, 51, 351-360

Fornasiero, P., Monte, R.D., Montini, T., Kaspar, J., & Graziani M. (2000). Thermal Stability and Oxygen Storage Capacity of Noble Metal/Ceria-Zirconia Catalysts for the Automotive Converters with the On-Board-Diagnostics (OBD). *Studies in Surface Science and Catalysis*, 130, 1355-1360.

Gennari, F. C., Montini, T., Fornasiero, P., & Gamboa, J. J. A, (2008). Reduction behavior of nanoparticles of Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ produced by different approaches. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33, 13, 3549-3554.

Gonzalez- Marcos, M.P., Ayo, B.P., Aranzabal, A., Gonzalez-Marcos, J.A, (2011). On the effect of reduction and ageing on the TWC activity of Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂. *Catalysis Today*, 164, 310-315.



Granados, M. L., Galisteo, F.C., Mariscal, R., Alifanti, M., Gurbani, A., Fierro, J.L.G. et al (2006). Modification of a three-way catalyst washcoat by aging: A study along the longitudinal axis. *Applied Surface Science*, 252, 8442-8450.

Haneda, M., Houshito, O., Sata, T., Takagi, H., Shinoda K, Nakahara, et al (2010). Improved activity of Rh/CeO₂-ZrO₂ three-way catalyst by high-temperature ageing. *Catalysis Communications*, 11, 317-321.

Jianqiang, W., Meiqing, S., Wang, Jun, Jidong G., Jie M (2012). Steam effect over Pd/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂-Al₂O₃ three-way catalyst. *Journal Of Rare Earths*, 30, 748

Kaspar, J., Fornasiero, P., Hickey, N. (2003). Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catalysis Today*, 77, 419-449

Kwon, H. J., Baik, J.H., Kwon, Y.T., Nam, I.S., Oh, S.H. (2007). Detailed reaction kinetics over commercial three-way catalysts. *Chemical Engineering Science*, 62, 5042-5047.

Martin, L., Arranz, J.L., Prieto, O., Trujillano, R., Holgado, M.J., & Galan, M.A. et al. (2003). Simulation three-way catalyst ageing Analysis of two conventional catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 44, 41-52.

Nguefack, M., Popa, A. F., Rossignol, S., & Kappenstein, C. (2003). Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5, 4279-4289.

Nijhuis, T. A., Beers, A. E. W., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn, F., & Moulijn, J. A. (2001). Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews*, 43, 4, 345- 380.

Nolan M., Grigoleit, S., Sayle, D.C., Parker, S.C., & Watson, G.W. (2005). Density functional theory studies of the structure and electronic structure of pure and defective low index surfaces of ceria. *Surface Science*, 576, 217-229.

Nolan M., Parker, S.C., & Watson, G.W. (2005). The electronic structure of oxygen vacancy defects at the low index surfaces of ceria. *Surface Science*, 595, 223-232.

Nolan, M. (2009). Molecular Adsorption on the Doped (110) Ceria Surface. *Journal of Physical Chemistry*, 113, 2425-2432.



Shinjoh, H. (2006). Rare Earth Metals For Automotive Exhaust Catalysts, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, 1061–1064

Shinjoh, H, Hatanaka, M., Nagai, Y., Tanabe T., Takahashi, N., & et al .Yoshida, T. (2009). Suppression of Noble Metal Sintering Based on the Support Anchoring Effect and its Application in Automotive Three-Way Catalysis. *Topics in Catalysis*, 52, 1982-1971.

Web 1: European Emission Standards, (2009)
http://en.wikipedia.org/wiki/European_emission_standards

Web 2: Catalytic Converter, (2014)
<http://www.preciousmetals.unicore.com/recyclables/SAC/CatalyticConverter/>

Web 3: Catalyst Substrate, (1998)
https://www.dieselnet.com/tech/cat_substrate.php

Ulla Lassi, (2003). Deactivation Correlations of Pd/Rh Three-way Catalysts Designed for Euro IV Emission Limits, PhD Thesis, Department of Process and Environmental Engineering, University of Oulu

Williamson, W.B., Steplen, H. K., & Gandhi, H. S. (1980). Poisoning of Platinum-Rhodium Automotive Three-Way Catalysts: Behaviour of Single-Component Catalysts and Effects of Sulfur and Phosphorus, *Environmental Science and Technology*, 14, 3, 319-324.

Yang, Z., Lu, Z., Luo, G., & Hermansson, K. (2007). Oxygen vacancy formation energy at the Pd/CeO₂ (111) interface, *Physics Letters A*, 369, 132-139.

Yang Z., Fu,Z., Wei, Y. & Lu.Z. (2008). First- Principles Study on the Effects of Zr Dopant on the CO Adsorption on Ceria. *Journal of Physical Chemistry C*, 112,15341-15347.

Zengzan, Z., Bing, L., Airmin, Z. Jun, L., & Yunkun Z. (2006). Study on Catalysts with rhodium loading on different mixed oxides. *Journal of Rare Earths*, 24, 35.

Zhao, B., Li, G., Ge, C., Wang, Q., Zhou, R. (2010). Preparation of Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂ mixed oxides as supports of improved Pd-only three-way catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 96, 338-349.

7. EKLER

7.1. Proje Sürecinde Gerçekleştirilen Akademik Faaliyetler

Sıra	Çıktı türü	Yazarlar	Başlık	Yayın yeri	Durumu*
1	Poster Sunumu	Duygu Gerçeker, Pelin Yetişemiyen, Işık Önal	A Quantum Mechanical Investigation of Three Way Automotive Catalysts	7th Chemical Engineering Conference for Collaborative Research in Eastern Mediterranean Countries (EMCC7), Corfu, Yunanistan (27Nisan-1Mayıs 2012)	
2	Poster Sunumu	Duygu Gerçeker, Işık Önal	Üç Yollu Otomotiv Katalizörlerinin Kuantum Mekaniğiyle İncelenmesi	Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK10), İstanbul (3-6 Eylül 2012)	
3	Makale	Duygu Gerçeker, Işık Önal	A DFT study on CO oxidation on Pd ₄ and Rh ₄ clusters and adsorbed Pd and Rh atoms on CeO ₂ and Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ supports for TWC applications	Applied Surface Science	Yayınlanmaya kabul edildi ve basıldı
4	Sözlü Sunum	Duygu Gerçeker, Işık Önal	Application of DFT Methods For Three Way Catalyst Modelling	ACS Green Chemistry Conference (ACS GCI 2013), 18-20 Haziran 2013, Maryland /USA	

5	ODTÜ Kimya Müh. Bölümü M.S.Tezi	Duygu Gerçeker	Removal Of Hydrocarbons, Carbon Monoxide And Nitric Oxides In Automotive Exhaust With Three Way Catalytic Converter	ODTÜ	Kabul edildi
6	Poster Sunumu	Aylin Civan, Işık Önal	Development of Three Way Catalytic Converters for Elimination of Hydrocarbons, Carbon Monoxide and Nitric Oxide in Automotive Exhaust	International Porous & Powder Materials Symposium (PPM 2013), 3-6 Eylül 2013, İzmir/Çeşme	
7	Makale	Duygu Gerçeker, Işık Önal	Development of A Three Way Catalytic Converter for Elimination of HC's, CO and NOx in Automotive Exhaust	Catalysis Communicatio ns	Gönderildi, yayınlanması bekleniyor

A Quantum Mechanical Investigation of Three Way Automotive Catalysts

Duygu Gerçeker^{1*}, Pelin Yetişemiyen^{1†} Işık Önal¹

¹Chemical Engineering Department, Middle East Technical University, 06800, Ankara, Turkey

*Duygu Gerçeker, geduygu@metu.edu.tr

†Pelin Yetişemiyen, yepelin@metu.edu.tr

Işık Önal, ional@metu.edu.tr

ABSTRACT

Motivation:

Air pollution generated from automotive exhaust gases is an important environmental problem due to emission of pollutants such as hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x) in exhaust gas. Three Way Catalysts (TWC) are highly important in simultaneously converting those pollutants to harmless carbon dioxide (CO₂), nitrogen gas (N₂) and water vapor. A conventional TWC consists of noble metals Pd, Pt and/or Rh placed on CeO₂ - Al₂O₃ support.¹⁰ While Al₂O₃ provides surface area, CeO₂ stabilizes metal dispersion on the support surface and metal/CeO₂ interaction amplifies oxygen storage capacity (OSC) of ceria which enhances catalytic activity of the metals.¹¹ To develop TWC with lower noble metal contents, metal/CeO₂ interaction and OSC can be improved by doping metal/ceria system with efficient dopants such as zirconium thereby altering redox and electronic properties of CeO₂. Ceria-zirconia systems with Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ stoichiometric ratio, for example, provides enhanced catalytic activity for CO conversion with respect to undoped ceria.¹¹

Density Functional Theory (DFT) is a powerful tool to accurately investigate structure and energetics of above mentioned TWC catalytic systems.

Methods: Spin-polarized Kohn-Sham density functional theory calculations were performed with use of the Vienna ab initio simulation package (VASP). Electron exchange and correlation were treated within the generalized gradient approximation (GGA) using PBE functionals. Bulk unit cells of stoichiometric CeO₂ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ are prepared as 2x2 supercells. By using 15x15x15 MP grid, they are optimized with respect to both the cell parameter and the atomic positions until the force on each atom was less than 0.02 eV/Å and the stress tensor on the cell was less than 0.1 GPa. Optimized lattice parameters are used in preparation of (100), (110) and (111) slabs of Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Slabs contain 6 layers of Ce, of which the bottom layer is held fixed and vacuum thickness of 15Å is applied. Slabs are then doped with a single Pd atom on the surface to compare stability of surfaces. For cluster adsorption

calculations, Pd_n cluster is optimized in 15Å^x15Å^x15Å^x vacuum cell.

Results and Discussion: Bulk optimization yielded a lattice parameter of 5.466 Å for pure CeO₂, while Zr doping with Ce:Zr of 3:1 caused a contraction, yielding an optimized lattice parameter of 5.379Å for Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂. Using optimized lattice parameters, (100), (110) and (111) surfaces are cleaved from the bulk Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and computed with 4x4x1 MP grid. Stability is obtained in the order of (111) > (110) > (100). When one terminating Ce atom of each surface is replaced with a Pd atom formation energies are augmented by 12 eV, showing that atomic metal adsorption is endothermic, while stability order of surfaces is not altered. Discarding (100) surface due to low stability, Pd_n cluster adsorption computations on (110) surface are performed and it observed as an exothermic step with approximately 16eV. Reducing the number of Ce layers to 4 in order to save computational time did not change the trend. 4-Ce layered Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (110) and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ (111) will be compared for CO conversion to CO₂ by the adsorbed Pd_n cluster.

Conclusions: Doping CeO₂ with Zirconium in Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ structure enables exothermic adsorption of Pd_n cluster, which provides CO oxidation on stable surfaces.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by High Performance and Grid Computing Center Infrastructure of TUBITAK (The Scientific and Technological Research Council of Turkey)

REFERENCES

- [1] Yang Z, Luo G, and Lu Z. 2008. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20:035210
- [2] Jung C, Tsuboi H, and Koyama M. 2006. *Catalysis Today*, 111 : 322-327
- [3] Yang Z, Fu Z, and Wei Y. 2008. *Journal of Physical Chemistry C*, 112 : 15341-15347

Üç Yollu Otomotiv Katalizörlerinin Kuantum Mekanikliğiyle İncelenmesi Duygu Gerçeker*, Pelin Yetişemiyen*, Işık Önal*

*ODTÜ Kimya Mühendisliği, Ankara, 06800

*ODTÜ Kimya Mühendisliği, Ankara, 06800, geduygu@metu.edu.tr

Özet—Üç yollu katalizörler taşıtlardan çıkan zararlı egsoz gazlarını simultane reaksiyonlarla zararsız karbon dioksit, azot gazı ve su buharına çevirebilmektedirler. Genel olarak üç yollu katalizörler, Pd, Pt ve/veya Rh asal metallerinin $CeO_2 - Al_2O_3$ desteğinin üzerine yerleştirilmesiyle sentezlenirler. Al_2O_3 yüzey alanını artırırken CeO_2 destek yüzeyi üzerindeki metal dağılımını stabilize eder Metal/ CeO_2 etkileşimini seryumun oksijen depolama kapasitesini arttırmakta böylece metallerin katalitik aktivitelerini iyileştirmektedir. CeO_2 yapısını, redoks ve elektronik özelliklerini değiştirerek, metal/ CeO_2 etkileşimini ve oksijen depolama kapasitesini iyileştiren Zirkonyum gibi etkili bir dopant ile doplamak daha az miktarda değerli metal içeren üç yollu katalizör geliştirmek için uygulanabilir bir yöntemdir. Örneğin, $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ stokiometrik oranına sahip karışık oksit yapısının doplanmamış CeO_2 'ye göre karbon monoksit çevriminde daha yüksek katalitik aktivite gösterdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Otomotiv Katalizörleri, CO oksidasyonu, Seryum dioksit, Kuantum Mekanik Hesaplamalar

Giriş

Taşıtlardan çıkan egsoz gazları hava kirliliğinde büyük bir paya sahiptir. Bu nedenle, egsoz gazlarının içerdikleri HC, CO ve NO_x bileşiklerini, simultane olarak doğaya zararsız CO_2 , N_2 ve su buharına çevirebilen Üç Yollu katalizörler Pd, Pt ya da Rh asal metallerinin $CeO_2-Al_2O_3$ desteği üzerine yerleştirilmesiyle sentezlenirler⁽¹⁾. Al_2O_3 geniş yüzey alanı sağlarken, CeO_2 , metallerin yüzeye dağılımını düzenlemektedir. Metal/ CeO_2 etkileşimi, CeO_2 'nin oksijen depolama kapasitesini ve metallerin katalitik aktivitesini arttırmaktadır⁽²⁾. Ekonomik açıdan daha verimli olması için, içerdiği asal metal miktarı azaltılmış üç yollu katalizörlerin sentezlenmesi denenmektedir. CeO_2 yapısı, Zr ile doplandığı zaman, değişen redox ve elektronik özellikler sayesinde hem oksijen depolama kapasitesi ve katalitik aktivitede bir kayıp olmamakta hem de daha az metal kullanımı mümkün olabilmektedir. Örneğin temel reaksiyonlardan biri olan karbonmonoksitin oksidasyonunda, $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ stokiometrik oranına sahip karışık oksit destek yapısının, doplanmamış CeO_2 'ye göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmüştür⁽³⁾ Farklı miktarda asal metal içeren metal+ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ yapılarının kuantum mekanik hesaplama yöntemleri ve Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metodlarını kullanarak yüksek hassasiyetle modellenmeleri ve çeşitli reaksiyon mekanizmalarının enerji değerleriyle yapı geometrilerinin incelenmeleri mümkündür.

Metod

Teorik hesaplamalar için VASP yazılım paketi içinde bulunan spin-kutuplu Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisi metodları kullanılmıştır. Elektron alışverişi ve korelasyonları, PBE fonksiyonelleri kullanılarak genelleştirilmiş gradyan yaklaşımı ile hesaplanmıştır. Stokiometrik CeO_2 ve $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ yapılarının birim hücreleri 2x2 genişletilmiş süperhücreler olarak hazırlanmıştır. 15x15x15 MP kafesi kullanılarak iki yapı da kafes parametresi ve atomların pozisyonuna göre optimize edilmiştir. Optimizasyon koşulları her bir atomun üzerindeki kuvvetin en fazla 0.02eV/Å, hücre üzerindeki stres tensörünün ise 0.1Gpa olması olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen kafes parametresi kullanılarak $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ yapısından (100), (110) ve (111) yüzey plakaları kesilmiştir. Plakalar 6 katman Ce atomu içermektedir. Tüm hesaplamalarda, yüzeyin üst kısmına 15 Å kalınlığında vakum uygulanırken, yalnızca en alt katmandaki atomlar sabit tutulmuştur. Yüzeylerin optimizasyonundan sonra, her birinde bir adet en üst katman Ce atomu Pd ile yer değiştirilerek tekrar optimize edilmiş ve yüzeylerin kararlılığı karşılaştırılmıştır. Kieme adsorpsiyonu hesaplamaları için de Pd₄ kümesi 15Åx15Åx15Å vakum hücresi içinde optimize edilerek hazırlanmıştır.

Sonuçlar ve Tartışma

Optimize edilmiş CeO_2 ve $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ yapılarının kafes parametreleri, 5.466 Å ve 5.379 Å olarak hesaplanmıştır. Ce:Zr 3:1 oranında doplanmak, hem sistemin enerjisini düşürmüştür hem de 0.08 Å'lık bir daralmaya neden olmuştur. Elde edilen kafes parametreleri kullanarak $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ yapısından kesilen



ABSTRACT

REMOVAL OF HYDROCARBONS, CARBON MONOXIDE AND NITRIC OXIDES IN AUTOMOTIVE EXHAUST WITH THREE WAY CATALYTIC CONVERTER

Gerçekler, Duygu

M.Sc., Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Işık ÖNAL

June 2013, 201 pages

In this study, Three Way Catalysts (TWC) are investigated by using Density Functional Theory (DFT) methods and catalytic activity tests in the dynamic test system. Pd, or Rh, cluster adsorbed on ceria (CeO_2) and ceria-zirconia (CZO) surfaces together with atomic palladium and rhodium substituted CeO_2 and CZO surfaces are investigated for their catalytic activity towards carbon monoxide oxidation and nitric oxide reduction. Relative energy profiles for reaction mechanisms are obtained and activation barriers are analyzed by using CI-NEB method. Pd, cluster adsorbed CZO surface converted both CO and NO, while CeO_2 only performed CO oxidation. On Pd- CeO_2 surface, Oxygen Storage Capacity (OSC) of ceria is significantly seen via facilitated formation and O_2 adsorption of surface oxygen vacancy. Varying palladium, rhodium and platinum loadings impregnated on CeO_2 or CZO with Al_2O_3 are washcoated on cordierite monoliths and catalytic activity tests are performed under simulated exhaust gas mixture. Monolithic catalysts are heated and cooled between 150°C and 600°C . Conversion versus temperature graph for each reactant is plotted to evaluate maximum conversion and light off temperature in cooling step. Activity data obtained from 58 tests are compared to distinguish performance change of monolithic catalysts under SO_2 exposure and thermal aging. Palladium can replace rhodium, as NO reduction was successfully performed even with low loading of 0.1% wt. SO_2 presence improved C_2H_6 conversion, instead of poisoning palladium. Al_2O_3 utilization is not beneficial when metals are pre-impregnated on alumina before ceria containing oxide. Platinum containing catalysts drastically lost catalytic activity under thermal processing. In bimetallic TWC compositions, thermal aging did not harm NO reduction suggesting NO activity does not depend on metal crystallite size.

Keywords : Three Way Catalytic Converters, Ceria, Carbon Monoxide Oxidation, Density Functional Theory, Computational Chemistry



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apssusc



A DFT study on CO oxidation on Pd₄ and Rh₄ clusters and adsorbed Pd and Rh atoms on CeO₂ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ supports for TWC applications

Duygu Gerçeker^a, Işık Önal¹

^a Chemical Engineering Department, ÇT-ÇM Middle East Technical University, Dumlupınar Bulvarı No.1, 06800 Ankara, Turkey

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 August 2013

Received in revised form 2 September 2013

Accepted 3 September 2013

Available online xxx

Keywords:

CO oxidation
Density functional theory
Three way catalysis
Ceria
Noble metals

ABSTRACT

CO oxidation reaction mechanisms and energetics are examined on adsorbed Pd₄ and Rh₄ clusters and adsorbed Pd and Rh atoms on CeO₂ and Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ support structures using DFT methods. Activation barriers and TS structures are computed with CI-NEB method. On cluster adsorbed systems, Zr affects CO binding position and O₂ adsorption mode. Energetically, formation of two CO₂ molecules without barrier and surface regeneration is possible only on Pd₄-CeO₂ surface. With metal atom substituted surfaces, Pd substituted Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and CeO₂ supports are found to be capable of completing catalytic cycle with consecutive CO oxidations by creating and filling surface oxygen vacancies.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In gasoline vehicles three way catalytic systems are used for exhaust purification to remove CO, NO and HC's. TWC consist of noble metals such as Pd, Pt or Rh on a mixed oxide support. Ceria is a key component as oxide support due to its peculiar oxygen storage capacity (OSC) provided by rapid changes in its redox properties between +3 and +4 states. CO oxidation on ceria surface follows a Mars-van Krevelen type mechanism involving formation of surface oxygen vacancies [1,2]. However, limited OSC and thermal stability of the compound necessitate doping with other elements or various metal impregnations to enhance CO oxidation in wider temperature range applications [1]. Several studies showed that, Ti, Hf, La, Cu, Fe, and Zr doping on CeO₂ (110) surface yield improved CO oxidation activity [3]. In an experimental study, Fornaseiro et al. observed a decrease in reduction temperature of CeO₂ up to 200K when Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ solid solution is used and redox ability of the material is sustained even after extensive sintering [4]. In the study of Guo et al. Ce₂Zr_{1-x}O₂ oxide with varying compositions are efficiently used in Pd-only TWC catalyst [5]. In a computational study, Yang et al.

suggested that Zr doping facilitates Ce⁺³ formation and lowers reduction energy as well as increasing oxygen mobility of the surface [6]. Furthermore, Zr doping sites on the support surface can be used as vacancy nucleation site [7]. By using DFT methods, it is revealed that, Zr doping promotes CO adsorption on surface layer oxygen atom through formation of CO₂⁻ and CO₂ desorption is promoted [8]. To enhance catalytic activity of the doped or undoped ceria, modifications with noble metals such as Pd, Pt or Rh can also be utilized. Selection of those metals is also important in improving TWC systems. Doping position and quantity of metal atoms are also important in comparing activity of different metal-ceria catalysts. Even though the number of computational studies is quite large, they provide insight about the subject. Jung et al. investigated CO adsorption over Pd₄ and Pt₄ cluster adsorbed CeO₂ or ZrO₂ catalysts. They found that support type alters the site preference for CO adsorption. On Pt₄ cluster systems, CO is adsorbed on bridge sites whereas adsorption on three fold site of Pd₄ cluster adsorbed on ZrO₂ is the most favored energetically [9]. In the work of Yung et al. effects of Pt and Rh dopant on CeO₂ are studied and it is revealed that, doping with noble metal provides both structural distortions and electronic modifications different than Zr doping thus having more impact on activity of ceria. Also they proposed that Pt doping lowers reduction energy more than Rh doping does [10]. Gupta et al. correlated OSC and structural distortion of various metal dopants on CeO₂ and concluded that presence of dopant Pd ion together with a Mn, Fe or Co dopant, provides a synergistic effect, keeping the catalyst highly

^a Corresponding author. Tel.: +90 312 210 43 88; fax: +90 312 210 26 00.
E-mail addresses: gercekduyg@metu.edu.tr (D. Gerçeker), ional@metu.edu.tr (I. Önal).

¹ Tel.: +90 312 210 26 39; fax: +90 312 210 26 00.

Development of Three Way Catalytic Converters for Elimination of Hydrocarbons, Carbon Monoxide and Nitric Oxide in Automotive Exhaust

Aylin Civan^{1*}, Duygu Gerçekler¹, Işık Önal¹

1. Middle East Technical University, Chemical Engineering Department, Ankara, Turkey

a. Corresponding author (civan.aylin@metu.edu.tr)

ABSTRACT: Pd-Rh containing and Pd-only three-way catalysts were synthesized by impregnation of metals on ceria-zirconia mixed oxide. The catalytic activity tests were carried out using a dynamic test system constructed to simulate the automotive exhaust conditions. The activities of the fresh and thermally aged monolithic catalysts were compared in terms of light-off temperatures. All catalysts showed resistance against thermal aging and did not lose activity. The light-off temperatures of the Pd-Rh containing catalyst C1 and Pd-only catalyst C2 appeared to be very close to each other, indicating that the absence of Rh in the catalyst composition did not make a dramatic change on the activity. Also, the other Pd-only catalyst C3 showed a remarkable catalytic activity despite its very low amount of metal.

1. INTRODUCTION

Air pollution arising from automobiles is a global concern. As the numbers of vehicles are dramatically increasing all over the world, emission limits are pushed down rapidly by the legislations. Automobile manufacturers are seeking solutions to improve the performance of their catalysts in order to meet the limits demanding as low as 99% conversion of the exhaust gases [Matsumoto, 2004].

The main pollutants in automobile exhaust are partially burned hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x), mostly NO. The development of Three Way Catalytic Converters was dictated by the need to simultaneously convert these compounds into relatively harmless ones; CO₂, NO₂ and H₂O.

In general, emissions depend on air-to-fuel (A/F) ratio. Lean burn engines (A/F>14.7) are advantageous due to their significant fuel economy, however the performance is maximized in gas conditions close to the stoichiometric feed ratio (A/F=14.7). Because, appropriate amounts of oxidizing and

reducing agents are needed at stoichiometric ratio to be able to perform catalytic reactions listed in Table 1 [Kaspar *et al.*, 2003]. A/F ratio in the engine is controlled by an O₂ sensor and oscillated around the stoichiometric value at a frequency of 0.5 or 1 Hz [Farrauto *et al.*, 1999]. The performance of a TWC is interpreted by its 'Light-off Temperature' which is defined as the temperature at which the conversion of a specific reactant is 50% [Noh *et al.*, 1999]. Most of the emissions are released during the cold start period of the engine, thus catalysts with low light-off temperatures are needed to be developed.

Table 1: Reactions occurring in the automotive exhaust catalysts

<i>Oxidation</i>	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ $\text{HC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}^*$
<i>Reduction</i>	$2\text{CO} + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{N}_2$ $\text{HC} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2^*$ $2\text{H}_2 + 2\text{NO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
<i>Water Gas Shift</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
<i>Steam reforming</i>	$\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2^*$
* Unbalanced reaction	



TÜBİTAK PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 111M777
Proje Başlığı: Egsoz Gazındaki Hidrokarbon, Karbon Monoksit ve Azot Oksit (NO) Bileşiklerinin Üç Yollu Katalitik Konverter İle Arıtılması
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Prof. Dr. Işık Önal
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü 06800 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu, TÜBİTAK Başkanlık Tunus Caddesi No:80 06100 Kavaklıdere Ankara
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01/ 04/ 2012 – 01/ 04/ 2014
Öz <p>Bu projede, benzinle çalışan araçlar için egsoz gazı dönüşümü yapan Üç Yollu Katalizörler, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi metodları kullanılarak ve dinamik test sisteminde gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri ile incelenmiştir. Teorik çalışmalarda, Pd₄ veya Rh₄ kümeleri adsorplanmış seryum oksit (CeO₂) ve seryum-zirkonyum oksit (CZO) yüzeyleri ile Pd ve Rh atomları yerleştirilmiş CeO₂ ve CZO yüzeyleri karbon monoksit oksidasyonu ve azot oksit redüksiyonu aktiviteleri açısından incelenmişlerdir. Teorik çalışmaların çıktıları deneysel çalışmalarda uygulanmış ve başarılı bulunan katalizörler sentezlenmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler: Üç Yollu Katalitik Konvertör, Seryum, Karbon Monoksit Oksidasyonu, Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi, Hesaplamalı Kimya
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.
Projeden Yapılan Yayınlar: Gerçeker, Duygu; Önal, Işık (2013). A DFT study on CO oxidation on Pd ₄ and Rh ₄ clusters and adsorbed Pd and Rh atoms on CeO ₂ and Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂ supports for TWC applications, Applied Surface Science, 285, 927-936