

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: 106M159
Proje Başlığı: Kalay Oksit Destekli Soy Metal Katalizörlerin İndirgenme Yükseltgenme Davranışlarının Alkali-Metal Eklenmesi Suretiyle Geliştirilmesi
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Prof.Dr. Gürkan Karakaş Dr. Burcu Mirkelamoğlu
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Müh. Böl. İnönü Bul. 06531 Ankara
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: Orta Doğu Teknik Üniversitesi
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:
Öz (en çok 70 kelime) Karbon monoksit gazının hidrojen gazı varlığında seçici oksidasyonu amacıyla Pd/SnO ₂ katalizörler ve alkali metallerle dopinglenmiş türdeşleri XRD ve DRIFTS spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edilmiş ve sıcaklık programlı tepkime (TPR) yöntemiyle etkinlik ölçümleri yapılmıştır. Karbon monoksit oksidasyonunda seçiciliğin K>Na>Li şeklinde sıralandığı ve alkali metallerle dopinglenen örneklerin metal yüzeylerinde içerdikleri daha fazla oksijen iyonu sayesinde daha yüksek etkinliğe sahip oldukları sonucuna varılmıştır.
Anahtar Kelimeler: Karbon monoksit, oksidasyon, hidrojen, paladyum, kalay oksit, alkali
Projeden Kaynaklanan Yayınlar: Mirkelamoğlu, B., Karakaş, G., "Low Temperature Oxidation of Carbon Monoxide Over Alkali-Metal Promoted Palladium-Tin Oxide Catalysts", Ed., J.P. Blitz, and V. Gun'ko, "Pure and Applied Surface Chemistry and Nanomaterials for Human Life and Environmental Protection", Springer, Baskıda Mirkelamoğlu, B., Karakaş, G., "The role of alkali-metal promotion on CO oxidation over PdO/SnO ₂ catalysts", Applied Catalysis A- General, Vol:299, pp:84-94 (2006).
Bilim Dalı: Kimya Mühendisliği
Doçentlik B. Dalı Kodu: Kimyasal Reaksiyon Mühendisliği

**KALAY OKSİT DESTEKLİ SOY METAL
KATALİZÖRLERİN İNDİRGENME-YÜKSELTGENME
DAVRANIŞLARININ ALKALİ-METAL EKLENMESİ
SURETİYLE GELİŞTİRİLMESİ**

PROJE NO: 106M159

Prof.Dr. Gürkan Karakaş
Dr. Burcu Mirkelamoğlu

Aralık 2006
ANKARA

ÖNSÖZ

Kalay oksit (SnO_2) karbon monoksit (CO) gazının düşük sıcaklıkta oksitlenmesi konusunda yaygın olarak kullanılan bir katalizördür. Katalitik özellikleri soy metal eklenmesi sureti ile geliştirilmiş kalay oksit esaslı katalizörler, karbon monoksit oksidasyonunda gösterdikleri yüksek aktivite nedeniyle özellikle katı-hal gaz algılayıcılarında, yüksek enerjili karbondioksit (CO_2) lazerlerinde sıklıkla kullanılan katalizörlerdir. Hidrojen gazı içerisinde bulunan karbon monoksit gazının yakıt hücrelerinde kullanılan elektro-kimyasal katalizörleri etkisiz hale getirmesi nedeniyle, hidrojen gazı varlığında karbon monoksit gazının seçici olarak oksitlenmesi ise bir diğer önemli uygulama alanıdır. Bu proje kapsamında gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda Li, Na ve K alkali metalleri ile dopinglenmiş paladyum-kalay oksit katalizörleri üzerinde hidrojen gazı içerisinde bulunan karbon monoksit safsızlıklarının oksidasyon kinetiği üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda termogravimetrik TG/MS cihazı ile sıcaklık programlamalı reaksiyon (TPR) ve "Diffuse reflectance" spektroskopisi (DRIFTS) teknikleri kullanılmıştır. Çalışma sonuçlarına göre alkali metallerle dopinglenmiş örneklerde karbon monoksit oksidasyonunun hidrojen oksidasyonuna göre seçici olarak gerçekleştiği ve en fazla seçiciliğin K ile dopinglenmiş örneklere sergilendiği, Na ile dopinglenen örneklerdeki seçiciliğin Li ile dopinglenmiş örneklerden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Drifts spektroskopisi sonuçlarına göre alkali dopingleyicilerin yüzeyde iyonik halde buldukları ve yüzey morfolojisini etkiledikleri anlaşılmıştır.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
GİRİŞ	1
YÖNTEM	3
BULGULAR VE TARTIŞMA	4
SONUÇ	9

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Katalizör örneklerine ait X-ışını difraktometrisi (a) oksitlenmiş Na-PdO/SnO₂ ve (b) oksitlenmiş SnO₂.

Şekil 1. Sodyum ile dopinglenmiş PdO/SnO₂ katalizörlerinin DRIFTS Spektrumları (a) PdO/SnO₂, (b) Na-PdO/SnO₂.

Şekil 3. Hidrojen varlığında karbon monoksidin seçici oksidasyonu (TPR): H₂= 9000 ppm, CO=2000 ppm, CO/O₂=0.17 , GHSV=6400 s⁻¹ a) Oksitlenmiş Pd/SnO₂ b) İndirgenmiş Pd/SnO₂ c) Oksitlenmiş Li- Pd/SnO₂ d) İndirgenmiş Li-Pd/SnO₂ e) Oksitlenmiş Na-Pd/SnO₂ f) İndirgenmiş Na-Pd/SnO₂ g) Oksitlenmiş K-Pd/SnO₂ h) İndirgenmiş K-Pd/SnO₂

GİRİŞ

Karbon monoksit (CO) , azot oksitler (NO_x) ve hidrokarbonlar (VOC) gibi atmosferik kirleticilerin katı hal gaz algılayıcıları kullanılarak farklı derişim aralıklarında ölçülmesi ve oksidasyon yada indirgenmesi yoluyla karbondioksit (CO₂) ve azot (N₂) gibi zararsız yada daha az zararlı gazlara dönüştürülmesi çevre katalizörleri teknolojilerinin önemli bir konusudur. Karbon monoksit gazının düşük sıcaklıkta katalitik oksidasyonu motorlu araçlarda motor yanma kontrol algılayıcıları (Armor, 1999; Tanaka et al., 2003), hidrojen zengin reformer ürünlerinde bulunan safsızlıkları nedeniyle yakıt hücreleri elektro kimyasal katalizörleri ve kapalı döngü karbondioksit lazerleri konularında oldukça önemlidir (Stark ve Harris, 1983; Drawdy et al., 1990; Schryer, 1990). İçten yanmalı motorların ilk ısınma aşamalarında verimsiz yanma sonucunda üretilen karbon monoksit emisyonlarının üç yollu katalitik dönüştürücülerde düşük sıcaklıkta oksidasyonu amacıyla paladyum katalizörlerin kullanılması çevre katalizörleri konusunda önemli bir aşama olmuştur (Skoglundh ve Fridell, 2004).

Kalay oksit çok fonksiyonlu bir malzeme olup yarı iletken yapısı ve elektronik özelliklerinin uygun olması ve düşük sıcaklıktaki aktivitesi nedeniyle düşük sıcaklıkta çalışan katı-hal gaz algılayıcıları konusunda en çok tercih edilen malzeme olmuş (Kohl, 1989) ve platin (Pt), paladyum (Pd) gibi değerli metallerin kalay oksit altlıklara yerleştirilmesi ile algılayıcı hassasiyetinde artı, en düşük çalışma sıcaklığında ise azalma kaydedilmiştir (Siciliano, 2000). Literatürde paladyum-platin/kalay katalizörlerle yapılan çalışmaların büyük kısmı gaz algılayıcılar konusunda olmasına rağmen, aynı tür malzemelerin redoks özellikleri karbon monoksit oksidasyonunda (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a), metan (CH₄) (Gélin ve Primet, 2002) ve azot oksitlerin (NO_x) (Amalric-Popescu ve Bozon-Verduraz, 2001) indirgenmesinde oldukça etkin katalizörler olduğu belirtilmektedir. Karbon monoksitin kalay oksit katalizörlerle oksidasyonunda kimyasal olarak soğurulmuş karbon monoksit yüzey yapıları kalay oksit kristallerinin yüzey tabakaları da bulunan oksijen molekülleri ile 300°C ve daha yüksek sıcaklıkta oksitlenmektedir (Fuller ve Warwick, 1973; Gadgil et al., 1994). Bu tepkime sırasında kimyasal yolla yüzeye soğurulmuş karbon monoksit öncelikle iyon halinde soğurulmuş oksijen ile korboksilat türevlerine (Emiroglu et al., 2001) veya yüzey hidroksi yapılarıyla tepkimeye girerek format (Hahn et al., 2003) veya karbonat (Schryer et al., 1990; Emiroglu et al., 2001) türevlerine ara basamak tepkimeleriyle dönüşmekte ve oksitlenerek yüzeyden ayrılmaktadır.

Paladyum/kalay oksit ve platin/kalay oksit katalizörler gösterdikleri oksidasyon aktivitesinin tek başına platin, paladyum ve kalay oksit katalizörlerden sinerjik olarak yüksek olması nedeniyle dikkat çekmekte ve karbon monoksit oksidasyon aktivitesini -27 °C gibi düşük sıcaklıklarda dahi (Stark ve Harris, 1983) göstermektedir. Kıymetli metal-kalay oksit sistemlerindeki bu sinerjik etki (i) aktif yüzey ara yapılarının metal aktif merkezlerinden metal oksit aktif merkezlerine yayılma (spillover) (Scheintuch et al., 1989; Gadgil et al., 1994; Kulsreshtha ve Sasikala, 1994; Takeguchi et al., 2003), (ii) oksijen ara yapılarının kalay oksit aktif merkezlerinden metal aktif merkezlerine toplanma (ters

spillover) (Kulshreshtha ve Sasikala, 1994; Grass ve Lintz, 1997), (iii) metal-kalay alaşım oluşumları (Drawdy et al., 1990; Schryer et al., 1990; Grass ve Lintz, 1997) ve (iv) metal tanecikleri çevresinde lokal sıcaklık artışları (Gangal et al., 1990) gibi farklı yaklaşım ve mekanizmalarla açıklanmaktadır.

Alkali-metaller katalizör alanında genellikle çift atomlu moleküllerin geçiş elementlerine daha gcl soğurulması, yüzey kaplanmasının ve moleküler ayrışmanın (dissociation) göreceli olarak arttırılması amacıyla kullanılmaktadır (Somorjai, 1981). Alkali-metaller redoks tepkimelerinde elektropozitif düzenleyiciler olarak yer almakta ve yapılarındaki zayıf bağlı –s elektronlarını vererek elektron alıcı gazların yüzeye kimyasal soğurulma etkinliğini arttırmakta ve elektron verici gaz moleküllerinin ise kimyasal soğurulma etkinliğini zayıflatmaktadır (Vayenas, 2001). Alkali-metallerin geçiş elementlerindeki düzenleyici etkisi ise metal fazındaki elektron yoğunluğunun zenginleşmesi ve yüzeyin bazık yapısındaki artış sonucunda çift atomlu gaz moleküllerinin yüzeydeki ayrışma etkinliğinin artması şeklinde açıklanmaktadır (Wu et al., 2001). Geçiş metal tanecikleri yüzeylerinde elektron yoğunluğunun artması Pd-3d orbitalindeki elektronların yüzeye soğurulmuş haldeki karbon monoksit türevlerinin π -moleküler orbitaline geri verilmesi (back-donation) şeklinde açıklanmakta ve karbon monoksitin kızıl tesi (IR) spektrumdaki emilim bandının daha düşük dalga boyuna kayması ile deneysel olarak kanıtlanmaktadır (Liotta et al., 1996). Alkali-metallerin kimyasal soğurma ve redoks tepkimelerindeki düzenleyici etkisi bazı geçiş metallerine uygulanmış ve moleküler düzeydeki etkileşimlerin redoks tepkimeleri üzerindeki net etkisinin C-O ve N-O gibi çift atomlu gaz moleküllerinde bağ kuvvetinin alması olduğu saptanmıştır (Macleod et al., 2001; Pratt ve King, 2001).

Daha nceki çalışmalarımızda boş kalay oksit (SnO_2) ve paladyum yüklenmiş kalay oksit (Pd/SnO_2) katalizör örneklerinde CO oksidasyonu mekanistik yaklaşımlarla incelenmiş ve alkali metallerden olarak sodyumun (Na) oksidasyon kinetiğine etkisi TPD (Temperature Programmed Desorption) ve TPR (Temperature Programmed Reaction) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. TPD çalışmalarında kalay oksidin 200°C ve daha yüksek sıcaklıklarda karbon monoksit oksidasyon aktivitesi tespit edilmiş, ve 1% paladyum yüklü kalay oksit (1%Pd/ SnO_2) rneklerinin çok daha düşük bir sıcaklıkta (57°C) ikinci bir aktif merkeze sahip olduğu görülmüştür (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a). Ayrıca paladyum yüklü kalay oksit katalizörlerin 0.1% sodyum ile dopinglenmiş (Na-Pd/ SnO_2) rneklerinde ise daha gelişmiş oksidasyon aktivitesi saptanmış ve TPD eğrilerinden paladyumun oluşturduğu metal aktif merkezlerinden kalay oksit yüzeyine kimyasal olarak soğurulan CO moleküllerinin yayılması (spillover) etkisi ile katalizörü iyileştirdiği saptanmıştır. Sodyum ile düzenlenmiş katalizör örneklerinde ise alkali metal etkisi CO oksidasyon tepkimesinin aktivasyon enerjisindeki azalma ile açıklanmıştır. Bu etki özellikle katalizör reğinin hidrojen gazı ile (%5 H_2/He) 150°C sıcaklıkta 30 dakika süre ile kısmen indirgendiği n işlemden geçmiş örneklerde gözlemlenmiştir. Bu sonuçlara ek olarak, TPR deneylerinde oksidasyon tepkimesinin %50 oranında dönüşüme ulaştığı sıcaklık (light-off) kaydedilmiş ve sodyum ile dopinglenmiş örneklerde light-off sıcaklığında önemli düşüşler gözlenmiştir. Ayrıca katalizör örnekleri farklı hacimlerde karbon

monoksit ile titrasyonu sonucunda düşük sıcaklıklarda katalizör yapısındaki Kristal oksijenin tepkimeye katılma ve kristal içerisinden dış yüzeye difüzyonu araştırılmış ve alkali metal ile dopinglenen örneklerde yüzeyin daha yüksek miktarda oksijen ihtiva ettiği ölçülmüştür (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005b). X-ışını fotoelektron spektroskopisi sonuçları ise alkali ile dopinglenmiş yüzeylerde sodyum paladat ($\text{Na}_x\text{Pd}_3\text{O}_4$) fazlarının varlığını göstermiş ve katalizör yüzeyinde paladyum oksidin üst oksitlerinin varlığı gösterilmiştir.

Söz konusu çalışmalara ek olarak gerçekleştirilmesi planlanan lityum (Li), ve potasyum (K) alkali metalleri ile dopinglenmiş katalizör örneklerinin aktivite ölçümleri ve hidrojen gazının varlığında karbon monoksitin seçici oksidasyonu deneyleri FTIR cihazındaki lazer ışık kaynağının eskimesi ve TPD/TPR deneylerinin gerçekleştirildiği TG/MS cihazındaki kart arızası ve kılcal girişin eskimesi nedeniyle gerçekleştirilememiştir. Acil İhtiyaç Projesi kapsamında TÜBİTAK MAG tarafından 106M159 No'lu proje ile desteklenen bu çalışmada yüksek hidrojen derişimleri altında farklı alkali metallerle dopinglenmiş katalizör örnekleri üzerinde karbon monoksit gazının seçici oksidasyonu incelenmiştir. Ayrıca DRIFTS spektroskopisi ile gerçekleştirilen deneylerde alkali metallerin yüzeyde iyonik halde buldukları saptanmıştır.

YÖNTEM

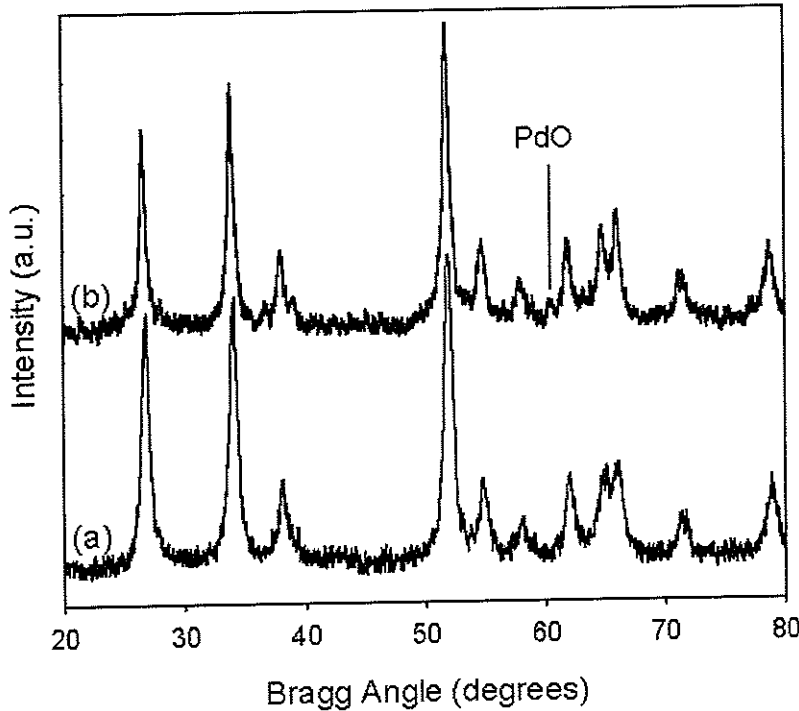
Ağırlıkça %1 PdO/SnO₂ ve ağırlıkça %0.1 Na ile dopinglenmiş (Na-Pd/SnO₂) katalizör örnekleri sol-gel yöntemi ile uygun miktarlarda kalay klorür penta hidrat ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), paladyum asetat ($\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$) ve alkali klorürler (LiCl, NaCl, KCl) (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a) kullanılarak hazırlanmıştır. Kalay alkoksit çözeltisi kalay klorür pentahidratın isopropil alkol ile karıştırılması ile yerinde sentezlenmiş ve çözeltiye distile suyun ilavesiyle hidroliz tepkimesi gerçekleştirilerek sol elde edilmiştir. Bir gece yaşlandırılan çözeltiler 100°C etüvde 6 saat süreyle kurutulmuş, daha sonra 600oC tüp fırında oksijen beslenerek 6 saat süreyle kalsine edilmiş ve kullanıma kadar desikatörde saklanmıştır (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a).

Tüm katalizör aktivite deney ve karakterizasyon ölçümleri öncesi katalizör örnekleri üzerinde bir dizi ön işlemden uygulanmıştır. Yüzey oksijen derişimlerinin dengeye ulaştırılması için katalizör örnekleri 1.3% O₂/He atmosferinde 150 °C sıcaklıkta 20 dakika süreyle ön işleme tabii tutulmuş ve bu örnekler "oksitlenmiş örnekler" olarak tasnif edilmiştir. Ayrıca ön indirgeme işlemi 5% H₂/He atmosferinde 150 °C sıcaklıkta 30 dakika süreyle uygulanmış ve bu örnekler "İndirgenmiş" örnekler olarak tasnif edilmiştir. TPR deney düzeneği tepkime koşullarına bağlı olarak farklı derişimlerde hidrojen (H₂), karbon monoksit (CO) ve oksijen (O₂) gazlarının helyum (He) gazı içerisinde kütle akış kontrol vanaları yardımıyla elde edilen sentetik gaz karışımlarının içerisinde 150 mg katalizör bulunan quartz camından yapılmış diferansiyel reaktöre beslenmesi ve reaktörün içerisinde bulunduğu hızlı tepki veren kontrollü ve zaman programlı bir fırından oluşmaktadır. Reaktör çıkışı 200amu kapasitede

bir kütle spektroskopisi (Hiden HPR-20) ile izlenmektedir. Tüm TPR deneylerinde katalizör örnekleri ön işlem uygulandıktan sonra helyum akışı altında 30 dakika süreyle oda sıcaklığında bekletilmiş, daha sonra sentetik gaz karışımı sisteme toplam 60ml/dakika hızında beslenerek deney başlatılmıştır. Hidrojen-karbon monoksit ve helyum gazından oluşa sentetik karışımın 20 dakika süreyle 25°C sabit sıcaklıkta reaktöre beslenmesinden sonra sıcaklık 2°C/dk hızla 200°C sıcaklığa kadar programlı bir şekilde artırılmış, ve H₂, CO, CO₂, H₂O gaz derişimleri ve yüzde dönüşümleri kütle spektroskopisinden izlenmiştir. Katalizör örneklerinin IR spektroskopisi ile incelenmesinde Bruker Equinox-55 modeli Fourier Transform Infrared Spectrophotometresi (FTIR) cihazı ile Harrick-Praying Mantis modeli DRIFTS hücresi kullanılmıştır. Bu amaçla %20 oranında KBr ile karıştırılarak öğütülen katalizör örnekleri incelenmiştir. Diğer karakterizasyon çalışmaları X-ışını difraktometresi(XRD, Philips, PW 1840), taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve N₂ soğurma tekniği ile yüzey alanı analizi (BET) teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

BULGULAR VE TARTIŞMA

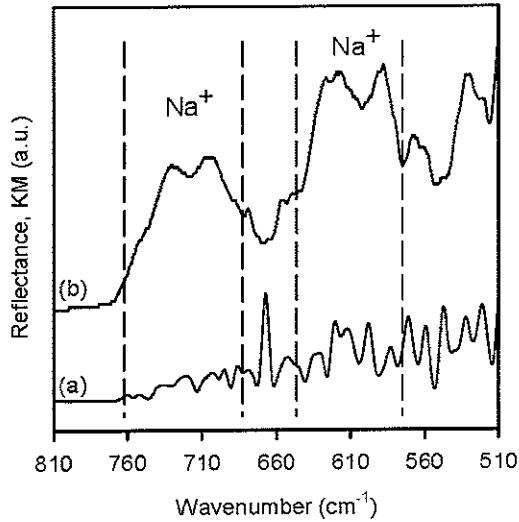
SEM analizleri sonucunda elde edilen katalizör örneklerinin yaklaşık olarak 80nm çapında küresel taneciklerden oluştuğu, ve SnO₂, PdO/SnO₂, alkali-PdO/SnO₂ örneklerinin BET alanlarının 32, 52 ve 54 m²/g, olduğu ölçülmüştür (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a). X-ışını difraksiyonu ile yapılan



Şekil 1. Katalizör öneklerine ait X-ışını difraktometrisi (a) oksitlenmiş Na-PdO/SnO₂ ve (b) oksitlenmiş SnO₂.

incelemelerde temel kristal yapının kasiterit formunda SnO₂ olduğu, (Şekil. 1a) paladyum ve alkali etkisinin derişimlerinin ağırlıkça %1 ve %0.1 olması nedeniyle cihazın hassasiyet sınırı dışında olması nedeniyle gözlemlenemediği, ancak paladyum ve alkali metal varlığının kalay oksit yapısında önemli bir değişikliğe ol açmadığı görülmüştür. (Şekil. 1b). Sadece paladyum eklenmiş kalay oksit örneğinde 60.8° deki omuz yapısı paladyum oksidin (2 0 0) eksenini olarak yorumlanabilmiştir.

Alkali metallerle dopinglenmiş katalizörlerin yüzey kimyası IR spektroskopisi ile incelenmiş ve 1000 – 500 cm⁻¹ bölgesinde (Şekil. 2) sodyum (Na) dopingleyicisine ait yansıma bantları elde edilmiştir. Oksitlenmiş kalay oksit örneklerinden alınan spektrumların arka plan spektrumu olarak kullanılması sonucunda elde edilen diffuse reflectans spektrumlarında alkali metal etkisi 760 – 680 cm⁻¹ ve 650 – 570 cm⁻¹ olmak üzere iki ayrı bölgede tespit edilmiştir (Şekil 2b). Literatürde yer alan çalışmalarda 535 cm⁻¹ bandının Pd⁺⁶ iyonik yapılarına atfedilmesi (Tura et al., 1988), ve daha önce yayınladığımız XPS sonuçları (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2006b) ile uyumlu olarak 760-680 ve 650-570 cm⁻¹ bantlarındaki yansımaların yüzeyde bulunan paladyumun üst oksitleri ve alkali paladat (Na_xPd₃O₄) yapısından kaynaklandığı düşünülmelidir. Farklı ön işlemlerden geçirilerek oksitlenmiş ve indirgenmiş örneklere ait, hidrojen varlığında karbon monoksit gazının seçici oksidasyonu 9000 ppm H₂, 2000 ppm CO ve CO/O₂ oranı 0.17 olan sentetik gaz karışımı kullanılarak 25-200°C aralığında sıcaklık programlı reaksiyon (TPR) sistemi ile sınımış, ve dönüşüm yüzdesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3 de verilmiştir. Şekil 3a ve Şekil 3b den de görüleceği gibi, oksitlenmiş Pd/SnO₂ örneklerinde



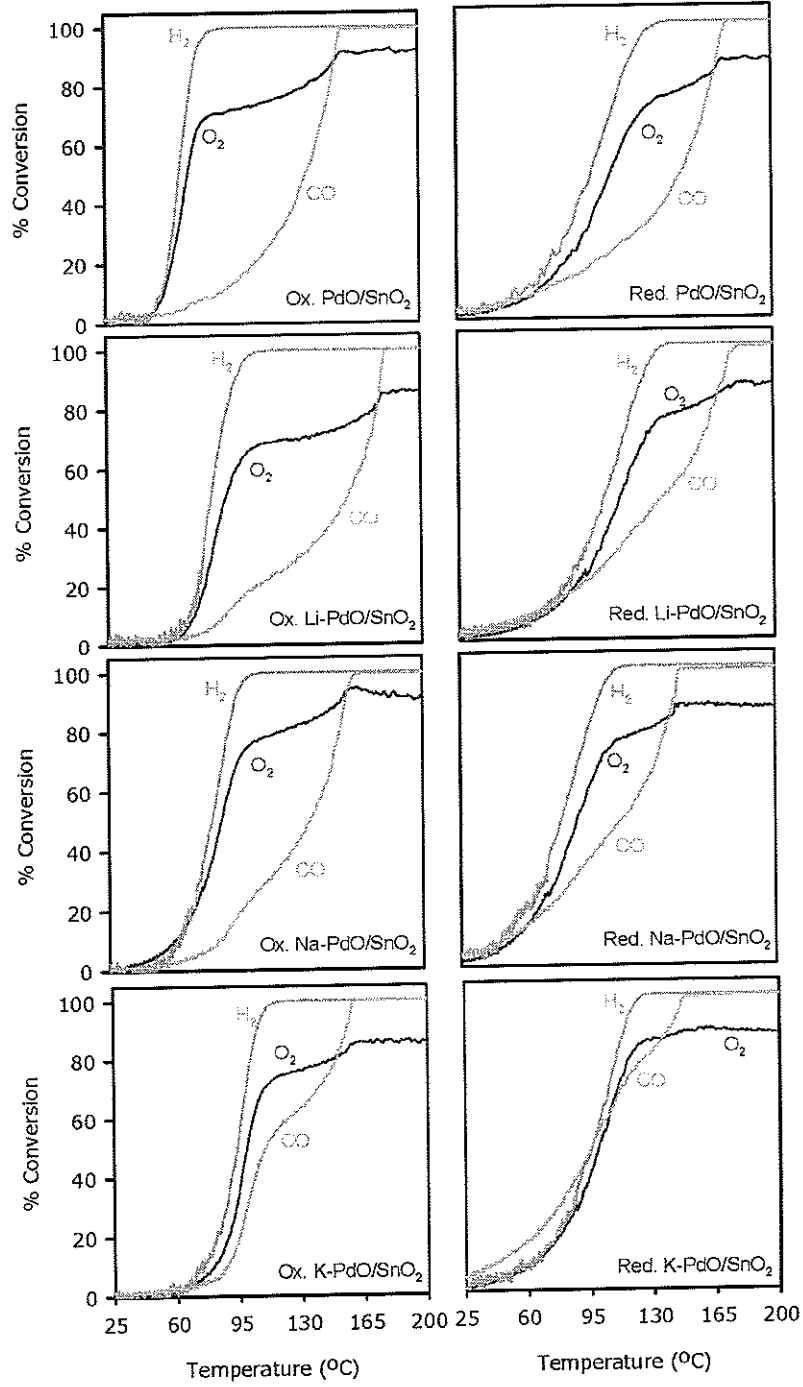
Şekil 2. Sodyum ile dopinglenmiş PdO/SnO₂ katalizörlerinin DRIFTS Spektrumları (a) PdO/SnO₂, (b) Na-PdO/SnO₂.

%50 karbon monoksit ve %50 hidrojen dönüşümlerinin elde edildiği sıcaklıklar (light off) 136°C ve 65°C olarak ölçülmüştür. Yani ön işleme oksitlenmiş PdO/SnO₂ katalizöründe hidrojenin oksidasyon hızı karbon monoksitin oksidasyon hızından çok daha hızlı gerçekleşmekte, diğer bir ifadeyle hidrojen oksidasyonunun aktivasyon enerjisi karbon dioksit oksidasyonunun aktivasyon enerjisinden çok büyüktür. Reformer gazlarının içeriklerindeki düşük miktardaki karbon monoksitin yakıt hücrelerinde kullanılan elektro kimyasal katalizörü zehirlenmesi nedeniyle kullanılamamasının en önemli nedeni seçici karbon monoksit oksidasyonunun etkin bir şekilde yapılamamasıdır. Hidrojenin oksitlenme afinitesinin karbon monoksitten çok daha yüksek olduğu bilindiğinden, bu durum beklenen bir sonuçtur. Katalizörün ön işleme kısmen indirgenmesi sonrasında ise (Şekil 3b) light-off sıcaklıklarında artış kaydedilmiş, karbon monoksit için 150°C, hidrojen için 100°C sıcaklıkları ölçülmüştür. Daha önceki çalışmalarımızda gerçekleştirilen sıcaklık programlı desorpsiyon deneylerinde önceden indirgenmiş katalizör örneklerinin karbon monoksit oksidasyonunda aktivasyon enerjisini azalttığını gözlenmiş, oksitlenmiş örneklerde oksijen ve karbon monoksitin aynı aktif sitelere rekabetçi bir şekilde adsorblanması ve yüzeyin oksijenle kaplanarak karbon monoksit adsorpsiyonunun engellendiğinden saptanmıştı (Mirkelamoglu ve Karakaş, 2005a). Yine aynı çalışmada indirgenmiş katalizör yüzeyinin oksijence fakirleştiğini, ve karbon monoksitin oksidasyonu sırasında oksijenin yüzeye soğurulması, ve yine aynı aktif siteler tarafından karbon monoksit moleküllerinin oksitlendiği saptanmıştır. Ancak hidrojenin varlığında, bu durum tamamen değişiklik arz etmekte ve indirgeme ön işleme katalizörde aktivasyon kaybına yol açmaktadır. Paladyum esaslı katalizörler Mars-van-Krevelen mekanizması olarak adlandırılan ve kristal yapısında bulunan oksijen atomlarının aktif olarak oksidasyon tepkimesine katılması ve gaz fazından soğurulan oksijenin Kristal yapısındaki boşluğu doldurması ile açıklanan bir mekanizma arz etmektedir. Bu durumda özellikle indirgenmiş örneklerde katalizörü oluşturan metal-metal oksit taneciklerin dış tabakalarında oksijence fakir bir yapının oluşması oksidasyon aktivitesinin azalmasının bir açıklaması olabilir. Lityum ile dopinglenmiş ve indirgenmiş katalizörlerin TPR sonuçları Şekil 3c ve Şekil 3d de verilmiştir. Lityum ile dopinglenmiş ve ön işlem sırasında oksitlenmiş örneklerde karbon monoksit ve hidrojen için light-off sıcaklıkları 160°C ve 82°C olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar lityum ile dopinglenmiş katalizörlerin herhangi bir alkali ile dopinglenmemiş katalizöre göre aktivasyon enerjisinin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak önceden indirgenmiş lityum ile dopinglenmiş katalizör örneğinde light-off sıcaklıkları karbon monoksit için 20°C azalarak 140°C ye düşerken, hidrojen için 24°C artarak 106°C sıcaklığa artmıştır. Bu sonuçlar lityum ile dopinglenmiş katalizörlerde önceden indirgeme işleminin karbon monoksit oksidasyonunu hızlandırdığı ve hidrojen oksidasyonunu yavaşlattığı ve alkali ile dopinglenmiş katalizörlerin hidrojen varlığında karbon monoksit oksidasyonunu seçici olarak hızlandırdığı sonucu çıkmaktadır.

Lityum katalizörlerle gerçekleştirilen deneyler, diğer alkali metallerin etkisinin de araştırılması amacıyla sodyum ve potasyum ile dopinglenmiş Pd/SnO₂ katalizörlerle tekrarlanmıştır.

Sodyum ile dopinglenmiş ve ön işlem sırasında oksitlenmiş katalizör örneği ile yapılan sıcaklık programlı oksidasyon deneyinde hidrojen oksidasyonu için light-off sıcaklığında dopinglenmemiş Pd/SnO₂ örneklerine göre 15°C artış kaydedilmiş ancak karbon monoksit oksidasyonunda ölçülen 137°C light-off sıcaklığında bir farklılık gözlenmemiştir (Şekil 3e). Bu noktada sodyum ile dopinglenmiş katalizör örneklerinde hidrojen varlığında karbon monoksit oksidasyonun etkilenmediği sonucu çıkmaktadır. Ön indirgeme işleminden geçmiş sodyum ile dopinglenmiş katalizör örneğinde ise karbon monoksit oksidasyonu için light-off sıcaklığı 21°C azalmış, ancak hidrojen aktivitesinde önemli bir değişiklik gözlenmemiştir (Şekil 3f). Son olarak potasyum ile dopinglenmiş paladyum katalizörleri denenmiş, ve en önemli sonuçlar potasyum dopingli Pd/SnO₂ katalizörlerle elde edilmiştir. Ön işlem sırasında oksitlenen potasyum dopingli örneklerde hidrojen aktivitesi azalırken karbon monoksit aktivitesinde artış gözlenmiş ve light-off sıcaklıkları karbon monoksit için 108°C ve hidrojen oksidasyonu için 92°C değerleri kaydedilmiştir. Aynı katalizör ön işlem sırasında indirgenmesinde ise karbon monoksit oksidasyon aktivitesi ile hidrojen oksidasyon aktiviteleri birbirine çok yakın değerlere sahip olmaktadır. Önceden indirgenmiş örneklerde toplam karbon monoksit dönüşümü hidrojen dönüşümünden daha yüksek olmakta ve 100°C sıcaklıkta hidrojen ve karbon monoksitin dönüşüm yüzdeleri aynı olmaktadır.

Farklı alkali metallerin hidrojen oksidasyonunu baskılayarak karbon monoksit oksidasyonunu daha seçici gerçekleştirmesi alkali metallerin elektron alıcı gazların adsorpsiyonunu tercih etmesi olarak açıklanabilir. Alkali metallerin farklı -s elektron enerji seviyelerine sahip olması ve elektronegativitelerinin farklılığı nedeniyle karbon monoksit adsorpsiyonunu tercih etmesi ve sonuç olarak C-O bağ enerjisini azaltması seçici oksidasyon konusunda önemli bir bulgudur. Benzeri sonuçlar literatürde yer almasına karşılık (Vayenas, 2001) mevcut bulgular hidrojen ve karbon monoksit seçici oksidasyonunda ilk bulgulardır. Bu sonuçlar alkali metallerle dopinglenen Pd/SnO₂ katalizörlerde karbon monoksit ve hidrojen oksidasyon aktivitelerinin farklı alkali metaller kullanılarak değiştirilebilmesi önemli bir bulgu olup, tasarlanabilir katalizör aktiviteleri ve light-off sıcaklıkları alkali metalin değiştirilmesi ile mümkün olabileceğini göstermektedir.



Şekil-3 Hidrojen varlığında karbon monoksidin seçici oksidasyonu (TPR): H₂= 9000 ppm, CO=2000 ppm, CO/O₂=0.17 , GHSV=6400 s⁻¹ a) Oksitlenmiş Pd/SnO₂ b) İndirgenmiş Pd/SnO₂ c) Oksitlenmiş Li- Pd/SnO₂ d) İndirgenmiş Li-Pd/SnO₂ e) Oksitlenmiş Na-Pd/SnO₂ f) İndirgenmiş Na-Pd/SnO₂ g) Oksitlenmiş K-Pd/SnO₂ h) İndirgenmiş K-Pd/SnO₂

SONUÇ

Hidrojen gazı varlığında karbon monoksit gazının seçici bir şekilde oksidasyonu farklı alkali metallere dopinglenmiş Pd/SnO₂ katalizör örnekleri kullanılarak TPR tekniği ile test edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel koşullarda alkali ile dopinglenmiş katalizör örneklerinde hidrojen oksidasyonunun göreceli olarak baskılandığı ve karbon monoksit oksidasyonunun ise daha seçici ve daha düşük aktivasyon enerjisiyle gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Ayrıca katalizör örneklerinin indirgeyici ve oksitleyici farklı ön işlem ortamlarında aktivitelerinde farklılıklar olduğu ve ön işlem sırasında indirgenen örneklerin karbon monoksit oksidasyonunda daha aktif oldukları sonucuna varılmıştır. Farklı alkali metallere yapılan deneyler sonucunda karbon monoksit aktivitesindeki artışın K>Na>Li>dopinglenmemiş sıralamasına uygun gerçekleştiği, hidrojen aktivitesinin ise bu sıralama ile ters yönde değiştiği sonucuna varılmıştır. DRIFTS tekniği kullanılarak yapılan ölçümlerde alkali metallere yüzeyde iyonik halde buldukları, XPS sonuçları ile uyumlu bir şekilde (Mirkelamoğlu, 2006) paladyumun üst oksitleri ile bağlantılı olduğu ve yüzeyde (A_xPd₃O₄) yapısında yer aldıkları anlaşılmıştır.

Çalışmaların bundan sonraki aşamalarında aynı alkali metallere daha yüksek oranlarda kullanıldığı katalizör örnekleri ile karakterizasyon ve aktivite deneyleri sürdürülecek ve en uygun dopingleme oranları tespit edilerek farklı hidrojen ve oksijen derişimlerinin test edilmesi planlanmaktadır.

REFERANSLAR

- Amalric-Popescu, D., Bozon-Verduraz, F., SnO₂-supported palladium catalysts, activity in deNO_x at low temperature, *Catal. Lett.* 64, 125-128, (2000).
- Armor, J. N., The multiple roles for catalysis in the production of H₂, *Appl. Catal. A* 176, 159-176, (1999).
- Drawdy, E., Hoflund, G. B., Gardner, S.D., Yngvadottir, E., Schryer, D.R., Effect of pretreatment on a platinized tin oxide catalyst used for low-temperature CO oxidation, *Surf. Interface Anal.* 16, 369-374, (1990).
- Emiroglu, S., Bârsan, N., Weimar, U., Hoffmann, V., In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂, *Thin Solid Films* 391, 176-185, (2001).
- Fuller, M. J., Warwick, M. E., The catalytic oxidation of carbon monoxide on tin(IV) oxide, *J. Catal.* 29, 441-450, (1973).
- Gadgil, M. M., Sasikala, R., Kulshreshtha, S. K., CO oxidation over Pd/SnO₂ catalyst, *J. Mol. Catal.* 87, 297-310, (1994).
- Gangal, N. D., Gupta, N. M., Iyer, R.M., Microcalorimetric study of the interaction of CO, O₂ and CO + O₂ with Pt/SnO₂ and SnO₂ catalysts, *J. Catal.* 126, 13-25, (1990).
- Gélin, P., Primet, M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts, a review, *Appl. Catal. B* 39, 1-37, (2002).
- Grass, K., Lintz, H. G., 1997, The kinetics of carbon monoxide oxidation on tin(IV) oxide supported platinum catalysts, *J. Catal.* 172, 446-452, (1997).
- Hahn, S. H., Bârsan, N., Weimar, U., Ejakov, S. G., Visser, J. H., Soltis, R. E., CO sensing with SnO₂ thick film sensors, role of oxygen and water vapour, *Thin Solid Films* 436, 17-24, (2003).
- Kohl, D., Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, *Sens. Actuators* 18, 71-113, (1989).
- Kulshreshtha, S. K., Sasikala, R., Pd/SnO₂ and Pt/SnO₂ catalysts, spill over effects, *Indian J. Chem.* 33A, 115-119, (1994).
- Liotta, L. F., Martin, G. A., Deganello, G., The influence of alkali metal ions in the chemisorption of CO and CO₂ on supported palladium catalysts, a Fourier transform infrared spectroscopic study, *J. Catal.* 164, 322-333, (1996).
- Macleod, N., Isaac, J., Lambert, R. M., Sodium promotion of Pd/γ-Al₂O₃ catalysts operated under simulated "three-way" conditions, *J. Catal.* 198, 128-135, (2001).
- Mirkelamoglu, B., Karakas, G., CO oxidation over palladium- and sodium-promoted tin dioxide, catalyst characterization and temperature-programmed studies, *Appl. Catal. A* 281, 275-284, (2005).
- Mirkelamoglu, B., Karakas, G., The role of alkali metal promotion on CO oxidation over PdO/SnO₂ catalysts, submitted to *Appl. Catal. A*, 289, 84-94, (2006).
- Pratt, S. J., King, D. A., Coverage dependent promoter action, K adsorption and reactions with CO and CO₂ on Pd{110}, *Surf. Sci.* 540, 185-206, (2003).
- Schryer, D. R., Upchurch, B.T., van Norman, J. D., Brown, K. G., Schryer, J., Effects of pretreatment conditions on a Pt/SnO₂ catalyst for the oxidation of CO in CO₂ lasers, *J. Catal.* 122, 193-197, (1990).
- Sheintuch, M., Schmidt, J., Lechman, Y., Yahav, G., Modelling catalyst-support interactions in carbon monoxide oxidation catalysed by Pd/SnO₂, *Appl. Catal.* 49, 55-65, (1989).

Siciliano, P., Preparation, characterization and applications of thin films for gas sensors prepared by cheap chemical method, *Sens. Actuators B* 70, 153-164, (2000).

Skoglundh, M., Fridell, E., Strategies for enhancing low-temperature activity, *Top. Catal.* 28 (1-4), 79-87, (2004).

Stark, D. S., Harris, M. R., Catalysed recombination of CO and O₂ in sealed CO₂ TEA laser gases at temperatures down to -27 °C, *J. Phys. E, Sci. Instrum.* 16, 492-496, (1983).

Somorjai, G.A., The catalytic hydrogenation of carbon monoxide. The formation of C₁ hydrocarbons, *Cat. Rev. -Sci. Eng.* 23, 189-202, (1981).

Takeguchi, T., Takeoh, O., Aoyama, S., Ueda, J., Kikuchi, R., Eguchi, K., Strong chemical interaction between Pd and SnO₂ and the influence on catalytic combustion of methane, *Appl. Catal. A* 252, 205-214, (2003).

Tanaka, H., Ito, S., Kameoka, S., Tomishige, K., Kunimori, K., Catalytic performance of K-promoted Rh/USY catalysts in preferential oxidation of CO in rich hydrogen, *Appl. Catal. A* 250, 255-263, (2003).

Tura, J. M., Regull, P., Victori, L., de Castellar, M. D., XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods, *Surf. Interface Anal.* 11, 447-449, (1988).

Vayenas, C. G., Bebelis, S., Pliangos, C., Brosda, S., Tsiplakides, D., *Electrochemical Activation of Catalysis*, Kluwer Academic/Plenum, New York, pp. 35, (2001).

Wu, H., Liu, L., Yang, S., Effects of additives on supported noble metal catalysts for oxidation of hydrocarbons and carbon monoxide, *Appl. Catal. A* 211, 159-165, (2001).