

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KATALİTİK KONVERTÖRLERİN DEAKTİVASYON
MEKANİZMALARININ MİKROYAPISAL ve KİMYASAL İNCELEMESİ**

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN TASTON MERKEZİ**

104104

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. İbrahim Burç MISIRLIOĞLU

506981066

104104

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 11 Haziran 2001

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Haziran 2001

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Okan ADDEMİR

[Signature]

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. E. Sabri KAYALI (İ.T.Ü)

[Signature]

Prof. Dr. Arif Nihat GÜLLÜOĞLU (Marmara Üniv.)

[Signature]

HAZİRAN 2001

ÖNSÖZ

Bu yapılan çalışma günümüzde otomobillerden çıkan zehirli egzoz gazlarının zehirsiz hale dönüştürüldüğü katalitik konvertörlerin işleyişini ve kullanımla beraber işlevlerini yitirme sebeplerine dair bazı incelemeleri içermektedir. Tez içinde bahsi geçen kullanılmış ve yeni konvertörlerin hangi marka araçtan temin edildiği açıklanmamıştır. Ülkemizde çevre bilinci henüz yeni önem verilen bir konu iken bu çalışma, katalitik konvertörlerin incelenmesi üzerine ülkemizde gerçekleştirilmiş ender çalışmalardan biridir. Bu çalışmanın daha da detaylandırılmasının ve ülkemiz genelinde üzerine gidilmesinin, taşıtların çevreye verdikleri zararın en aza indirilmesi için önem taşıdığına inanıyorum.

Hayatta her zaman desteğini arkamdan çekmeyen, imkanlarını benden esirgemeyen sevgili aileme şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışmasının ortaya çıkmasında bize en geniş imkanları sunan, kurduğu laboratuvarlar ile teknolojiyi yakından takip etmemizi sağlayan, sevgi ve saygıyla andığımız merhum hocamız Prof.Dr. Adnan TEKİN'e , tez çalışması boyunca her türlü desteği veren Prof.Dr. Okan ADDEMİR'e, çalışmanın yürütmesinde yoğun şekilde fikirlerini ve bilgisini bana aktaran Yrd.Doç.Dr. Sedat ALKOY'a, tüm çalışmalarında sayısız yardımı benden esirgemeyen Metalurji Müh. Alper YEŞİLÇUBUK'a, analizlerimde büyük yardımını aldığım mühendis İnci KOL'a, benimle beraber yüksek lisans tezlerini hazırlayan Tolga TAVŞANOĞLU'na , Bora ALPARSLAN'a , EPMA çalışmalarında tecrübesinden yoğun şekilde faydalandığım Hüseyin SEZER'e teşekkür ederim.

Haziran 2001

İ.Burç Mısırlıoğlu

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	V
ŞEKİL LİSTESİ	VI
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
2.1 Katalizin Tanımı	3
2.1.1 Aktivasyon Enerjisinin Etkisi	6
2.1.2 Katalist Döngüsü	7
2.1.3 Katalist Aktivitesi	9
2.2 Emisyon Kontrolü	11
2.2.1 Konvertör İçindeki Katalistlerin Operasyon Koşulları	15
2.2.2 Benzinli Motorlarda Kullanılan Katalitik Konvertörler	17
2.2.3 Katalitik Konvertör İçindeki Etkin Parametreler	20
2.2.4 Katalitik Konvertör İçinde Yer Alan Reaksiyonlar	21
2.3 Katalitik Konvertör İçinde Deaktivasyon	30
2.3.1 Kimyasal Zehirlenme	31
2.3.1.1 Heterojen Yüzeylerde Bölgesel Afinite Dağılımı	35
2.3.2 Kurum Oluşumu	37
2.3.3 Sinterleşme ile Deaktivasyon	38
2.3.3.1 Kristalit Parçalanması ve Geri-Dispersiyon	43
2.3.4 Diğer Deaktivasyon Mekanizmaları	46
2.4 Heterojen Katalist Yüzeylerin Karakterizasyonu	48
2.4.1 Katalist Yüzeylerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler	49
2.4.2 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) Cihazının Temel Özellikleri	52
2.4.2.1 Elektron Demetinin Özellikleri	53
2.4.2.2 X-Işını Spektrometreleri	53
2.4.2.3 Optik Mikroskop	56
2.4.3 Inductively Coupled Plasma Spectrometry - Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi (ICP)	57
2.4.4 BET (Brunauer-Emmet-Teller) Cihazı	58
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	60
4. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI	64
4.1 Mikroyapısal Karakterizasyon	64
4.1.1 Tane Büyümesi	72
4.1.2 Altlık Erozyonu	73
4.1.3 EPMA ile Katalist İncelemeleri	75

4.2 BET Yüzey Alanı Ölçümleri	76
4.3 ICP Analizleri	77
4.3.1 ICP ile Katalist Analizleri	78
4.3.2 ICP ile Zehirleyici Element Analizleri	80
5. GENEL SONUÇLAR	82
KAYNAKLAR	84
EKLER	87
ÖZGEÇMİŞ	88



TABLO LİSTESİ

	Sayfa No.
Tablo 2.1 :Değişik yakıtların yanma ürünleri ve sıcaklıklar	15
Tablo 2.2 :Çeşitli türlerde katalist uygulamaları	16
Tablo 2.3 :A.B.D.'nde son yıllarda öngörülen ve gelecek için planlanan emisyon değerleri	17
Tablo 2.4 :Farklı katalistlerin adsorbsiyon davranışları	25
Tablo 2.5 :Elektronik Yapı-Toksiklik İlişkisi	33
Tablo 4.1 :BET Sonuçları	77
Tablo 4.2 :Pt ve Rh katalistleri için ICP sonuçları	79
Tablo 4.3 :ICP ile Pb analizi sonuçları	81



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No.
Şekil 2.1 : Au-Pt alaşımının değişen Au oranına göre katalitik aktivitesi	5
Şekil 2.2 : Cu'ın çeşitli reaksiyonlardaki kataliz etkisi	6
Şekil 2.3 : Volkan eğrisi	8
Şekil 2.4 : Katalist taneciklerinin altlıkla olan tutunma mekanizmalarının şematik gösterimi	10
Şekil 2.5 : Metal altlıklı (veya metal filtreli / base metal) konvertör ile seramik filtreli nadir metal katalisti içeren konvertör arasındaki dönüşüm verimi farkı	12
Şekil 2.6 : Filtre olarak seramik bal peteğine sahip tipik bir katalitik konvertör	13
Şekil 2.7 : Seramik bal peteği yapısı	14
Şekil 2.8 : Değişik türde konvertör uygulamaları	19
Şekil 2.9 : CO , NO , C ₃ H ₆ dönüşümlerini gösteren grafik	23
Şekil 2.10 : Değişik mol oranlarında katalist yüzeylerinin adsorbsiyon davranışları	24
Şekil 2.11 : Pt'nin (100) yüzeyindeki S birikmeleri.	34
Şekil 2.12 : Pt'nin farklı atom düzlemlerinin S tarafından örtülmesi halinde meydana gelen farklı aktivite kayıpları	34
Şekil 2.13 : Pt yüzeyinin Pb ile zehirlenmesi durumunda artan Pb miktarı ile Pt'de meydana gelen aktivite kaybı	37
Şekil 2.14 : γ -Al ₂ O ₃ altlık üzerindeki Pt kristalitlerinin TEM Mikrografı	39
Şekil 2.15 : Pd'un artan sıcaklıkla değişik gazların mevcudiyetlerinde tane büyümesi davranışı	41
Şekil 2.16 : Al ₂ O ₃ altlık üzerinde Pt'nin farklı H ₂ atmosferlerinde sinterleşme davranışı	42
Şekil 2.17 : Pt/Al ₂ O ₃ 'ün oksijen atmosferinde sinterleşme ve geridispersiyon davranışı	44
Şekil 3.1 : BET için hazırlanan numunelerin geometrisi	63

Şekil 4.1	: 0 km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü	64
Şekil 4.2	: 25 bin km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü	65
Şekil 4.3	:50 bin km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü	65
Şekil 4.4	: Kordiyerit ve alümina altlığın kesit görüntüsü	66
Şekil 4.5	: 50 bin km'deki konvertörün kanal numunesinin görüntüsü	67
Şekil 4.6.	: 25 bin km'deki konvertörün BSE görüntüsü	68
Şekil 4.7	: 0 km'deki konvertörün kanalında yüksek büyütmede alınmış BSE mikrografi ve bu mikrograf üzerindeki alümina – seryum dağılımı.	69
Şekil 4.8	: 0 km'deki konvertördeki gri tanelerin noktasal analizi	70
Şekil 4.9	: 0 km konvertörde beyaz tanelerin noktasal analizi	71
Şekil 4.10	: Altlığın kesitten SEI görüntüsü ile Ce elementinin Dağılımı	71
Şekil 4.11	: 0 km'deki konvertörün BSE kompozisyon görüntüsü	72
Şekil 4.12	: 25 bin km'deki konvertörün BSE genel mikroyapı Görüntüsü	73
Şekil 4.13	: 50 bin km'deki konvertörün altlıktaki ayrılmanın etkileri ve Ce'un heterojen dağılımı	74
Şekil 4.14	: Aynı bölge üzerinde , kanal ortasında yapılmış bir Pt-Rh-Pd dağılım haritalaması.	75

KATALİTİK KONVERTÖRLERİN DEAKTİVASYON MEKANİZMALARININ MİKROYAPISAL ve KİMYASAL İNCELEMESİ

ÖZET

Hava kirliliği son 20 ila 25 yılda dünyada önemli bir çevre problemi haline gelmiştir. Bunun sebebi hızlı endüstrileşme olup artan taşıt sayısı da beraberinde gelen bir sonuçtur. Motorlu taşıtların egzozlarından çıkan gazlar hava kirliliğinin yaklaşık % 90'lık bir kısmını oluşturur. Bunu hesaba katarak, otomobillerden ve diğer benzinli/dizel taşıtlardan çıkan gazların zararsız hale dönüştürülmesi ile ilgili olarak ilk yasal düzenlemeleri A.B.D. yapmıştır. 1970'lerden başlayarak tüm ülkede taşıtlardan çıkan zararlı gazları nispeten zararsız/zehirsiz hale getirebilecek bir sistemin gerekliliği ortaya konmuştur. Katalitik konvertör en verimli çözüm olarak ortaya çıkmıştır ve 1975 yılında A.B.D. yasaya bağlı olarak bütün otomobillere katalitik konvertör bulundurma zorunluluğunu getirilmiştir. Bundan çok daha önce , Kaliforniya Eyaleti halihazırda taşıtlardan gaz emisyonu ile ilgili yasal düzenlemelere başlamıştı ki günümüzde en sıkı taşıt emisyonu kanunları bu A.B.D'nin bu eyaletindedir. Genel olarak otomobillerin katalitik konvertörlerinin 70 bin ila 80 bin kilometre sonra işlevlerini yitirdikleri düşünülmektedir. Benzinli araçlar için hem işleyiş açısından hem de şekil açısından değişik türlerde konvertörler vardır. Bu tezde en sıkça kullanılan, alümina altlığı üzerinde disperse olmuş Pt ve Rh katalistlerini içeren "Balpeteği yapısındaki konvertörler" ile çalışılmıştır. Çalışmanın sonunda kullanılmış konvertörlerin, yeni bir konvertör ile kıyaslandığında tane büyümesi, altlıkta seryum oksit heterojenasyonu, seramik altlığın mekanik özelliklerinde düşüş ve büyük miktarlarda kataliz kaybına uğradıkları tespit edilmiştir. Ayrıca 25 bin ve 50 bin kilometrelerdeki konvertörlerde gözle görünür bir kurum oluşumu göze çarpmıştır. Yapılan Pb analizleri de kullanılmış konvertörlerde katalist zehirlenmesinin bulunduğu işaret etmektedir.

MICROSTRUCTURAL and CHEMICAL STUDY OF THE DEACTIVATION MECHANISMS IN CATALYTIC CONVERTERS

SUMMARY

Air pollution has become a significant environmental problem on earth in the last 20 to 25 years. This may be attributed to rapid industrialization, and the increasing number of vehicles is a proportional result of that. Nearly 90% of the overall processed / burned gas emissions are released by motorized vehicles. Regarding this fact, U.S.A. was the first to take precautions and go onto some legislative procedure in exhaust gas emissions from automobiles and other gasoline/diesel vehicles. Requirement of a system, which would convert those harmful exhaust gases to relatively non-poisonous ones, has begun to be taken into consideration nationwide starting from the 1970's. Catalytic converter was the efficient solution for the exhaust gas conversions in road vehicles and in 1975, U.S.A. declared, by law, that all the automobiles would have a "catalytic converter". Much before that, California State was already involved in emission legislations. Today, California is also known to have the most strict emission rules and laws. In a general sense, catalytic converters in automobiles are expected to lose their efficiency after some 70 000 or 80 000 kilometers. There are different type of converters for gasoline cars, both in operation mechanism and in geometry. We chose to work with the most widely used "Honeycomb monolith type converters" coated with an alumina washcoat with Pt-Rh catalysts spread on it. As a result of our study, we found that the used up converters showed significant differences in terms of grain growth of the washcoat, heterogenization of cerium oxide in the washcoat, loss of mechanical rigidity of the ceramic filter and dramatic reductions in catalyst quantities when compared to a new one. Coke formation was observed even with naked eye on the converters used for 25 000 and 50 000 kilometers. Result of Pb analysis in the converters also bear questions about the functionality of the catalysts.

1. GİRİŞ

“Katalitik Konvertörlerin Deaktivasyon Mekanizmalarının Mikroyapısal ve Kimyasal İncelemesi” başlığı altında esasen bu yüksek lisans tezinde benzinli araçların katalitik konvertörlerinin zamanla pasivizasyonuna sebep olan parametreler ve özellikle konvertör içinde mevcut ince katalist filmi ve alümina altlığın kullanım esnasında uğradığı değişiklik incelenmiştir. Ağırlıkla EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) , ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer) ve BET tekniklerinin kullanıldığı karakterizasyon çalışmalarından elde edilen bulgulara ve bunların yorumlanmasına tezin deneysel çalışmaları kısmında değinilmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri öncü olmak üzere 1970’li yıllarda bazı batılı otomobil üreticileri tarafından araçların egzoz gazları ile çevreye verdikleri zararı en aza indirmek için üretilen taşıtlarda katalitik konvertör standart olarak takılmaya başlandı. Motorla egzoz arasına konan ve kabaca seramik bir altlık ve bu seramik altlık üzerine emdirilmiş/kaplanmış ince bir katalist filmden oluşan katalitik konvertör , motordan gelen yüksek derecede karbonmonoksit ve azot oksit içeren yanma ürünlerini zehirsiz gazlar olan karbondioksit ve azot gazına dönüştürür. Bu dönüşüm yeni bir konvertör için yüksek verimlilikle gerçekleşebilirken aracın yaptığı kilometre arttıkça dönüşümün verimi düşmekte ve ileri batı ülkelerinde ortalama 80 000 ila 100 000 kilometre sonra dönüştürücü etkisini tamamen yitirdiği kabul edilmektedir. Burada aracın kullanıldığı şartlar , aracın performansı ve yakıtın kalitesi gibi parametreler temelde etkin olup bunların konvertör üzerinde pasivizasyonu hızlandırıcı veya geciktirici etkileri bulunmaktadır. Bu çalışmada esas olarak ince katalist filmin ne tür mekanizmalar ile işlevini yitirdiği incelenmiş ve bununla ilgili bazı örneklemelere yer verilmiştir.

Bugün piyasada mevcut değişik tür araçlarda , kullandıkları yakıtların cinsine göre değişik tür katalitik konvertörler kullanım alanı bulmaktadır. Yakıtların cinsleri farklı

olduklarında yanma ürünleri de farklı özelliklerde olacağından bu zararlı yanma ürünlerini etkisiz gazlar haline dönüştürecek katalist sistemlerinin de doğru şekilde seçilmesi en önemli parametre haline gelmiştir. İşte bu noktada tasarlanan ve uygulanan katalist sisteminin kullanım amacına uygun olup olmadığı veya veriminin hangi mertebelerde olduğu , zamanla deaktivasyona uğrayıp uğramadığı ve teoride düşünülen parametrelerin pratikte ne ölçüde gerçekleştiği katalist sistemlerinin karakterizasyonu sonucu belirlenebilmektedir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1 Katalizin Tanımı

Katalist en temel manada mevcut aktivasyon şartlarında oluşması mümkün olmayan reaksiyonları mümkün hale getiren veya mevcut reaksiyonun hızını artıran ve reaksiyonlar sonucunda hiçbir şekilde ürünler tarafında yer almayan kimyasal madde/maddeler olarak tanımlanabilir. Bugün kimya endüstrisinde pek çok üretim ve proses katalistlerin yardımı ile gerçekleşmektedir. Aşağıda çok basit bir katalist destekli reaksiyon örneği verilmiştir



Burada katalist X maddesidir ve reaksiyonların içine girmiş fakat ürünlerin arasında yer almamıştır. Bu şekilde katalistler mevcut şartlarda defalarca işlevlerini yerine getirebilmekte ve kayba uğramadan uzun süreler kullanılmaktadırlar. Katalistin en genel maksadı reaktan bileşiklerin moleküler bağlarını zayıflatmak veya koparmak suretiyle arzulanan reaksiyonun gerçekleşmesini ve ürünlerin oluşumunu sağlamaktır.

Katalist sistemleri çeşitli formlarda olabilmektedir . Bulk metal veya alaşımlar , altlıklı metal veya alaşımlar , oksit halde metaller , altlık üzerine disperse edilmiş / kaplanmış oksit halde alaşımlar , sülfidler , zeolitler ve diğer doğal hammaddelerin değişik formları şeklinde olabilirler .[2] Bu sistemlerin herbiri değişik karakterizasyon yaklaşımları gerektirmektedir ve değişik tekniklerin herbir sisteme uygulanabilme başarısında da farklılıklar gözlemlenmesi muhtemeldir.[2] Değişik karakterizasyon teknikleri ve cihazları katalistleri farklı açılardan incelememize

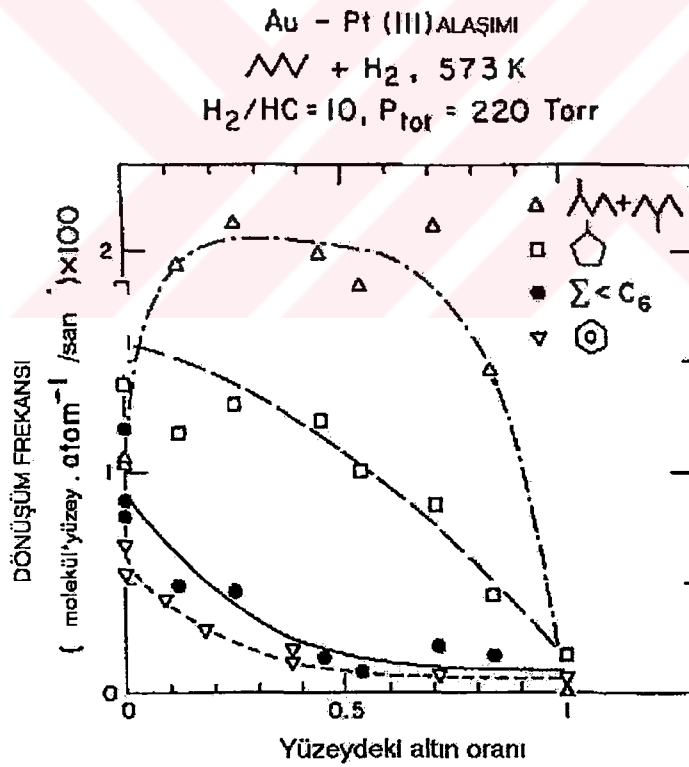
yardımcı olurken değişik yöntemlerin kombinasyonlarının daha sağlıklı ve birbirlerini tamamlayıcı sonuçlar vereceği açıktır.

Yıllar içinde ve özellikle son 20 yıl içinde endüstriyel katalistlerin kullanım alanlarının hızla genişlemesi karakterizasyon tekniklerinin ilerlemesi ve atomsal boyutlara kadar katalistlerin karakterize edilebilmesi ile birebir ilgilidir . Katalistlerin ve reaktanların etkileşimleri günümüzde çok hassas şekilde tayin edilebilmekte ve bunun sonucunda elde edilen veriler daha verimli katalist sistemlerinin tasarlanmasına olanak vermektedir .

Katalistlerin deaktivasyonu terimi ise zamanla mevcut şartların etkisiyle katalistin reaksiyonlar içindeki işlevselliğini kaybetmesi için kullanılır. Deaktivasyon , katalistin zehirlenmesi (katalistin ortamdaki diğer bir madde ile kimyasal bileşik yapması ve bunun mevcut şartlarda geri dönüşünün olmaması) , katalistin yüzey alanının kaybı ve katalistin ortamdan uzaklaşması şeklinde gerçekleşebilmektedir. Katalist deaktivasyonunda diğer bir önemli parametre de termodinamik şartların değişkenliği nedeniyle difüzyon – reaksiyon – deaktivasyon şeklinde oluşabilecek durumun önceden keskin kriterlerle belirlenmesinin güçlüğüdür. Özellikle otomobillerdeki katalitik konvertör sisteminin “heterojen katalist yüzeyi” içerdiği düşünülürse belli teorilerin ve kıstasların tüm sisteme uyarlanması güç olduğu bir durum ortaya çıkmaktadır. Katalitik konvertörler içindeki deaktivasyon hem fiziksel hem de kimyasal yollarla gerçekleşmektedir ve bunların mekanizmaları daha detaylı şekilde ilerde tartışılacaktır.[1]

Metaller ve alaşımlar katalist teknolojisinde anahtar rol oynarlar. Oksidasyon , hidrojen transferi ve hidrokarbon dönüşümlerinin bulunduğu reaksiyonlarda yoğun şekilde kullanılırlar. Birçok katalist uygulamasında reaktanlarla katalistlerin en yoğun şekilde temasını sağlayabilmek için çok yüksek seviyelerde yüzey alanlarına ihtiyaç vardır. Bu amaçla birçok katalist uygulamalı durumlarda metal veya alaşım haldeki katalistin bir altlık üzerinde işlevlerini yerine getirmeleri söz konusudur. Bu çok geniş uygulama şeklinde metal veya alaşım haldeki katalist gözenekli (genellikle seramik esaslı) bir altlık üzerine değişik teknikler kullanılarak çok ince tanecikler halinde disperse edilir.[2] Çok yüksek katalitik aktiviteleri nedeniyle platin grubu

metaller sıkça tercih edilen katalistlerdir.[2] Platin grubu metallerin değişik kombinasyonlarla kullanımı sayesinde selektif reaksiyonların da gerçekleşmesi sağlanabilir. Katalistin ikinci bir metalle alaşımlandırılarak kullanılması da katalitik etkide büyük farklılıkların ortaya çıkmasına sebep olur. Bu özellik alaşım haldeki her iki elementin elektronik yapılarındaki değişikliklerin reaktanlarla girecekleri etkileşimleri doğrudan etkilemelerinden ileri gelmektedir. Ayrıca kullanılan alaşımın ikincil elementi ne oranlarda içerdiği de aktivite ve selektif aktivite üzerinde belirleyici özelliğe sahiptir.[2] Bunun için şekil 2.1'e bakınız. Daha da ileri gidilecek olursa katalist metalin veya alaşımın hangi atom düzlemlerinin reaktanlarla temas halinde olduğu da katalitik aktivite açısından önem taşır. Burada koordinasyon sayısının da bir parametre olarak değerlendirilmesi söz konusudur. Örneğin yapılan bir çalışmada etanın hidrogenoliz¹ reaksiyonunda Ni (100) yüzeyinin Ni (111) yüzeyine oranla çok daha aktif olduğu tespit edilmiştir . [3]

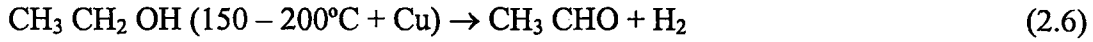


Şekil 2.1 Au-Pt alaşımının değişen Au oranına göre katalitik aktivitesi [2]

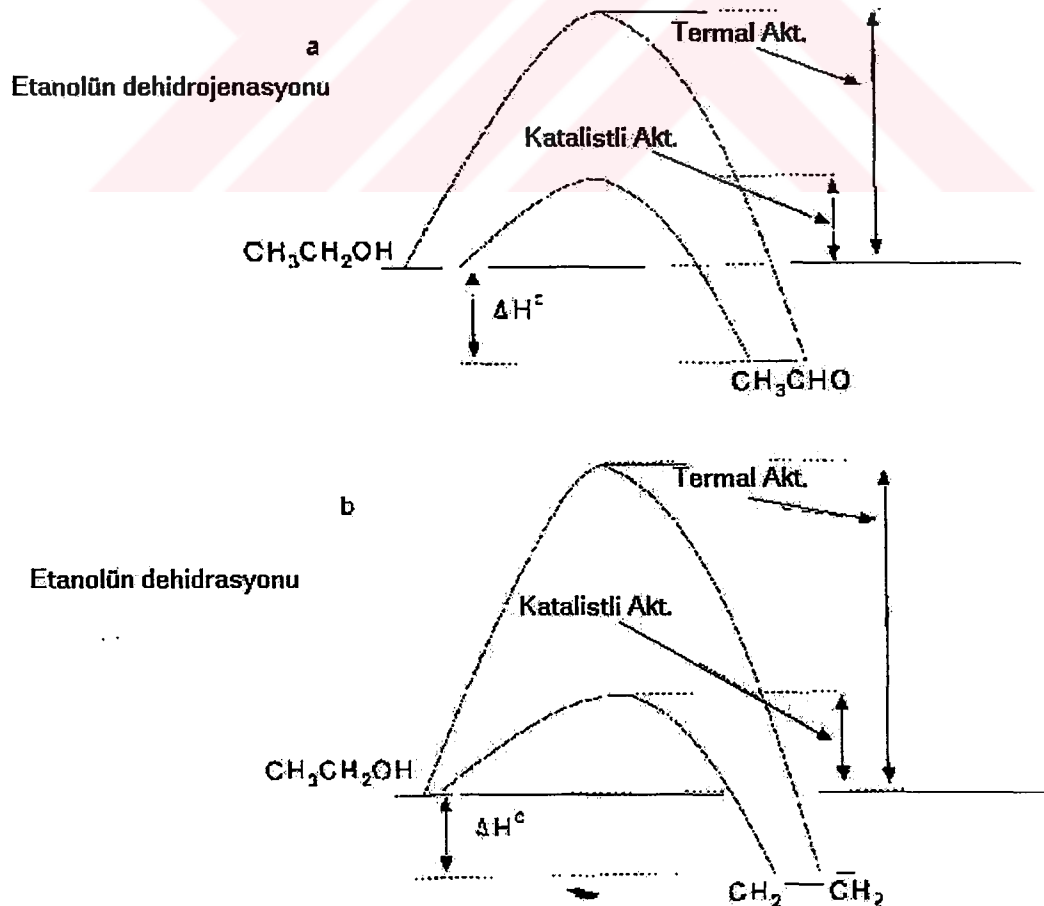
¹ Hidrogenoliz : Kimyasal bir bağın hidrojen tarafından koparılması. Genellikle bir hidrogenoliz katalistinin varlığında gerçekleşir.

2.1.1 Aktivasyon Enerjisinin Etkisi

Bu etkiyi en iyi şekilde açıklamak için aşağıdaki örneğe göz atmak faydalı olacaktır. Burada etanolün dehidrojenasyon reaksiyonlarına bakılacak olursa [4] :



Dehidrojenasyon için gerekli olan yüksek sıcaklıklar bu reaksiyonun aktivasyon enerjisinin de yüksek olduğuna işaret etmektedir. Şekil 2.2'den de anlaşılacağı gibi bakırın varlığı etanolden asetaldehit oluşumunu daha tercihli ve kolay yoldan oluşmasını sağlamaktadır. Burada bakırın fonksiyonu C-H bağının koparılmasını sağlamak ve dehidrojenasyonu sağlamaktır. [4]



Şekil 2.2 Cu'nun çeşitli reaksiyonlardaki kataliz etkisi [4]

Bahsedilen reaksiyonun dehidrasyon şeklinde gerçekleşmesi ise alüminanın katalizörlüğü ile olmakta , termal reaksiyonlarda dehidrasyon ile karşılaşmamaktadır . Alümina asidik karakteri sayesinde ortamda mevcut olduğunda alken oluşumu mümkün hale gelmektedir. [4]

2.1.2 Katalist Döngüsü

Homojen katalizde kinetik faktörler bütün sistemde aynı özellikleri gösterirler. Bir çözelti içinde reaktanlar ve çözünmüş katalistler homojen olarak sistem içinde dağılmış olduklarından reaksiyon hızı ve kinetiği doğrudan doğruya bu maddelerin konsantrasyonlarındaki değişimlerden hesaplanabilir. Ancak heterojen bir sistemde ise aynı durum söz konusu değildir çünkü katalist dağılımı homojenlikten uzaktır. Eğer katı katalist – sıvı veya katı katalist – gaz reaksiyonunu göz önüne alacak olursak gerçekleşmesi gereken adımlar şöyle özetlenebilir :

1. Reaktanların katalist yüzeyine taşınımı
2. Reaktanların katalist yüzeyine adsorbsiyonu
3. Adsorbe olan maddelerin ürünleri oluşturmak üzere reaksiyonları
4. Mevcut yeni ürünlerin katalist yüzeyinden desorbsiyonu
5. Ürünlerin katalist yüzeyinden taşınımı [4]

Burada her ne kadar olan 2. , 3. ve 4. basamaklar reaksiyonun kimyasal ve belirleyici basamakları olarak görünüyorsa da reaktanların fiziksel taşınımı da , yani 1. ve 5. basamaklar , reaksiyon hızı üzerinde belirleyici etkiye sahip olabilirler. [4] Belirtilen nedenlerden dolayı heterojen katalizde kimyasal aktivasyon enerjisinin net tespiti yapılmamakla beraber tüm basamakları içeren hesaplamalara gidilmektedir. Bilimsel çalışmalarda kaba olarak bir kataliz sisteminin , reaksiyonun aktivasyon enerjisi 10 kcal / mol ise kimyasal kontrollü , 3-4 kcal / mol mertebelerinde ise fiziksel taşınım kontrollü olduğu varsayılır. [4]

Katalist yüzeyine reaktanların adsorbe olmasının da belli optimum limitleri vardır. Örneğin çok zayıf bir adsorbsiyon sonunda istenen reaksiyonlar oluşamayacağı gibi

çok kuvvetli adsorbsiyonlarda katalist reaktanlar tarafından zehirlenmiş olur ve işlevini yitirir. Bu şekil 2.3’de “Volkan Eğrisi” ile daha iyi anlaşılmaktadır.



Şekil 2.3 Volkan eğrisi [4]

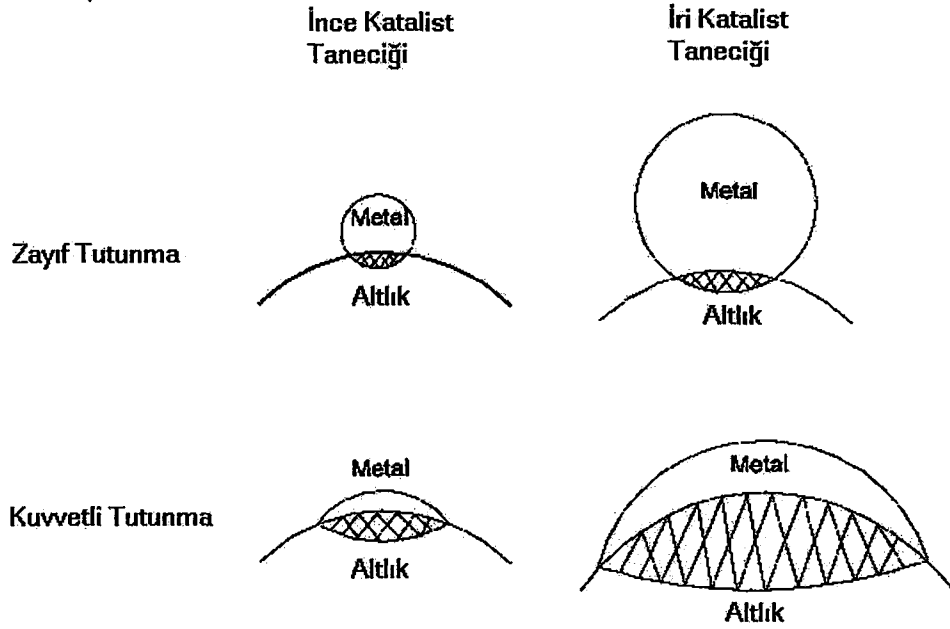
Buna örnek vermek gerekirse hidrojen ve etilen birçok metal katalist yüzeye rahatlıkla adsorbe olabilirken bunların çok azında etilenin hidrojenasyonu gerçekleşir. Ti ,V , Cr , Mo ve W elementleri üzerine etilen öylesine güçlü adsorbe olur ki ortamdaki hidrojenin varlığı hidrojenasyon için fazla bir anlam taşımaz ve reaksiyon durur. [4] Adsorbsiyon temel olarak iki şekilde gerçekleşir :

1. Katalist ile reaktan moleküller arasında Van der Waals kuvvetlerinin oluşması (Fiziksel adsorbsiyon)
2. Katalist ile reaktan arasında kimyasal bağların oluşumu (Kemisorbsiyon)

Fiziksel adsorbsiyon BET cihazının temel çalışma prensibini oluşturmaktadır. Fiziksel adsorbsiyon kolay şekilde geri dönüşü olabilen bir durum iken kemisorbsiyonda oluşan kimyasal bağların tekrar koparılması zordur ve geri dönüşü olmayan veya çok yüksek aktivasyon gerektiren bir durum olarak nitelendirilebilir . [4] Katalist yüzeyine kemisorbsiyon katalistin çoğunlukla zehirlenmesi ve işlevini yitirmesi anlamına gelir.

2.1.3 Katalist Aktivitesi

Kataliz olayı homojen ve heterojen diye ikiye ayrılır. Homojen kataliz genelde sıvı çözelti formundaki reaksiyonlarda gözlemlenirken heterojen kataliz ise değişik fazlar arasında sıkça rastlanan bir olgudur. Aktif bölge olgusuna heterojen kataliz açısından bakılacak olursa ortada tespiti belli matematik modellerine oturtulması zor ve karışık bir durumun mevcudiyeti söz konusudur. Heterojen katalistlerde reaksiyon hızı normal olarak “çevrim frekansı – turnover frequency” şeklinde ifade edilir. Çevrim frekansı birim katalist yüzeyinde veya atomu üzerinde birim zamanda oluşan reaksiyon ürün miktarıdır. Katalist yüzeyi ne kadar büyük olursa aktivitesi de o kadar yüksek olacaktır. Bunun üzerinde etkili olan deaktivasyon mekanizmalarına daha ilerde değinilecektir. Heterojen katalizde bölgesel farklılıklar aynı reaksiyon için sistem içinde değişik aktivitelerin bulunmasına sebep olur. [4] Temel olarak heterojen ve poröz bir yüzeyde katalistin max. aktiviteyi gösterebilmesinin en verimli yolu toz halde veya çözeltiden çöktürülmüş çok küçük kristaller halinde yüzeye dağılmasıdır. Altlığın da ısı açıdan kararlı olması katalist kristallerinin hareket kabiliyetini kısıtlayacağından aglomerasyon ve sinterleşmeyi önleyecektir. Böylece kullanım süresince katalistin sinterleşme ve aglomerasyon yoluyla yüzey kaybı azalacaktır. Bu noktada katalist aktivitesinin büyük ölçüde altlığın da kararlılığına bağlı olduğu anlaşılmaktadır. Poröz altlıklar bazen katalist için toksik etkiye sahip element ve bileşikler de emme kabiliyetine sahip olabilirler. Örneğin poröz karbon altlıklar bu amaçla kullanılmaktadırlar. Katalist aktivitesinin uzun çalışma periyotları boyunca efektifliğini koruyabilmesi için altlık malzemesinin porozitelerinin yüksek sıcaklık , basınçlı ve titreşimli akış şartları altında herhangi bir değişime uğramaması gerekir. Aksi halde ince katalist kristallerinin yüzey kaybı ve sistemin tasarlandığından uzak şekilde çalışması gündeme gelecektir. [4] Bu bahsedilenler otomobil emisyonları için de büyük önem arz etmektedir. Altlıkla katalist taneciklerinin bağlanmasına ilişkin değişik durumlar şekil 2.4’te verilmiştir.



Şekil 2.4 Katalist taneciklerinin altlıkla olan tutunma mekanizmalarının şematik gösterimi [4]

Altlığın asiditesi de metal katalizörün işlevini yerine getirmesinde büyük rol oynar. [2] Katalist metal ile altlık arasında çok güçlü bağlar olması istenmemekle beraber katalistin altlık üzerinde geniş bir temas yüzeyine sahip olması hem katalist kristallerinin altlığa kararlı bir şekilde tutunup ortamın erozif etkisi ile uzaklaşmaması hem de katalist tanesinin ortamla daha geniş reaksiyon yüzeyine sahip olması açısından önemlidir. [4] Katalist kristallerinin altlıkla çok güçlü kimyasal etkileşimleri katalitik etkiye olumsuz katkıda bulunabileceğinden tutunma için bir optimum nokta söz konusudur. Sonuçta altlık katalist metalin elektronik yapısını değiştirerek onu modifiye edebilirken bunun tersi de gerçekleşebilir.[4] Altlığın geometrisi ve morfolojisi de katalist sistemi hazırlanırken katalist kristalitlerinin tercihli emilmesi sonucu aktif bölgelerin oluşumu ve dağılımı üzerinde etkili bir parametredir.

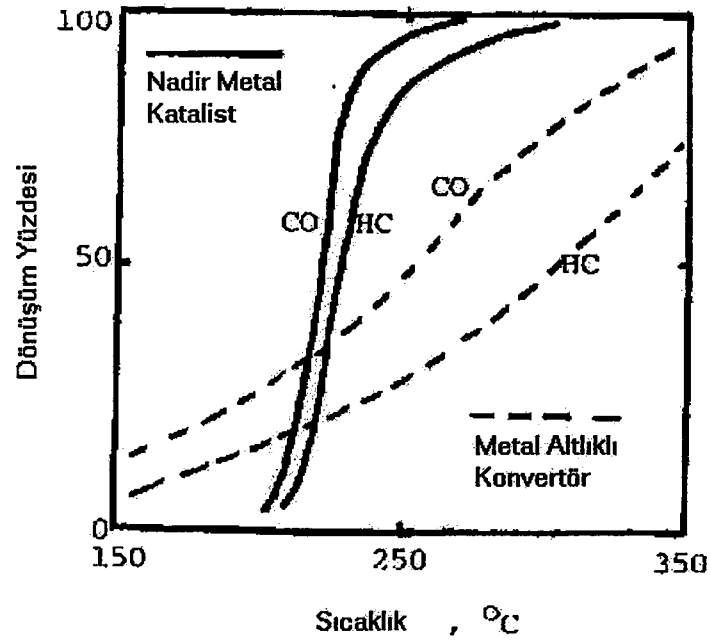
Katalist yüzeyinde oluşan reaksiyonların hızları büyük ölçüde altlıkla ilgilidir. Altlık ortamdaki çeşitli gazların kısmi basınçlarını dengeleyerek reaksiyonların sürekli olarak devamını sağlar. Örneğin otomobil emisyonlarında kullanılan CeO_2 ortamdaki oksijen kısmi basıncını ayarlayarak katalist aktivitesinin sürekliliğini sağlar.

2.2 Emisyon Kontrolü

Bu başlık altında özellikle otomobillerde emisyon kontrolü ve atık gazların etkisiz hale getirilmesine değinilecektir. Motorlu taşıtlarda yanma ürünlerinin doğaya oldukları gibi salınmasının çevresel riskleri ve zararları çok geçmeden anlaşılmış ve yanma ürünü gazların özel katalistler içeren bir filtreden geçirilip nispeten zararsız hale getirildikten sonra atılması düşünülmüştür. Üzerinde ince bir katalist filmi barındıran bu filtreye en genel tabiriyle “katalitik konvertör” veya “katalitik dönüştürücü” denmektedir. Katalitik konvertörler 1970’lerde birkaç değişik tipte tasarlandı.[5] Bunları kaba olarak beşe ayıracak olursak :

- 1) Poröz seramik peletler üzerine emdirilmiş katalist filmi içeren konvertörler
- 2) Bugün hemen tüm otomobillerde kullanılan , seramik bal peteği yapısındaki konvertörler
- 3) Metal altlık veya “base metal” tabir edilen teknolojiye sahip konvertörler
- 4) Alümina emdirilmiş kablomsu sarım içeren konvertörler (Texaco Co.)
- 5) Metal Süngerler (Clyde Engineering) [5]

Konvertörlerin ilk tasarımlarında seramik altlıklı ve metal altlıklı konvertörlerin dönüşüm verimleri çeşitli testlere tabi tutulmuş ve oksitli seramik altlık içeren konvertörlerin daha düşük sıcaklıklarda katalitik dönüşümü yüksek verimde gerçekleştirebildiği ortaya konmuştur.[5] Bu şekil 2.5’den de rahatlıkla görülebilmektedir. Bu tezde incelenmiş olan konvertörler en geniş şekilde kullanılan bal peteği geometrisinde ve seramik yapısında olanlardır. Bunun dışında “base metal” türü konvertörlerin birim kütle üzerinde dönüşüm aktivitesi soy metallerin 100 hatta 1000’de biri kadardır. Ni içeren “base metal” türü konvertörlerde yüksek sıcaklıklarda NiAl_2O_4 gibi altlıkla interaksiyon sonucu oluşmuş aktif olmayan spinaller ortaya çıkabilir. Ayrıca nadir metal katalistleri uzun süreli ve güç çalışma koşullarında geçiş metalleri ve diğer türlere oranla çok daha etklili ve dayanıklı oldukları için tercih edilmişlerdir.[5]

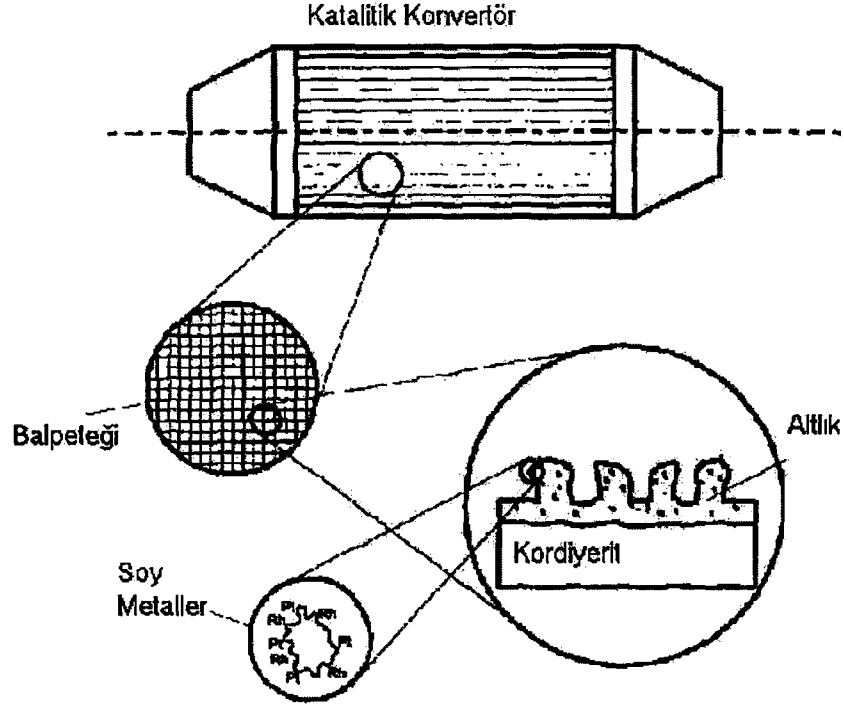


Şekil 2.5 Metal altıklı (veya metal filtreli / base metal) konvertör ile seramik filtreli nadir metal katalisti içeren konvertör arasındaki dönüşüm verimi farkı [5]

Katalitik konvertör motordan çıkan egzoz borusu ile susturucu arasında konumlandırılır ve aracın en zor şartlarda çalışan ünitelerinden biridir. Konumlandırmanın motora yakın bir noktada olması konvertörün kolay ve kısa sürede aktive olması içindir , diğer bir deyişle motordan gelen sıcak gazların konvertörü aktive ettiği ve çalışma sıcaklığına çıkardığı düşünüldüğünde konvertör ile motor arasında fazla mesafe olması nispeten soğuk gazlarla çalışmayı beraberinde getirecektir ki bu da daha uzun sürelerde aktivasyon anlamına gelir. Ancak nadir metallerin aşırı ısınmadan da korunması gerekmektedir , dolayısıyla konvertörün konumlandırılmasında optimum bir nokta söz konusudur.[5] Temel olarak üç ana parçadan oluşur. Bunlar :

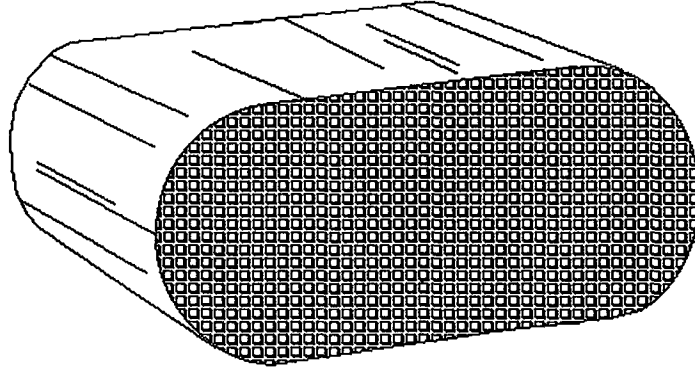
- Seramik filtre (katalist filmi kaplı)
- Dış çelik muhafaza
- Seramik filtre ile çelik muhafaza arasında darbe emici katman

Katalitik konvertörün şematik gösterimi şekil 2.6'dadır.



Şekil 2.6 Filtre olarak seramik bal peteğine sahip tipik bir katalitik konvertör [6]

Burada üretim aşaması en zor olan parça seramik filtre olmaktadır. Balpeteği yapısı da denen bu seramik filtrenin malzemesi kordiyerittir. Kordiyeritin kimyasal bileşimi $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ olup genelde doğal hammaddelerden üretilmektedir. Seramik filtrede bu maddenin tercih edilmesinin temel sebebi doğada bolca bulunan hammaddelerden üretilmesi ve ısı şok direncinin son derece yüksek olmasıdır. Bu özelliği sayesinde kordiyerit değişken sıcaklıklar sonucu çatlama, kırılma vb hasarları çok alt seviyelerdedir.[5] Otomobil egzoz sistemlerinde egzoz gazı sıcaklıkları normal seyirlerde $300 - 400^\circ\text{C}$ civarı olmakta, yüksek performanslı kullanımlarda ve güçlü otomobillerde bu 1000°C 'ye kadar çıkabilmektedir. [6] Bu durumda birkaç dakika içinde 400°C derece gibi sıcaklıklara ulaşılan ortamlara dayanabilen ve yüksek sıcaklıklarda mukavemetini yitirmeyen malzemeye ihtiyaç vardır. Balpeteği yapısında birim hücre ebatları de zaman içinde gazlarla temas yüzeyini artırmak için küçülmüştür. İlk katalitik konvertörlerde in^2 'de 300 kadar petek bulunurken Cornwell ve NGK firmalarının son ürünlerinde birim hücre ebatları $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 'in altındaki seviyelere çekilmiştir. Bu tezde de incelenmiş konvertörlerin seramik bal peteği yapısı şekil 2.7'deki gibidir.



Şekil 2.7 Seramik bal peteği yapısı (Seramik filtre)

Katalitik konvertörlerde dönüştürme veya kataliz işlemini seramik filtrenin üzerine emdirilmiş olan katalist filmi gerçekleştirir. Ancak seramik filtre yani kordiyerit bu ince katalist filmi yüzeyine emdirilmeden önce yüzey porozitesini artırmak ve katalistleri modifiye etmesi için kordiyerit yüzeyi bir altlıkla kaplanır. Çünkü kordiyerit filtrenin yüzey alanı çok küçüktür ($\sim 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$).[5] Esasen kataliste uygulanacak olan altlık malzemesi genelde gamma alümina olarak karşımıza çıkar. Alümina kordiyerit altlık içinden çamur şeklinde geçmeye zorlanır ve filtre kanallarında kalan fazla alümina hava kompresörleriyle temizlenir.[5] Ayrıca alümina ile beraber CeO_2 de bulunur. CeO_2 1000°C 'ye yaklaşan sıcaklıklarda kristal büyümesine uğramakta ancak zirkonya eklenmesi halinde termal kararlılık kazanabilmektedir. CeO_2 'nin kataliz mekanizmasındaki önemine ilerleyen konularda değinilecektir. Katalist film , seramik altlık üzerinde oluşturulan bu poröz altlık içine çeşitli yöntemlerle emdirilir. H_2PtCl_6 çözeltisine daldırma veya çözeltinin seramik yüzeye spreyleneceği bu yöntemlere örnek olarak verilebilir. Ayrıca , seramik petek üzerine çözeltiden çöktürme yöntemi ile olabileceği gibi doğrudan alümina çamur içine karıştırma ve bu çamurun kordiyerit altlık üzerine sıvanması şeklinde de hazırlanabilir.[5] Bugün otomobillerde kullanılan katalistler genelde Pt ve Rh içermektedirler. Bunların oranı ise 5:1'dir. [7] Pd metali de Pt'e alternatif olarak kullanılabilir.

2.2.1 Konvertör İçindeki Katalistlerin Operasyon Koşulları

Motorlu taşıtlarda eğer ateşleme tiplerine göre bir atık gaz sınıflaması yapacak olursak :

- Elektrik ateşlemeli motorlardan çıkan gazlar (Benzinli araçlar)
- Dizel motorlu araçların atık gazları

Benzinli araçların çevreye saldıdığı zararlı gazlar azot oksitler , CO ve yanmamış hidrokarbonlardır. Dizel motorların ise CO ve yanmamış hidrokarbon atıkları benzinli motorlara göre daha düşük seviyelerde iken bu tür motorların ana problemi tanecik emisyonudur.[6] Tablo 2.1’de değişik tür katalitik konvertörlerin çalıştığı gaz bileşimleri verilmiştir.

Tablo 2.1 Değişik yakıtların yanma ürünleri ve sıcaklıklar [6]

	CO (%)	HC (ppm C)	NO _x (ppm)	Partikül (g/kWh)	O ₂ (%)	Redox	Sıcaklık (°C)
Dizel	0.01–0.2	100–2000	200–1000	0.15–0.5	3–15	<1	80–700
Otto fakir yanma	0.05–0.5	1000–5000	100–1000	—	0.5–5	<1	100–900
Otto	0.3–1	1000–5000	50–2500	—	0.1–0.5	1	150–1000
Otto CNG benzinli	0.1–0.5	1000–3000	50–2000	—	0.1–0.5	1	100–900

Bunlar dışında yakıttan ve/veya havadan gelen S , P ve az miktarda alkaliler de mevcuttur. Bu elementlerin katalistler üzerinde zehirleyici etkisi vardır . Özellikle Pb istenmeyen bir element olup katalitik konvertörlü araçlarda bu nedenle kurşunsuz benzin kullanılmaktadır.

Katalitik konvertörlerin verimli çalışabilmesi yani oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarının yüksek verimlerde gerçekleşebilmesi için konvertör içinde “lambda sensörü” denen bir alet yerleştirilmiştir. Bu bir oksijen sensörü olup katalitik konvertördeki oksijen konsantrasyonuna göre motorun hava – yakıt karışımının ayarlanması ve böylece konvertörün max. verimde işlevini yerine getirmesine yardımcı olur. Yüksek verimli stokiyometrik yanma için geliştirilen bu sistem egzoz gazları içindeki oksijen miktarını motordaki lambda sensöründen gelen oksijen

konsantrasyonu verileri ile kıyaslayarak motorun elektronik beynine yanmanın stokiyometrik olması için komut gönderir. [8] Burada hava/yakıt karışımı oran faktörü (A/F Ratio) devreye girmektedir. Eğer yanma çok yüksek oksijenle (yani havayla) gerçekleşiyorsa buna “lean burn – fakir yanma” denir ($14,5 < A/F < 22$). Bu durumda hava oranı çok yüksektir ve lambda oranı² 1’den büyüktür. Eğer yakıt oranı yüksekse lambda oranı 1’den küçüktür. Sistemin mantık prensibi de buna dayanmaktadır. [8] Daha önce belirtildiği gibi egzoz gazlarının sıcaklıkları normal seyir koşullarında (fakir yanma) 300-400°C civarı iken yüklü ve performanslı kullanımda 1000°C’yi bulmaktadır. Egzoz gazlarının oksidasyonu (özellikle CO) ancak yüksek ısı aktivasyonlarda gerçekleştirilebilir. Fakat bu 600-700°C’den sonra uzun süreli reaksiyonlarla imkanı hale gelmektedir ve fazlaca uygulama alanı yoktur. [6] Bu yüzden en verimli dönüşüm katalitik konvertör varlığında olmaktadır , böylece daha düşük sıcaklıklarda yüksek verimde dönüşüm gerçekleşebilir. Bu verim tamamen katalist aktivitesine bağlıdır. Katalitik konvertör içinde CO ve hidrokarbonların katalitik dönüşümü 220°C civarı mümkün olmaktadır. Ancak azot oksitlerin verimli dönüşümü ise daha yüksek katalitik aktivite gerektirmektedir . [6] Tablo 2.2’de değişik emisyon kontrolünde değişik katalist uygulamaları verilmiştir.

Tablo 2.2 Çeşitli türlerde katalist uygulamaları [6]

	Otto Stokiyometrik	Otto, Fakir Yanma	Dizel
CO	3WCC*	Oxi-cat†	Oxi-cat
HC	3WCC	Oxi-cat	Oxi-cat
NO _x	3WCC	Fakir NO _x ‡	Fakir NO _x
Partikül	—	—	Oxi-cat, Partikül Filtreleri
* Nادر metal yüklü 3-yollu katalitik konvertörler		Oxi-cat : Oksitleyici katalist	
† Nادر metal yüklü oksidasyon katalistleri			
‡ NO redüksiyonu için zeolit veya nادر metal katalistler			
§ Katalist kaplı filtreler , partikül tutucu filtreler			

Bütün bahsedilenlerin yanında en önemli parametrelerden biri de benzin kalitesi olarak karşımıza çıkmaktadır. Örneğin benzin içindeki S , P ve Pb varlığı katalitik konvertör içindeki katalistler üzerinde ölümcül etkilere sahip olabilmektedir. Yakıt kalitesinin artırılması katalistlerin pasivizasyonunu geciktireceği gibi hidrokarbon ve

² Lambda Oranı = Anlık A / F oranının stokiyometrik A / F oranına bölünmesi ile bulunan bir değerdir.

azot oksit emisyonlarını aşağı değerlere çekecektir. [6] Yakıt bünyesinde bulunan oksijenatlar da daha düşük CO ve hidrokarbon emisyonu sağlamaktadır. Tablo 2.3'de Amerika Birleşik Devletleri'nde geçerli olan ve gelecek için planlanan emisyon değerleri verilmiştir.

Tablo 2.3 A.B.D.'nde son yıllarda öngörülen ve gelecek için planlanan emisyon değerleri [6]

Emisyon Türü	Dayanım (mil)	1991 → (Tier 0) (U.S. 87)	1994 → (Tier I) (U.S. 94)	2003 yılında (Tier II)
HC	50,000	0.41	0.41	
NMHC	50,000		0.25	
	100,000		0.31	0.125
CO	50,000	3.4	3.4	
	100,000		4.2	1.7
CO (-7°C)	50,000		1.0	3.4
NO _x *	50,000	1.0	0.4	
	100,000		0.6	0.2
NO _x †	50,000	1.0	1.0	
	100,000		1.25	
Partiküller	50,000	0.2	0.08	
	100,000		0.10	0.08

*Benzinli araçlar
†Dizel Araçlar
Emisyon değerleri g/mil cinsinden verilmiştir

Avrupa için günümüzde ve gelecekte öngörülen emisyon değerleri ekte verilmiştir.

Bugün trafikte mevcut araçların çoğunda bulunan TWC³ (Three Way Converter – Üç Yollu Katalitik Konvertör) sistemlerinde HC , CO ve NO_x emisyonları %80-90 mertebelerinde azaltılmaktadır. [6] Ancak burada esas sorun konvertörün çalışma sıcaklığına çıkıncaya kadar olan süredir. Avrupa'da tespit edilmiştir ki HC emisyonlarının % 60 – 80'lik kısmı araç çalıştırıldıktan sonraki ilk 200 saniye içinde meydana gelmektedir. Birçok otomobil üreticisinin problemi bu süreyi kısaltmak ve konvertörün çalışma sıcaklığına en kısa zamanda ulaşmasını sağlamaktır. [6]

2.2.2 Benzinli Motorlarda Kullanılan Katalitik Konvertörler

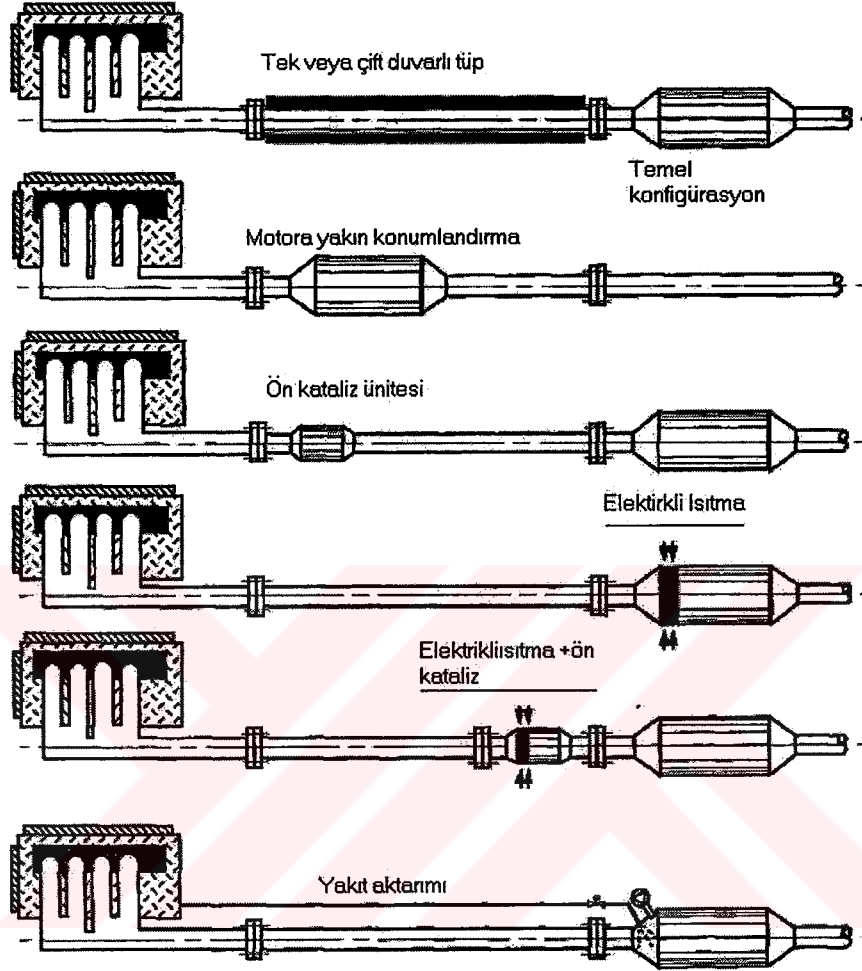
Katalitik konvertörün ana elemanlarından daha önce bahsedilmişti. Burada yanma ürünleri olan gazlarla temas eden yüzeyi inceleyecek olursak yaklaşık 20-40 µm kalınlığında poröz bir altlık üzerine emdirilmiş katalist soy metaller mevcuttur. Seramik filtre üzerinde yaklaşık olarak 400-600 petek/inç² mevcuttur. Seramik filtre

³ TWC (Three Way Converter) : CO ve HC oksidasyonunun yanında NO_x gazlarının da zararsız hale getirildiği konvertör teknolojisi

ağırlıkça % 5 ila 15 civarı Al_2O_3 'den oluşur. Altlığın yüzey alanı $100 - 200 \text{ m}^2 / \text{gr}$ mertebelerindedir. Yüksek gaz temas yüzeyi için bu gereklidir.

Günümüzde üç yollu konvertörler genel olarak Pt ve Rh alaşımlarını katalist olarak kullanılmaktadırlar. Son yıllarda Pt metalinin yerini Pd metali almaya başlamıştır. Burada temel etken nadir metal tüketim masraflarını azaltmaktır. A.B.D.'nde 1975 – 1980 yılları arasında kullanılan oksidasyon katalistleri büyük ölçüde 5Pt-2Pd alaşımı şeklindeydi ve ft^3 içinde yaklaşık 50 ila 70 gr mevcudiyetindeydi. [6] 1981 – 1992 yılları arasında ise GM üretimi araçların çoğunda Pt-Pd-Rh katalistleri (Pt : 30 – 100 g/ft^3 , Pd : 0-120 g/ft^3 , Rh : 5-10 g/ft^3 oranlarında olmak üzere) kullanıldı. Daha sonra yapılan araştırmalarda katalistlerin altlık üzerindeki pozisyonlarının da işlevsellik açısından çok önemli olduğu ortaya çıktı. Bunun üzerine gelişmiş emdirme teknikleri araştırılmaya başlandı. Örneğin yapılan birçok çalışma Pt-Rh katalist sistemlerinde Pd mevcudiyetinin dezavantajları olduğunu ortaya çıkarmıştır. Burada Pd elementinin Rh ile yaptığı alaşım sonucu Pd'un alaşım yüzeyinde zenginleştiği ve bunun sonucu Rh'un içlerde kalarak aktivitesini büyük ölçüde yitirdiği saptandı. [6] Her ne kadar Rh , Pd'a nazaran az bulunan ve pahalı bir element de olsa katalitik konvertörlerde şu an için vazgeçilmez bir unsurdur çünkü azot oksitlerin çok düşük amonyak oluşumu ile redüksiyonunu ancak Rh gerçekleştirebilmektedir. Çalışmalar göstermiştir ki Pd'un varlığında azot oksit redüksiyonu çok düşük verimlerle olmaktadır. Bütün bunlardan yola çıkıldığında görülmektedir ki Pd içerikli katalistlerin kullanımı ancak CO , HC ve NO_x dönüşümlerinin % 90 verimin altında gerçekleştiği durumlarda tercih edilebilmekte veya katalist zehirlenmesine sebep olan element konsantrasyonlarının çok düşük olduğu benzin türlerinin kullanıldığı ülkelerde (Japonya gibi) kullanılmaktadır . 1992 yılında dünya Pd üretiminin sadece %9'u otomotiv katalistleri alanında kullanıldı. Bu kullanım miktarı Pt için toplam üretimin % 45'i , Rh için ise %85 mertebesinde. A.B.D.'nde ve Avrupa'da katalist veriminin yüksek seviyelerde olması için otomotiv üreticilerine çok sıkı kontroller getirilmiş ve motorun ideal / stokiyometrik yanma şartlarında çalışması öngörülmüştür. [6] Ancak Pd elementinin oksitleyici koşullarda daha hızlı aktive olduğu göz önünde bulundurulduğunda aktivasyon süresinin azaldığı ve bu sayede motorun ilk çalıştığı andaki emisyon değerlerinin daha aşağıya çekilmesinin mümkün olması bir avantaj olarak algılanabilir. Katalitik konvertör teknolojisinde soğuk evrenin hızlı geçilmesi ve konvertörün en kısa sürede aktive olması için dış bir kaynaktan ısıtma da uygulanabilir ki bu bazı otomobil üreticilerinin başvurduğu bir

yöntemdir. Konvertörün elektrik dirençleriyle ısıtıldığı bazı uygulamalar vardır. [6]
Çeşitli türde konvertör uygulamaları şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8 Değişik türde konvertör uygulamaları [6]

Şekil 2.8’den de görüldüğü üzere katalitik konvertörün hızlı şekilde aktive olması için önısıtmalı (preheated catalysts for fast light-off technology⁴) sistemler geliştirilmiştir. Bu sistemlerde ana konvertörle motor arasında yer alan bir ön kataliz sistemi gelen egzoz gazlarıyla ilk buluşmayı gerçekleştirir ve üzerinde bulundurduğu yüksek miktarlardaki katalistlerle (yaklaşık 150 g/ft³) egzotermik oksidasyon reaksiyonlarının başlamasını sağlar. Bu egzotermik reaksiyonların ısısı sayesinde ana konvertör normalden daha kısa sürelerde aktive olur. Önkonvertörün hacmi ana konvertörün %10 ila %30’u kadardır.[6]

⁴ Hızlı aktivasyon için önısıtmalı katalistler

Katalitik konvertör içinde katalistlerle koordineli çalışan ve onları destekleyen diğer elemanlar da mevcuttur. Alümina ile birlikte bulunan CeO_2 (Ağırlıkça %30 Civarı veya 1000 g/ft^3) ortamın oksijen kısmi basıncını ayarlayarak oksidasyon verimini yüksek tutmaya çalışırken aynı zamanda altlığın termal stabilitesi , su buharı – gaz reaksiyonlarına da katkıda bulunur. [6] Ir elementi de NO_x redüksiyonunda kayda değer bir katalist olarak kullanılabilir ancak Rh'dan çok daha nadir olarak bulunması ve yüksek sıcaklıklarda uçucu oksitler yapma riski , Ir için otomotiv katalisti olarak kullanılma ihtimalini ortadan kaldırmıştır. Ru ve Ni gibi elementlerin de egzoz gazları üzerinde katalitik dönüşüm etkisine sahip oldukları bilinmektedir ancak bunlar kendi başlarına kullanılabilen katalistler olmaktan çok mevcut nadir element katalistlerine katkıda bulunabilecek oranlarda eklenerek kullanılmaya uygun potansiyel katalistlerdir. Örneğin Ni , H_2S oluşumunu engelleyici etkiye sahiptir ki bu Pt için pasivize edici / zehirleyici bir bileşiktir.[6]

2.2.3 Katalitik Konvertör İçinde Etkin Parametreler

Katalitik konvertör içinde reaksiyonların varlığı kadar bu reaksiyonların oluşumu üzerinde etkisi olan çok önemli birkaç parametre daha mevcuttur. Bunlar :

- Isı ve kütle transferi
- Konvertör içinde akış dağılımı
- Reaksiyonların Kinetiği

Araçların egzozları içinde her ne kadar türbülanslı akış olsa da konvertörün içindeki akış için Reynolds sayısı laminar bölgede kalmaktadır ($20 < \text{Re} < 300$). Dolayısıyla seramik filtrenin girişinin ilk birkaç milimetresinde laminar akışa geçiş gerçekleşmektedir. [6]

Konvertör içindeki ısı transferi esasen egzoz gazları ile altlık arasında meydana gelmektedir. Buna ilaveten konvertör içindeki ekzotermik reaksiyonların oluşumu sonucu da bir miktar ısı açığa çıkmaktadır. Bunun dışında konvertörün hızlı aktive edilmesi için kullanılan elektrik enerjisi de bir ısı elemanı olarak düşünülebilir. Konvertörden ısı kayıpları ise seramik altlığın ısıyı çelik muhafazaya iletmesi ve

oradan da radyasyonla etrafa verilmesi şeklinde olmaktadır. Konvertör içinde akış halinde olan gazla filtrenin teması sonucu konveksiyonla ısı transferi gerçekleşmektedir. [6]

Seramik filtre içindeki gaz akışında konvertör geometrisinden doğan akış farklılıkları ve hız değişimleri konvertör içinde belli bölgelerde hızlı pasivizasyona yol açarken diğer bölgelerin de aktivitelerinin düşük mertebelerde kalmasına yol açar. Bu yüzden konvertör içinde homojen akış olması ve buna göre tasarlanması büyük önem arz etmektedir. [6]

2.2.4 Katalitik Konvertör İçinde Yer Alan Reaksiyonlar

Benzinli bir aracın katalik konvertöründe oluşan temel reaksiyonlar :

Oksidasyon reaksiyonları [9] ;



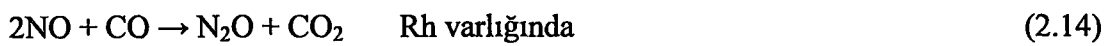
Buradan [6] ;



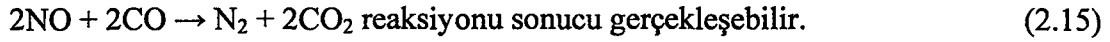
Buharla olan reaksiyon [6];



NO_x redüksiyonu ise [10]



veya bazı durumlarda N_2 oluşumu yine Rh'un varlığında [10]



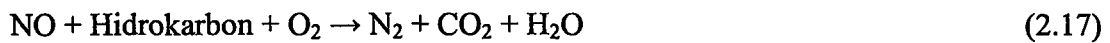
N_2O 'dan N_2 oluşumu ise $\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{CO}_2$ reaksiyonu ile meydana gelir. [10]

Normal şartlar altında bir araçtan çıkan NO_x emisyonu CO ve HC miktarları ile kıyaslandığında düşük oranlarda kalmaktadır. Redüksiyon sonrası klasik N_2O emisyon değerleri 10 ila 140 ppm arasındır. Ancak NO_x sera etkisi yaratan bir gaz (greenhouse gas) olduğundan emisyonu kontrol edilmesi gereken bir bileşendir.[10] NO ve NO_x bileşiklerinin motordaki yanmanın “lean burn” olduğu durumda bile indirgenebilir olmaları istenir çünkü motorda yanmanın sürekli olarak stokiyometrik ve katalistlerin ideal şekilde çalışacakları bileşimlerde olmayacağı açıktır. Aynı durum CO ve HC giderimi konusunda Pt için de geçerlidir. Rh , NO ve NO_x bileşiklerinin indirgenmesinde kullanılan temel katalist element olup aynı reaksiyonları yerine getirebilen Pt elementine kıyasla CO ve S bileşiklerinden daha az etkilenir ve daha az NH_3 oluşumu sağlar. Bu özellikler nedeniyle zamanla NO ve NO_x bileşiklerinin 3 yollu konvertör içinde indirgenmesi Rh tarafından üstlenilmiştir ki Rh'un varlığında Pt'nin NO ve NO_x redüksiyonuna katalist olarak katılımı minimumdur.[6]

3 yollu katalitik konvertör içinde NO_x gazlarının hidrokarbonlarla indirgenmesi durumunda [9] ;



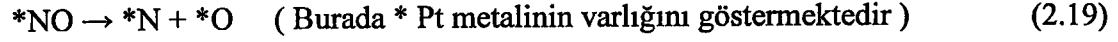
Ayrıca NO gazının konvertör içinde fakir yanma şartlarında (bol oksijenli) hidrokarbonlarca indirgenmesi için olan reaksiyon ise [9];



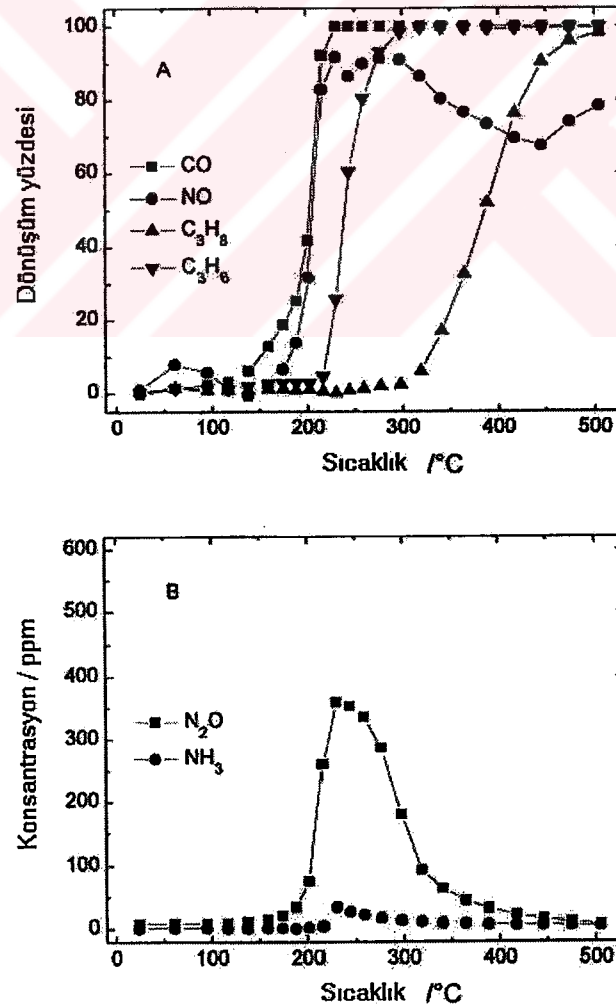
NO_x gazının konvertör içinde NH_3 gazı tarafından indirgenmesi ise [9];



reaksiyonu ile olmaktadır. Burada indirgeyici olan NH_3 ise Pt metalinin varlığında H_2 , NO ve CO gazlarının karışımından izosiyanik asit oluşumunu takiben ortaya çıkar [10];



Buradan HNCO , Al_2O_3 varlığında aşağıdaki reaksiyona uğrar [10];

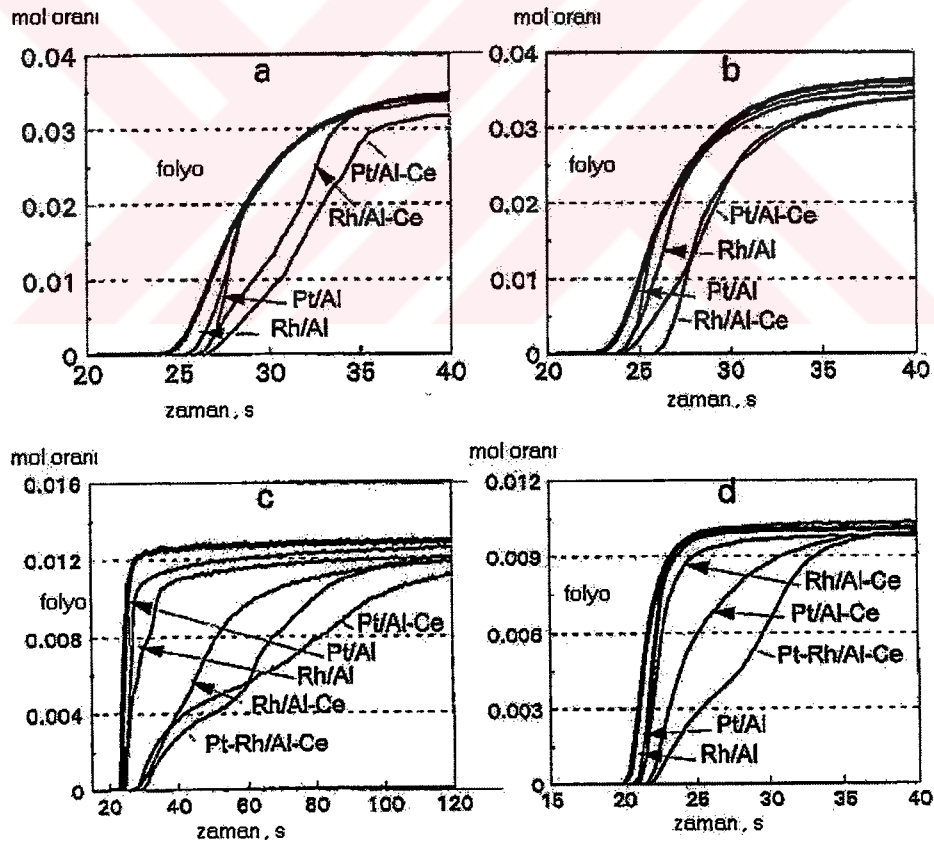


Şekil 2.9 CO , NO , C_3H_6 dönüşümlerini gösteren grafik [10]

300°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda NH₃ oluşumunun keskin bir şekilde düşüşe geçmesinin sebebi HNCO oluşumuna yetecek kadar serbest CO kalmamasıdır. [10]

80 bin km'deki bir aracın üzerinde yapılan testlerde NO_x gideriminde büyük düşüşler kaydedildiği görülmüştür. Bunun da sebebi olarak Pt'nin azalan oksidasyon kabiliyeti düşünülmüştür. [10] Propanın oksitlenmesinde de çok yüksek sıcaklıklar sıcaklıklar gerekli olmaktadır. [10]

Oluşan NH₃ ise katalitik yolla O₂ varlığında NO gazını indirgeyebilir [9];



Şekil 2.10 Değişik mol oranlarında katalist yüzeylerinin adsorbsiyon davranışları[11]

Değişik tür katalistlerin ve adsorbatların davranışı tablo 2.4'de verilmiştir.

Tablo 2.4 Farklı katalistlerin adsorbsiyon davranışları [11]

Adsorbsiyon deneyleri sonuçları

Oksijen Adsorbsiyonu

Katalist	Sıcaklık °C	O ₂ adsorbsiyonu	
		$\mu\text{mol/g cat}$	mmol/g NM
Pt/Al	150	1.1	0.6
	350	1.3	0.7
Rh/Al	150	2.2	5.8
	350	2.6	6.8
Pt/Al-Ce	150	18.9	11.4
	350	15.7	9.5
Rh/Al-Ce	150	9.4	25.4
	350	9.5	25.8

CO adsorbsiyonu

Katalist	T°C	Tüketilen CO	CO ₂ çıkan	C _{sur}
		$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM	$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM	$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM
Pt/Al	150	1.4/0.8	0.05/0.03	1.4/0.8
	350	2.9/1.7	1.3/0.7	1.6/0.9
Rh/Al	150	1.5/3.9	0.14/0.3	1.4/3.6
	350	3.1/8.1	1.3/3.4	1.8/4.8
Pt/Al-Ce	150	3.8/2.3	0	3.8/2.3
	350	14.0/8.3	8.6/5.2	5.3/3.2
Rh/Al-Ce	90	1.5/4.0	0	1.5/4.0
	150	1.3/3.6	0	1.3/3.6
	350	15.7/42.3	9.2/24.8	6.5/17.5

NO adsorbsiyonu

Katalist	T°C	NO tük.	N ₂ ür.	N ₂ O ür.	NO _{sur}
		$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM	$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM	$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM	$\mu\text{mol/g cat}/$ mmol/g NM
Pt/Al	30	10.9/6.3	—	1.4/0.8	8.1/4.6
	160	10.7/6.1	—	1.6/0.9	7.5/4.3
	350	19.9/11.4	0.2/0.1	5.3/3.0	8.9/5.1
Rh/Al	30	14.1/37.0	—	1.2/3.2	11.6/30.6
	160	11.2/29.4	—	1.2/3.2	8.7/23.0
	350	12.7/33.5	—	1.6/4.3	9.5/25.0
Pt/Al-Ce	30	53.1/32.0	4.9/3.0	7.3/4.4	28.6/17.2
	160	64.7/39.0	10.5/6.3	7.7/4.6	28.4/17.1
	350	60.3/36.3	17.5/10.5	6.5/3.9	12.3/7.4
Rh/Al-Ce	30	44.1/119	1.0/2.8	12.7/34.4	16.6/44.9
	160	45.1/122	4.0/10.7	9.3/25.1	18.4/50.1
	350	38.5/104	7.2/19.4	3.1/84.4	17.9/48.4
Pt-Rh/Al-Ce	30	46.0/22.3	6.8/3.3	8.4/4.1	15.6/7.6
	160	68.6/32.3	19.0/9.2	7.8/3.8	15.0/7.3
	350	62.6/30.4	20.4/9.9	4.5/2.2	12.7/6.

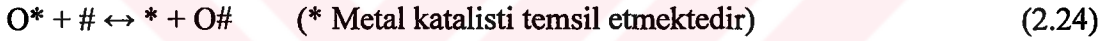
(Yukarıdaki tabloda g cat : gram katalist)

Anlaşılabacağı üzere katalitik konvertör içinde bir dizi karmaşık reaksiyonlar sonucu doğada mevcudiyeti istenmeyen gazlar giderilebilmektedir. Bu reaksiyonların bir çoğu ortamda mevcut olan ince katalist filminin aktivasyonu ile gerçekleşmektedir. Burada önem kazanan diğer bir husus da reaktanların katalist yüzeylerine adsorbsiyonudur. Finlandiya’da Teuvo Maunula ve arkadaşlarının yaptığı bir dizi deneysel çalışma sonucunda esas reaktanlar olan O₂ , CO , NO ve H₂’nin katalist yüzeyine adsorbsiyon karakteristikleri incelenmiştir. Değişik altlıklar üzerinde değişik katalist kombinasyonlarında yapılan deneyler sonucu CeO₂’nin varolduğu

katalitik reaksiyonlarda adsorbsiyonun çok güçlü olduğu tespit edilmiştir.[11] Deney sonuçlarından elde edilen adsorbsiyon davranışları şekil 2.10'da verilmiştir.

Deney sonuçlarından anlaşılmaktadır ki CeO_2 varlığında CO_2 oluşumu alümina varlığında işlev gören Pt ve Rh katalistleri üzerinde oluşan CO_2 miktarından çok daha fazladır.[11] Yapılan deneylerde katalist yüzeyine önceden CO adsorbsiyonunun, O_2 adsorbsiyonunu takiben CO_2 oluşumu üzerinde bariz bir etkisi olmamıştır. [9]

CeO_2 'nin varlığında daha yüksek reaksiyon hızlarına ve birim aktif alan başına daha yüksek verime ulaşılmasının sebebi ise katalist üzerine adsorbe olan oksijenin CeO_2 üzerine transfer olması ve bu sayede katalist yüzeyinde daha fazla reaktanın adsorbsiyonu için yer açılmasıdır. [9] Bu reaksiyon ise ;



şeklinde ifade edilmektedir. Burada # CeO_2 üzerinde herhangi bir bölgeyi temsil eder. Bu oksijen transferinin bütün Pt – CeO_x arayüzeyinde gerçekleştiği tahmin edilmekte olup oksijen atomlarının CeO_x yüzeyine konsantrasyon gradyanı nedeniyle difüze oldukları düşünülmektedir. [9] Fakir yanma (oksijence zengin) durumunda ise bu difüzyon tersinir olmakta yani CeO_x yüzeyinden metal kataliste doğru yön değiştirmektedir. Pt metalinin varlığının Ce–O ve C–O bağlarını zayıflattığı öne sürülmüştür ancak CO ayrışmaya uğramamaktadır. CO^* ile $\text{O}\#$ arasında bir reaksiyonun oksitlenmenin ilk aşaması olduğu düşünülmüş ancak burada Ce'un son derece pasif kalmasından hareketle oksijenin önce Pt yüzeyine difüze olduğu ve daha sonra oksitlenmenin gerçekleştiği anlaşılmıştır. [9] Ayrıca daha önce bahsedildiği gibi CeO_x 'in termal stabilitesini artırmak için katı çözelti oluşturmak üzere eklenen ZrO_2 de altlık üzerinde oksijenin mobilitesini artırarak olumlu katkıda bulunmaktadır.[12] Oksitleyici koşullarda Ce'un içinde bulunduğu aşağıdaki reaksiyonlar da oluşabilir [6] :



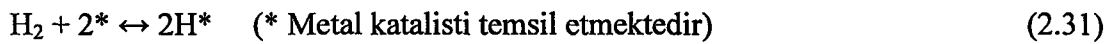


Ayrıca redükleyici koşullarda CeO_2 egzoz gazları üzerinde oksitleyici etki de yapabilir.[6] Bu reaksiyonlar ise :



Yapılan araştırmalar seryum oksitlerin hidrokarbonlarla fazla bir etkileşime girmedğini göstermiştir. Konvertörün oksijen barındırma kapasitesi büyük oranda altlıktaki Ce miktarına ve bunun dispersiyonuna bağlıdır. Mevcut Ce-oksitlerin reaktivitesi ise sıcaklık ve redox koşulları ile alakalıdır.[6]

CeO_2 mevcudiyetinde NO redüksiyonu da , çıplak Pt ve Rh kullanımına göre daha yüksek verimde olmaktadır ve N_2 oluşumu hızlanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda katalist yüzeyine önceden NO adsorbsiyonu katalitik aktiviteyi gözlemlenebilir şekilde düşürmüştür. [9] Ortamdaki H_2 ile NO gazının metal katalist üzerinde indirgenmesi için adımlar [9];



İki azot atomu arasında bağ oluşumu ve N_2 gazının ortaya çıkışı ise [9] ;



reaksiyonları sonucu olmaktadır. Daha sonra serbest kalan oksijenin bir kısmı H₂O buharı oluşumunda tüketilmektedir. Adsorbe olmuş NO gazının N₂ ve N₂O oluşumu için ayrışma reaksiyonu ise [9];



şeklinde gerçekleşir. N₂ ve N₂O oluşum yollarından biri de budur. [9]

Katalist yüzeyinde oluşan , desorbe olmuş N₂O gazından N₂ oluşumu ise [9] ;



reaksiyonu ile gerçekleşebilir.

Bütün bu ifade edilenlerden de görüldüğü üzere nadir metal katalistlerin , disosiyasyon (ayrışma) , oksitlenme , redüksiyon gibi reaksiyonların hepsinde rol alması kaçınılmazdır. Katalist yüzeyine tercihi adsorbsiyon ve/veya bazı atom veya moleküllerin diğerlerine göre öncelikli adsorbsiyonu katalistin aktivitesi üzerinde dramatik etkiler yapabilmekte ve reaksiyon hızlarını , dolayısıyla emisyonu etkileyebilmektedir.

H₂ veya CO gibi redükleyici bir ajanın olması durumunda ise katalist yüzeyine bağlı oksijen



reaksiyonları ile su buharı oluşumuna katkıda bulunur . [9]

Katalitik konvertör içindeki gazların yaklaşık %10 ila 12'lik kısmının su buharı olduğu gerçeği göz önüne alındığında bu konvertör içinde oluşan reaksiyonlar üzerinde büyük etkiler yapabilecek bir faktördür. [13] Su buharı , konvertör içindeki şartlarda HC oksidasyonu içinde yer alır. [13] Burada propanın konvertör içinde su buharı ile girdiği reaksiyonu göz önüne alacak olursak [13]:



Normalde propanın katalitik aktiviteyle oksitlenmesi ise :



reaksiyonu ile gerçekleşir. [13]

Yapılan çalışmalarda oksijence fakir yanmalarda hidrokarbon oksidasyonunda su buharının büyük ölçüde rol aldığı tespit edilmiştir.[13] Üç yollu bir katalitik konvertör içinde kullanılan nadir metal katalistlerin aktiviteleri şu şekilde kıyaslanabilir :

Pt > Pd > Rh Propan Oksidasyonu

Rh > Pd > Pt Propanın su buharı ile reaksiyonu [13]

Propanın oksidasyonu büyük ölçüde PdO sayesinde olmaktadır ancak su buharının çok yüksek aktivite göstermesi durumunda PdO ile oksidasyon verimi düşüşe geçmektedir.[13]

Yeni tasarlanan bir teknolojiye ise yanma ürünü olan NO_x gazlarının ve özellikle NO gazının (NO_x gazlarının önemli bir kısmı bu formda bulunmaktadır) konvertör içine NH_3 verilmesiyle indirgenmesi öngörülmüştür. Ancak buradaki dezavantaj aracın içinde bir de NH_3 deposu bulundurulmasıdır. [14]

Üç yollu katalitik konvertörlerde CeO_2 'nin varlığı her ne kadar NO_x ve CO gazlarının giderilmesini hızlandırırsa da buna zıt etkilerin de mümkün olabileceği saptanmıştır ve bu konuda bazı çalışmalar vardır. Örneğin CeO_2 'in bol oksijenli koşullarda hidrokarbon oksidasyonunda aktiviteyi düşürdüğü görülmüştür. Yapılan çalışmada Pt / CeO_2 / Al_2O_3 sisteminin oksitleyici koşullarda hidrokarbonların oksitlenmesi üzerinde Pt / Al_2O_3 sistemine göre daha pasif ve yavaş olduğu tespit edilmiştir. [7] Bunun temel sebebinin CeO_2 varlığında aşırı şekilde oksitlenen Pt yüzeylerinden kaynaklandığı veya büyük hidrokarbon molekülerinin oksitlenmesi için disperse edilmiş ince Pt taneciklerinden daha büyük taneciklere gereksinim olduğu düşünülmüştür. Yaklaşık aynı sonuçlar Pd'un aktif katalist olarak kullanılması durumunda da elde edilmiştir. [7]

2.3 Katalitik Konvertör İçinde Deaktivasyon

Katalitik konvertörü sabit yataklı, genel olarak katı-gaz reaksiyonlarının gerçekleştiği heterojen bir sistem olarak tanımlayabiliriz. Dolayısıyla heterojen sistemlerde görülen deaktivasyon / pasivizasyon türlerinin burada da izlenmesi muhtemeldir.

Fiziksel veya kimyasal herhangi bir etkenin bir katalitik yüzeyin aktivitesini düşürmesine "Deaktivasyon" denmektedir. Deaktivasyonun sebebi her ne olursa olsun sonuçta katalist yüzeyden aktif bölge kaybı söz konusudur. Mekanizmalar kimyasal veya fiziksel olabilir. [1] Katalist deaktivasyonunda etkin mekanizmalar temelde :

- Kimyasal zehirlenme
- Alaşım oluşumu
- Katalist yüzeyinde kurum oluşumu

- Sinterleşme (Agglomerasyon)
- Por tıkanması
- Uçucu bileşik oluşumu
- Altlıktan hasarlanma sonucu ayrılma
- Katalistin altlık içine difüze olarak pasif duruma geçmesi
- Soy metalin altlık yüzeyinde konumunu/oryantasyonunu değiştirmesi

Heterojen katalist sistemlerindeki bu deaktivasyon mekanizmalarına ek olarak motorlu araçlarda mevcut göz ardı edilemeyecek bazı deaktivasyonlar ise :

- Termal şok nedeniyle altlığın hasarlanması
- Ufalanma
- Oksitlenme

şeklinde sıralanabilir [1]. Bu mekanizmalar , özellikle kimyasal ve ısı mekanizmalar tez içinde daha detaylı olarak anlatılmıştır.

2.3.1 Kimyasal Zehirlenme

Kimyasal zehirlenme olayına en temelde bir örnek vererek başlanabilir. Bir deneyinde Faraday platinli ortamda hidrojen ile oksijenin reaksiyonunu incelemek istemiş , aynı kaba bu iki gazı , platin ve bir miktar etilen koyup sonucu beklemeye başlamıştır. Uzun sayılabilecek bir süre hiçbir tepkime olmamış ve sonra aniden kap patlamıştır ki bu Faraday'ı düşündüğü doğrultuda tatmin edici bir gelişme olmuştur. Faraday'a göre burada etilen , platin yüzeyine olduğu gibi emilmiş ve tamamen oksitleninceye kadar yüzeyden ayrılmamıştır. Ancak etilen yüzeyden uzaklaştıktan sonra hidrojenle oksijen arasındaki reaksiyon platinin katalizörlüğünde gerçekleşmiş ve kap patlamıştır. Burada etilen , Pt katalisti için geçici bir zehir etkisi yapmıştır. [1]

Kimyasal zehirlenme geçici veya kalıcı olabileceği gibi seçici veya seçici-olmayan de olabilir. Yani belli aktif bölgelerin belli katalist zehirleri olabilir. Katalist

zehirlenmesi yüzeye güçlü kemisorbsiyon şeklinde gerçekleşirse bu kemisorbsiyonun derecesine göre zehirlenme kalıcı veya geçici olabilir. [1] Teorikte bazı yaklaşımlar katalist zehri için katalist yüzeyinin tamamen homojen olduğu varsayımından yola çıkarsa da pratikte bu uygulamada fazla rastlanan bir durum olmamaktadır. Seçici olmayan zehirlenmede katalist bölgeler zehir için aynı çekicilikte olur ancak seçici zehirlenmede zehir katalist bölgelerin asidite , ısı ve yüzey geometrisi gibi özelliklerine bağlı olarak yüzeye etkileşime geçer.

Daha atomsal manada zehirlenmenin nasıl gerçekleştiği düşünülecek olursa karşımıza şöyle bir durum ortaya çıkmaktadır : Kemisorbsiyona uğrayabilecek bütün aktif metaller yüzeydeki metal atomlarının farklı elektron konfigürasyonuna bağlı olarak diğer atomlarla yüzey bağları kurabilir. Eğer yüzeydeki metal atomlarının elektron dizilişleri bulk içindeki atomlar ile aynı olduğu kabul edilirse , yüzeydeki metal atomlarının bazı komşu atomları olmayacağından koordinatif olarak doymamış bir durum ortaya çıkacak ve bulk içinde bağlanmayı gerçekleştiren dsp seviyesi ile d seviyesi aktif hale geçtiğinden yüzey bağlanması yani ortamın diğer atomları ile kimyasal bağ oluşumu meydana gelecektir. Bu noktada olaya bir de potansiyel zehirleyici elementler açısından bakılacak olursa grup Vb ve VIb (N dışında) elementlerini içeren birçok molekül uygun elektronik yapıya sahip oldukları zaman potansiyel birer zehirleyicidirler.[1] Bunun yanında birden fazla bağlanmanın olduğu CO , asetilenler ve diğer bazı aromatiklerin de aktif metaller üzerinde güçlü zehirleyici etkileri olabilir. İçinde birden çok bağ içeren ve özellikle nonmetal elementlere sahip moleküller güçlü zehirleyiciler kategorisine girmeye adaydır.[1]

Grup Vb veya VIb elementleri içeren moleküllerde toksiklik , bu elementlerin molekül içinde diğer atomlarla olan bağlanmalarıyla alakalıdır. [1] Eğer toksik atom , molekül içinde normal elektron dizilişine uygun şekilde kararlı bağlanmışsa , yani doygun vaziyetteyse zehirlenme riski çok düşüktür. [1] Ancak paylaşılmamış elektron çiftleri veya boş yörüngeler varsa , aktif bir metalin varlığında bu düzensizlikler yeni bir düzenlenmeye gidebilirler ki bu da atomun aktif metal yüzeyine kemisorbsiyonu riskini doğurmaktadır ve bu molekül için zehirleyici sıfatı kullanılabilir. [1] Maxted isimli bir araştırmacı elementin kimyasal bileşik içindeki elektron konfigürasyonuna bağlı olarak “korunmalı – toksik olmayan” veya “korumasız – toksik” olarak ikiye ayırmıştır. Burada ortaya konmak istenen , aynı elementin değişik kimyasal

moleküller içinde farklı etkilere sahip olabileceğidir. [1] Bununla ilgili bazı kıyaslamalar tablo 2.5’de verilmiştir.

Tablo 2.5 Elektronik yapı ile toksiklik arasındaki ilişki [1]

<u>Toksik bileşikler – Korumasız</u>	<u>Toksik olmayan bileşikler - Korumalı</u>
Hidrojen sülfür , fosfin	Fosfat iyonu
Sülfid iyonu , selenit , telürit	Sülfat iyonu , selenat , tellürat
Organik tiyoller	Sülfonik asit
Organik sülfidler	Sülfon
Piridin	Piridinyum iyonu
Piperidin	Piperidinyum iyonu

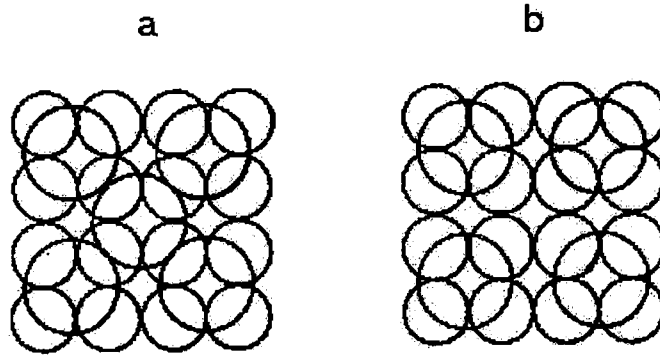
Bir zehirin etkisi direkt olarak kemisorbsiyon bağının gücü ile ilgili olup bu da dolaylı olarak kovalent moleküllerdeki bağların yapısıyla yakından ilgilidir. Tek bir metal atomuna küçük bir molekülün bağlanma enerjisini ifade edecek olursak (örneğin hidrojen içeren bir molekül), Pauling ilişkisi gereği :

$$D(M-H) = \frac{1}{2} [D(M-M) + D(H-H)] + (\chi_m - \chi_h)^2 \quad (2.48)$$

denklemini karşımıza çıkmaktadır [1]. Burada D(M-H) bir yüzey atomu ile hidrojen atomu arasındaki kovalan bağ enerjisini , D(M-M) ve D(H-H) ise her bir atom için kendi cinsleriyle bağlanma enerjilerini , χ ise elektronegativiteyi ifade etmektedir. [1]

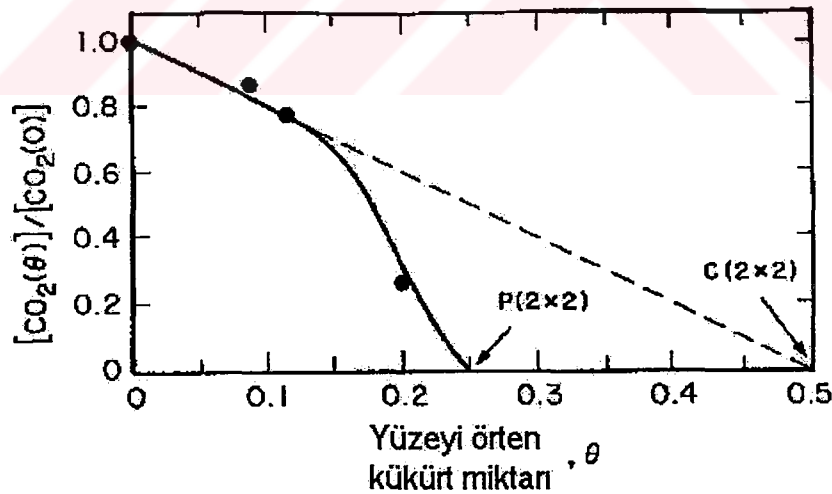
Yapılan bir diğer çalışmada Pt kristalitinin üzerine S atomlarının yerleşmesi ve katalisti zehirlemesi incelenmiştir. Varılan sonuçlar bazı zıtlıklar içermektedir. Özel bir teknikle kısmen S monotabakası oluşturulan Pt yüzeyi , $2CO + 2NO \rightarrow 2CO_2 + N_2$ reaksiyonunun oluşumuna göre değerlendirilmiş ve bazı sonuçlara varılmıştır.[1] Bu

sonuçlar aşağıda şematik olarak çizilen Pt(100) yüzeyinde oluşan değişik S konumları ile açıklanmıştır (Şekil 2.11) :



Şekil 2.11 Pt'nin (100) yüzeyindeki S birikimleri. a) Merkez c(2x2) yapısı b) Basit p(2x2) yapısı [1]

Burada c(2x2) ve p(2x2) yapılarının üzerinde aktivite kaybı açısından büyük farklar vardır. [1] Şekil 12'teki grafik iki yüzey arasında aktivite kaybını çok net bir biçimde ortaya koymaktadır.



Şekil 2.12 Pt'nin farklı atom düzlemlerinin S tarafından örtülmesi halinde meydana gelen farklı aktivite kayıpları [1]

p(2x2)'nin c(2x2)'ye göre daha fazla aktivite kaybına uğramasının sebebi ise , 4 S atomunun ortasındaki boşluğa adsorbe olan CO ve NO moleküllerinin buradan bir daha ayrılamaması ve reaksiyonun bu bölgede daha fazla oluşamaması olarak ortaya

konmuştur. Bu hipotez Pt(110) yüzeyine CO adsorbsiyonu ile yapılan çalışmalarla da desteklenmiştir. [1]

Toksik elementin katalist yüzeyine bağlanma geometrisi dışında diğer bir önemli faktör de bu oluşumun temiz katalist yüzeylerindeki aktiviteyi de düşürmesidir. [1] Pt-S sisteminde , Pt ile S arasındaki son derece güçlü bağlar , civardaki diğer Pt atomlarının adsorbanlara olan ilgisini azaltmaktadır. İki araştırmacının yaptıkları çalışmalarda temiz Pt(110) yüzeyinde CO'nin 2 farklı bağlanma enerjisinde Pt yüzeyine adsorbe olduğu tespit edilmiştir.[1] Bunlardan biri desorbsiyon spektrumunda 250°C'de keskin bir pik şeklinde , diğer ise 150°C'de geniş bir eğri şeklinde çıkmaktadır ki yüzeyde artan S konsantrasyonlarında CO'in Pt yüzeyine adsorbsiyonu düşük bağlanma enerjilerinde olmakta ve desorbsiyon spektrometresinde çok geniş eğriler halinde olmaktadır. S konsantrasyonu arttıkça bu eğri hemen hemen kaybolmaktadır yani CO adsorbsiyonu durmaktadır. [1]

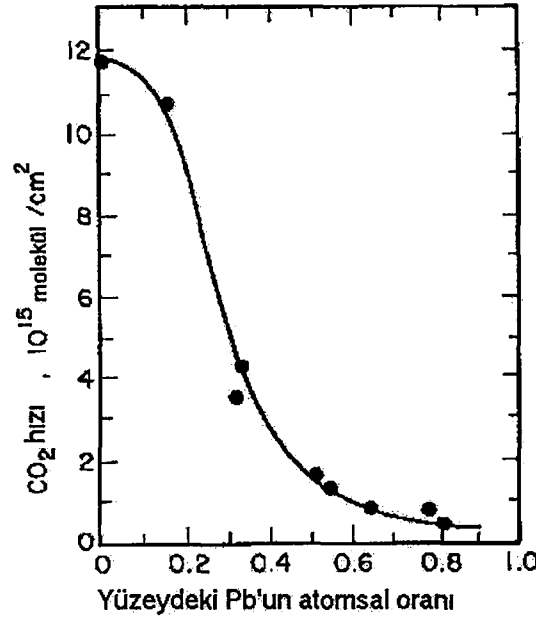
Altılık üzerinde katalitik aktiviteye katkıda bulunan diğer bir parametre de ortamdaki elektronik etkileşimlerdir. Yapılan bazı araştırmalarda artan d-bandı boşluğu miktarı ile aktivitenin arttığı yolunda kanıtlar bulunmuştur. Königsberger adlı araştırmacının yaptığı gözlemlere göre Rh / Al₂O₃ sistemindeki mevcut Rhⁿ⁺ iyonları hem nötr Rh atomlarının alümina altılığa bağlanmasını desteklemekte hem de metal taneciklerinin yüzeylerindeki elektrik şarjını bulundukları noktaya doğru çekmektedirler. Bunun sonucunda da artan parçacık boyutuyla artan bir d-bandı boşluğu ortaya çıkmaktadır ki bu da artan katalitik aktivite demektir. Diğer yapılan bir çalışmada da Pt kristalitleri üzerinde köşede ve kenarda yer alan , koordinasyon sayısı düşük atomların aktivitelerinin yüksek olduğu şeklinde bir hipotez ortaya atılmıştır. [1]

2.3.1.1 Heterojen Yüzeylerde Bölgesel Afinite Dağılımı

Daha önce de belirtildiği üzere heterojen yüzeylerde aktif bölge dağılımı seçici bir zehirlenme mekanizması için ilk adımı oluşturmaktadır. Burada ilk önce zehirlenmesi beklenen bölgeler de aktivitesi çok yüksek bölgelerdir. Bu tür bölgelerin kemisorbsiyon ısıları çok yüksek değerlerdedir.[1]

Katalizin tanımı ile ilgili bölümde ortaya konan volkan eğrisinin sağ tarafı genelde bizim için aşırı güçlü kemisorbsiyonu yani zehirlenmeyi temsil eder. [1] Ana reaksiyonun oluşması için mevcut son derece aktif bölgeler reaktanlarla veya reaktanın bünyesindeki bazı atomlarla öylesine güçlü bir şekilde bağlar kurarlar ki adsorbant artık bu katalistin yüzeyinden ayrılamaz ve bu o bölgenin katalitik aktivitesinin nispeten sonu demektir. Kükürtlü bileşiklerin nadir metallerle yaptıkları güçlü bağlar endüstriyel birçok uygulamada aktiviteyi ve dolayısıyla seçici kataliz olayını olumsuz yönde etkileyen bir durumdur. İki araştırmacı, yaptıkları bir çalışmada Pt bir folyonun üzerinde toplam alanın yaklaşık %40'lık bir kısmının CO adsorbsiyonuna uğraması durumunda para-H₂ dönüşümünün %80 oranında düştüğü sonucuna varmışlardır. Burada ortaya konan diğer bir faktör ise CO zehirlenmesi sonucu aktif katalist alanının küçülmesi ile ana reaksiyonun aktivasyon enerjisinin artması olmuştur. Bu yaklaşım H₂'nin katalist yüzeyle olan kemisorbsiyon ısısındaki artış ile de desteklenmiştir. CO'nin en aktif bölgelere adsorbe olarak buralarla güçlü bağlar kurması , ana reaksiyonun katalizi için aktivitesi daha düşük bölgelerin söz konusu olmasını ve dolayısıyla reaksiyon hızının büyük miktarlarda düşüşünü de beraberinde getirmiştir.[1] Tekrar dikkat edilmelidir ki bütün bahsedilenler volkan eğrisinin sağ tarafında olduğumuzu göstermektedir.[1]

Heterojen yüzeylerde zehirlenmeye diğer bir örnek de şu çalışmadır: Bir araştırmacı , çalışmasında heterojen Pt yüzeyindeki CO oksidasyonunda Pb zehirlenmesini incelemiş ve dramatik sonuçlara varmıştır. Pt yüzeyinin yaklaşık %20'lik bir kısmının Pb kaplanması halinde aktivitede beklendiği gibi keskin bir düşüş olmamaktadır. Bu aşamadaki zehirlenmeyi “anti seçici” olarak adlandırabiliriz. Ancak artan Pb birikimlerinde aktivitede büyük kayıplar meydana gelmiştir ki bu çalışma sonucu ortaya çıkarılan grafik şekil 2.13'dedir. İlk aşamalardaki düşüşün yüksek olmaması ise Pb'un , CO oksidasyonunda nispeten daha az aktif bölgelerle etkileşime girmesi olarak gösterilmiştir. Yani burada seçici bir zehirlenme söz konusu değildir.[1]



Şekil 2.13 Pt yüzeyinin Pb ile zehirlenmesi durumunda artan Pb miktarı ile Pt'de meydana gelen aktivite kaybı [1]

Otomobillerde kullanılan katalitik konvertörlerde ise en iyi bilinen katalist zehirleri olarak S , P , Pb ve alkaliler sayılabilir. [15] Bunların kaynakları araçta kullanılan benzin , motor içindeki yağlayıcılar / katkıları ve atmosferden emilen havadır. [15] SO_x motor içindeki yanma sonucu oluşan bir gaz olup NO_x redüksiyonunu gerçekleştiren katalistler için güçlü toksik etkiye sahiptir. Bu konuda Kenji Arakawa ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada katalist olarak Cu kullanılmış ve SO_x zehirlenme mekanizması ortaya konmuştur. Cu metalinin Cu⁺ iken yüzeyde aktif olduğu ancak oksitleyici şartlarda SO_x moleküllerini adsorbe edebildiği ve Cu²⁺ formuna geçerek kararlı hal aldığı görülmüştür. Kararlı haldeki Cu²⁺ katalitik olarak hemen hiçbir aktiviteye sahip değildir. Burada yüzeydeki Cu iyonlarının Cu⁺ veya Cu²⁺ formunda olup olmadığı çok hassas bir yüzey analiz yöntemi olan XPS (X Ray Photoelectron Spectrometry) yöntemi ile tespit edilmiştir. [15]

2.3.2 Kurum Oluşumu

Büyük çaptaki endüstriyel katalitik proseslerde oluşan reaksiyonlar sonucu aktif yüzeyin üstünde özellikle karbonlu birikimler ortaya çıkar. [1] Bu birikimler zamanla polimerizasyon ve kondansasyon sonucu uzun ve büyük polinükleer

aromatik yapılar oluşturur. Bu oluşuma endüstriyel literatürde “kurum oluşumu” denir.[1] Hemen bütün hidrokarbonlu katalitik proseslerde ortaya çıkar.[1]

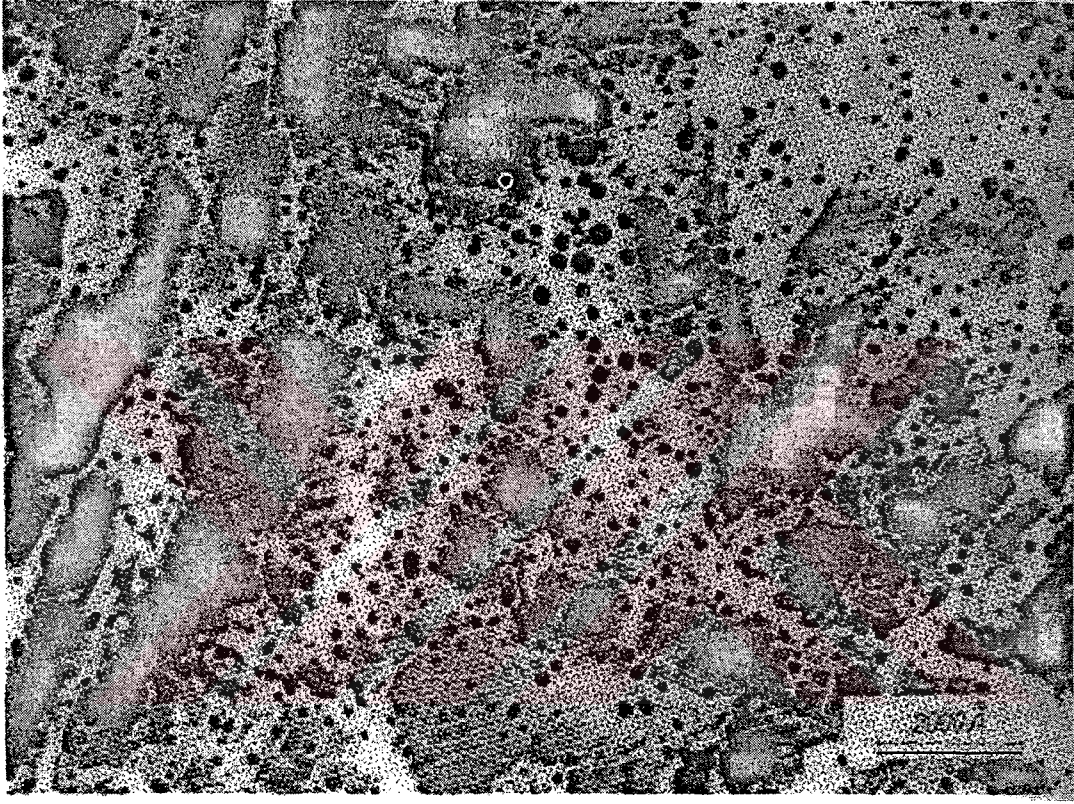
Kurum oluşumu net olarak açıklanmış ve deaktivasyonla ilgili parametreleri ortaya konmuş bir konu değildir. Oluşumu , katalist metal türüne , bölgenin asidikliğine , sıcaklığına , basıncına büyük ölçüde bağlı olup yapısı zamanla değişim gösterebilir (aging effect). [1] Burada kurum oluşumu ile deaktivasyon arasında kurulabilecek en basit bağlantı , katalitik dönüşüm sürecinde oluşan kurumun aktif bölgelerin üstünü örtüp örtmediği şeklindedir.

Oluşan kurum yarı-grafitik (pseudographitic) veya aromatik olabilir ve bu yapıların karbon / hidrojen oranı ortamda gerçekleşen reaksiyonların koşullarına bağlıdır. [1] Appleby isimli bir araştırmacının yaptığı bir çalışmada sentetik silika , alümina ve zirkonya üzerinde yaptığı bir çalışmada *n*-bütan kurum oluşumuna hemen hiç katkıda bulunmazken *n*-bütan ve 1,3-bütadiyen önemli miktarlarda kurum oluşumuna sebep olmuştur. Burada ortaya çıkan sonuç ise bu hafif hidrokarbonların polimerizasyon ve dehidrosiklizasyon reaksiyonları sonucu kaynama noktası yüksek aromatikler ve kurum oluşturdıklarıdır. Karbonyum iyonları birikme , dehidrojenasyon ve hidrojen transferi ile büyük , mobilitesi hemen hiç olmayan ve bulundukları yüzeye sıkıca adsorbe olmuş “kurum” yapısını oluştururlar. Genele bakılacak olursa büyük polinükleer aromatiklerin kurum oluşturma eğiliminin yüksek olduğu görülür. Hidrojen transfer ajanları ve hidrojen alıcıları da kurum oluşumuna katkıda bulunurlar. [1]

2.3.3 Sinterleşme ile Deaktivasyon

Sinterleşme ile deaktivasyon , altlık üzerindeki küçük katalist kristalitlerinin topaklaşması ve bunun sonucu aktif yüzey kaybının gerçekleşmesidir. Kimyasal bir oluşum olmaktan çok fiziksel etkilere dayanır ve sinterleşme için gerekli aktivasyon enerjisi zehirlenme veya kurum oluşumundakinin 2-3 katı olabilir. [1] Esas olarak ısı aktivasyon gerektiren bir olgudur. Topaklaşma veya aglomerasyondan farklı olarak katalist kristalitlerinin genelde oksitli bir bileşik olan altlığa difüzyonu ve bu sayede aktif yüzey kaybının olduğu mekanizmalar da ortaya çıkabilir.[1]

Küçük katalist kristalitlerinin boyutlarıyla kıyaslandığında , bu kristalitler arasındaki mesafeler gerçekten çok büyüktür , dolayısıyla buradan katalist kristalitlerinin mobilitesinin aslında çok yüksek olabileceği görülmektedir. [1] Buna ilişkin $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerinde disperse olmuş Pt kristalitlerinin TEM mikrografı şekil 2.14'te verilmiştir.



Şekil 2.14 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ altlık üzerindeki Pt kristalitlerinin TEM mikrografı. [1]

Bu mikrografta kristalitlerin yaklaşık 110°A^0 mertebelerinde olduğu ve kristalitler arası mesafenin düzensiz dağılımına karşın ortalama kristalit boyutlarının 4 ila 5 katı olduğu görülmektedir. [1]

Genelde sinterleşme için öngörülen temel kriter şudur: Metal-metal bağları eğer altlık-metal bağlarından daha kuvvetli ise metal kristalitinin büyük olması onu daha kararlı hale sokacaktır. [1] Katalist sistemlerinde sinterleşme için iki model öngörülmüştür.[1] Birinci modele göre sinterleşme , bir kristalitden uzaklaşan atomların , altlık boyunca ilerleyerek denk geldikleri ikinci bir kristalit üzerine bağlanmaları sonucu olmaktadır.[1] Böylece daha kararlı büyük kristalitler oluşurken

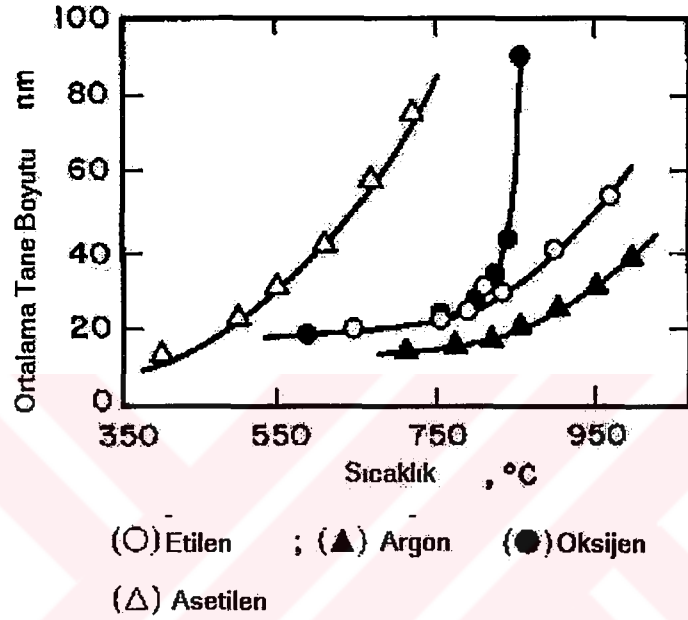
ufak olan kristalitlerin sayısında gittikçe bir düşüş görülür. Bu mekanizma aynı zamanda , gaz ve sıvı içeren bir ortamda göç sonucu atomların birleşerek tane büyümesine katkıda bulundukları “Ostwald Büyümesi” olarak da bilinmektedir. İkinci teori ise kristalitlerin altlık üzerinde zamanla yer değiştirmelerini ve sonuçta iki boyutta Brown hareketinin oluşmasını öngören bir modeldir. Birbirleriyle karşılaşan iki kristalit birleşerek daha büyük yeni bir kristalit oluştururlar.[1]

Her iki bahsedilen modelde de sinterleşmenin hızını belirleyen parametreler mevcuttur. Birinci “atom göçü” modelinde katalist kristalitlerinden atomların ayrılma hızı , civardaki bölgelere göç süresi ve yüksek ihtimalle civardaki katalist kristalitler üzerine bağlanma süreleri sinterleşmenin süresini ve dolayısıyla aktif yüzey kaybının periyodunu belirleyen etkenlerdir. Kristalitlerin göçü modelinde ise sinterleşme hızı kristalitlerin birbirleriyle etkileşim süreçleriyle ilgilidir. Ama her iki modelde de etkin olan metal-metal ve metal-altlık bağlarının kuvveti olup bütün mekanizmalar bu faktörlerden etkilenmektedir.[1]

Literatürde sinterleşme zaman-sıcaklık-basınç etkisiyle aktif yüzeyde meydana gelen değişim olarak tariflenmiştir. Sinterleşme ile deaktivasyonda sinterleşme hızının çevrimsel oksidasyon-redüksiyon uygulamasında sıcaklığa ve basınca aşırı şekilde bağlı olduğu ortaya konmuştur. Yapılan bir araştırmada kristalit göçünün 10 nm gibi mesafelerde mümkün olduğu bulunmuştur.[1]

Maat ve Moscou adlı araştırmacıların yaptıkları bir çalışma sinterleşme ile deaktivasyon için güzel ve yerinde bir örnek teşkil etmektedir.[1] Bu araştırmalarında %0,6 Pt – Al₂O₃ ve % 0,5 Cl sistemini *n*-heptan dönüşümü için kullanmışlardır. 780°C sıcaklıkta inert atmosferde yapılan çalışmalarda yüzey kaybının ölçülmesi için hidrojen kemisorbsiyonu ve elektron mikroskobu ile karakterizasyon yapılmıştır. İlk başta yaklaşık olarak 1 nm olan kristalit boyutları 780°C’de 72 saat süreyle işlem sonrası 45 nm mertebesine yaklaşmıştır.[1] Ancak burada dikkati çeken ana unsur Pt’nin aktif yüzeyinin 233 g/m² yüzey alanından 5m²/g yüzey alanına düşmesi sonucu aktivitede çok dramatik düşüşler gözlemlenmemiş olmasıdır. Bu büyük yüzey kaybına karşın dönüşüm yüzdesi %95’ten %75’e inmiştir.[1]

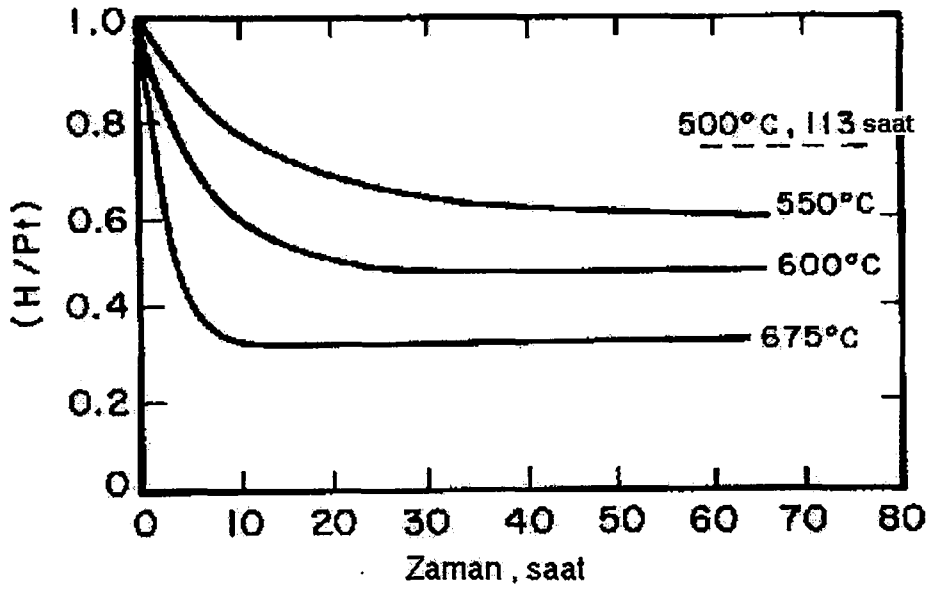
Değişik atmosferlerde yapılan sinterleşme gözlemlerinde H_2 ve O_2 varlığındaki davranışların farklı olduğu görülmüştür. Burada tanelerin yapılarındaki değişimler TEM ile gözlemlenmiştir. Yapılan bir çalışmada Pd'un sıcaklıkla nasıl tane büyümesine uğradığı şekil 2.15'te verilmiştir. [1]



Şekil 2.15 Pd'un artan sıcaklıkla değişik gazların mevcudiyetlerinde tane büyümesi davranışı [1]

Sinterleşme ile yüzey kaybının ölçülmesinde H_2 kemisorbsiyonundan da faydalanılmış ve H/M ³oranı olarak tarif edilen bir orandan bazı sonuçlara varılmıştır. [1] Isı ile beraber H_2 'nin de mevcut olduğu atmosferlerde katalist kristalitlerinin sinterleştiği ve H/M oranının düştüğü gözlemlenmiştir. [1] Değişik sıcaklıklarda H_2 ile Al_2O_3 altlık üzerinde mevcut Pt katalisti üzerine yapılan çalışmalar sonucu H/Pt oranını gösteren grafik şekil 2.16'dadır.

³ H/M Oranı : Hidrojen Atomu Sayısı / Metal Atomu Sayısı (Pt, Pd gibi katalist metaller) oranı



Şekil 2.16 Al₂O₃ altlık üzerinde Pt'nin farklı H₂ atmosferlerinde sinterleşme davranışı [1]

Çevrimsel oksidasyon – redüksiyon uygulandıktan sonra ise sinterleşerek yüzey kaybına uğrayan Pt'nin tekrar toparlandığı ve H/Pt oranında artış olduğu görülmüştür.[1] Bunun mekanizması ise aşağıdaki reaksiyonlarla açıklanmıştır [1] :



(Pt metalinin altlıkla etkileşimi sonucu yüzey kaybını gösteren model)

ve uygulanan 5 oksit çevriminden sonra :



400 – 500°C civarında bu reaksiyon O₂ kısmi basıncı ve çevrim zamanından çok sıcaklığa aşırı bağlıdır.[1]

Bir araştırmada sinterleşmenin başka bir türde gelişimi incelenmiştir. Bu çalışmada varılan sonuç ise katalist kristalitleri üzerine emilen ve çok güçlü bağlarla kemisorbsiyonu gerçekleştiren çeşitli molekül veya elementlerin hem zehir olarak davranmakta olduğu hem de yüzeyde kristalit büyümesini aktive ettiğidir.[1] Buna

tanım olarak “kimyasal destekli sinterleşme” denmektedir. Deneylerinde AsH₃ (Arsin) bileşiğinin Pt filmi üzerine kemisorbsiyonunu sağladıktan sonra ortamda siklopropan hidrojenolizinin hızındaki düşüşü incelemişler ve reaksiyonun seçici olmayan olarak yavaşladığını tespit etmişlerdir. [1] Deaktivasyon mekanizması ise şu şekilde açıklanmıştır : Katalist kristalitinin yüzeyinde PtAs₂ bileşiği oluşmuştur. Bu oluşumun reaksiyonu [1]:



Oluşan PtAs₂ bileşiğinin ergime noktası Pt'den çok daha düşüktür ve bu yolla üzerinde bulunduğu katalist kristalitinin ortamdaki ısı kararlılığını düşürmüştür.[1] Bu yolla ortamın çalışma koşullarında yüzeyin kararsızlığı yeni eklentileri beraberinde getirerek kristalit büyümesini hızlandırmakta ve aktif bölge kaybına sebep olmaktadır.

1975 yılında Wanke ve Flynn yaptıkları bir yayında artan ergime sıcaklığı ile katalist metallerinin sinterleşme dirençlerinin arttığını belirtmişlerdir. Burada sıralama Rh > Pt > Pd olarak verilebilir. [1]

2.3.3.1 Kristalit Parçalanması ve Geri-dispersiyon :

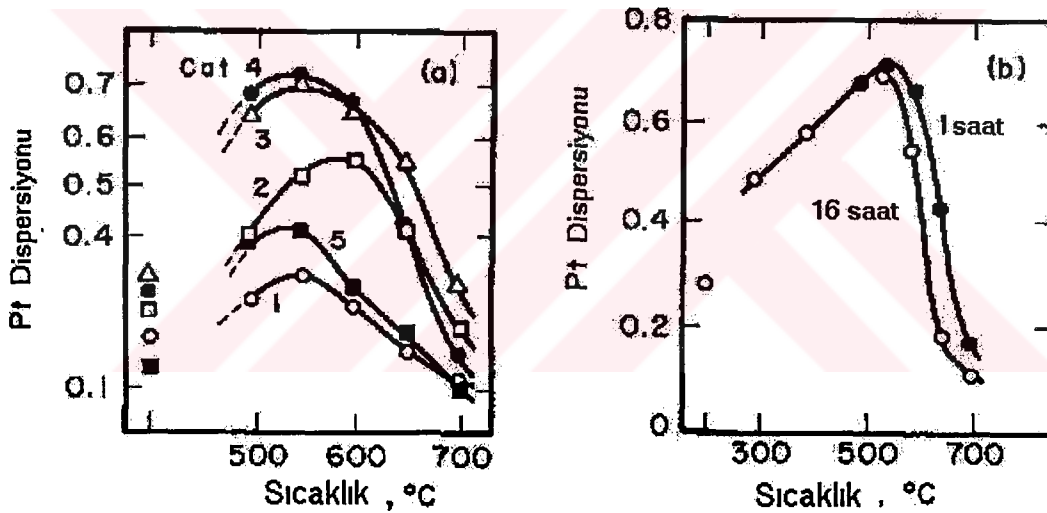
Geri-dispersiyon en basit manada partiküllerin aktif yüzey alanının tane küçülmesi ile artmasıdır. Sinterleşme ile geri-dispersiyonun aynı kökenden geldiğini düşünürsek sinterleşme için öne sürülen mekanizmaların benzerleri geri-dispersiyon için de düşünülebilir. Temelde gene 2 mekanizma karşımıza çıkmaktadır. Bunlardan birinci model iri partiküllerin fiziksel olarak parçalanmasını göz önünde bulundururken ikinci model altlık üzerinde atomsal tabakaların oluşumunu ve bunların zamanla yayılmasını temel alır.[1] İki model arasındaki ana fark birinin kristalit göçünü , diğeri ise atomsal göçü prensip kabul etmesidir.[1] Geri-dispersiyon kataliz teknolojisinde zamanla sinterleşme ile kaybolan aktif yüzeyi geri kazanım açısından çok büyük önem arz etmektedir. Geri-dispersiyon yöntemleri genel olarak 4 tiptir :

- Oksijen atmosferinde ısı işlem

- Oksijen atmosferinde ısıtma işlemi takiben hidrojen ile redüksiyon
- Yüksek sıcaklık işlemini takiben hızlı soğutma
- Kimyasal çözme sonrası metalin geri dispersiyonu

Burada geri-dispersiyon mekanizmasından bahsedilmesinin sebebi katalitik konvertör içinde de çalışma koşulları çerçevesinde sinterleşme ve geri-dispersiyonun gözlemlenmesidir.

Oksitleyici atmosferde Pt / Al₂O₃ sisteminin sinterleşme ve geri-dispersiyon davranışını gösteren grafik şekil 2.17’de verilmiştir.



Şekil 2.17 Pt/Al₂O₃'ün oksijen atmosferinde sinterleşme ve geridispersiyon davranışı. a) 1 saat oksijen atmosferinde değişik sıcaklık rejimlerinde işlem b) İşlem süresi ve sıcaklığının ağırlıkça %2 Pt içeren Pt/Al₂O₃ sisteminde dispersiyona etkisi [1]

Yukarda bahsedilen çalışmada göze çarpan diğer bir olgu ise metal dispersiyonundaki azalma ile birlikte altlıkta da yaklaşık %25 oranında yüzey kaybı gözlemlenmiştir. Buna tekabül metal dispersiyonunda ise %65'lik bir azalma olmuş ancak bu büyük yüzey kaybı altlıkla ilişkilendirilmemiş, bunun sebebinin kristalit büyümesi ve diğer bazı yan etkiler olduğu düşünülmüştür.[1]

Al_2O_3 -Pt sisteminde geri-dispersiyonun oluşması için 500-600°C civarındaki sıcaklıkların çok kritik olduğu saptanmıştır. Ayrıca geri-dispersiyon için oksitleyici ortamın gerekliliği ortaya konmuştur. Tanecik parçalanması ile açıklanan geri-dispersiyon mekanizmasında , oksitleyici koşullarda , bir alümina – platin kompleksinin oluştuğu ve sıcaklık arttıkça bu kompleksin parçalanma basıncının ortamın oksijen kısmi basıncına eşit olduğu bir safhaya gelindiği kabul edilir. Ayrışmanın oluşabilmesi (geri-dispersiyon) için altlık-metal (oksitli) arayüzeyi metal üzerinde gerilim yaratmakta ve bu gerilim metalden parçacıkların kopması ile rahatlamaktadır.[1] Ortamın etkisiyle katalist kristalitleri içinde oluşmuş iç gerilimler de yüzeyden parçacık kopmalarına sebep olabilir.[1]

Geus isimli araştırmacının yaptığı bir dizi çalışma sonucunda oluşan tablo oksitli veya camsı altlıklar üzerinde kullanılan katalistlerin redüktif ortamda ve ideal şartlarda altlıkla sadece Van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girdiği ve yüzeye tutunduğu şeklindedir. Ancak ortamda oksijen mevcudiyeti halinde , özellikle katalist – altlık arayüzeyinde mevcutsa , katalistin altlıkla olan etkileşimi fiziksel etkileşimden kimyasal etkileşime doğru kaymakta ve kemisorbsiyon gerçekleşmektedir. Katalist kristalitleri üzerinde oluşan hidrokarbon birikmelerinin de metalin altlığa yapışmasını güçlendirdiği tespit edilmiştir. Katalist sisteminin hazırlanması sırasında poroz altlık üzerine disperse edilen/çöktürülen katalist metalinin altlık üzerinde dislokasyon ve diğer hataca yoğun bölgelerde çekirdeklendiği yerlere konumlandığı görülmüştür. Yani burada yüzeyin heterojenliği de önemli olup bu etkiye “dekoratif etki” denmektedir. Dekoratif etkide yüzeyde ilk çekirdeklenmeler yüzeyin girintili-çukuntulu bölgelerinde ve dislokasyonların mevcut olduğu yerlerde olur.[1]

Sinterleşmede klor elementinin etkisi de göz ardı edilemeyecek kadar önemli bir parametredir. Nadir metal içeren katalistlerin hemen hepsinin Cl içeren çözeltilerden hazırlandığı düşünüldüğünde (örneğin H_2PtCl_6) sistemin içinde bir miktar Cl mevcudiyeti söz konusu olmaktadır. Figureas isimli araştırmacı 1970’li yıllarda Pt/ Al_2O_3 sisteminde , oksijen varlığında , Cl’un oksitli bir platin bileşiğinin oluşumunu teşvik ettiğini belirtmiştir. Bu da geri dispersiyonun oluşması için tetikleyici bir unsurdur.[1]

Sinterleşmenin diğer bir uç şekli ise katalist metalin yüksek sıcaklıkta altlığın içine difüze olmasıdır. Birçok altlık , üzerinde bulunan metali çözebilecek kadar latis boşluğu içermektedir ve yüksek sıcaklıkta bu boşluklara metal difüzyonu gerçekleşebilir. Örneğin Ni/Al₂O₃ sisteminde 1000°C'lik bir sıcaklık Ni metalinin alümina içine difüze olup Ni-alüminat oluşturması için yeterlidir ki Ni-alüminat'ın henüz hiçbir prosesde katalist olarak kullanıldığı görülmemiştir.[1]

2.3.4 Diğer Deaktivasyon Mekanizmaları

Katalist deaktivasyonunda şimdiye kadar bahsedilen temel mekanizmalar dışında gözenek tıkanması , uçucu bileşik yaparak ortamdan uzaklaşma , mekanik hasarlanma sonucu yüzeyden ayrılma gibi durumlar da oluşabilir. Kurum oluşumu da her ne kadar gözenek tıkanması mekanizması ile katalisti deaktive etmekte ise de bazı proseslerde ortama giren / beslenen reaktanlar içindeki metallerin de katalist yüzeyinde birikme eğiliminde oldukları gözükür. Otomobillerin katalitik konvertörlerinde gözlemlenen bir gözenek tıkanması oluşumu da Pb içeren benzinlerin kullanımı halinde gerçekleşmektedir. Bu yüzden katalitik konvertörlü taşıtlarda Pb içeren benzinler kullanılmamaktadır. Por tıkanma mekanizmaları genelde kısmen kimyasal , kısmen de fiziksel olup çok büyük ve uzun moleküller halinde katalist üzerine çöküp o bölgedeki bütün difüzyonu durdururlar.[1] Bu da doğrudan reaktanların katalistle temasını hemen hemen imkansız kılar.

Ortamdan uçucu bileşik yaparak katalistin uzaklaşması da karşılaşılabilen bir durumdur.[1] Tekrar katalitik konvertörden bir örnek vermek gerekirse , Ru elementi NO_x redüksiyonunda etkin olan bir elementtir ve bazı konvertör uygulamalarında kullanılmıştır. [1] Ancak oksitleyici koşullarda ve yüksek sıcaklıkta Ru , RuO₃-RuO₄ uçucu bileşiklerini yaparak ortamdan uzaklaşır.[1]

Her ne kadar günümüzde katalitik konvertörlerin seramik filtre malzemesi çok düşük ısı genleşme katsayısı ve termal kararlılığı nedeniyle kordiyerit olarak seçilmiş olsa da motordan gelen yanma gazlarının devamlı olarak aynı sıcaklıkta olmaması ve farklı çalışma koşulları nedeniyle altlıktan ayrılmalar gerçekleşebilmektedir. Katalitik konvertör içinde altlıktan hasarlanma sonucu ayrılma (mekanik darbe dışında) sözünden de büyük ölçüde anlaşılabilecek durum bu olmaktadır.

S. Artelt , H. Kock ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada değişik kullanım sürelerine tabi tutulmuş ve sıfır kilometredeki katalitik konvertörlerden Pt emisyonları araştırılmıştır. Burada esas olarak incelenmek istenen parametre Pt metali emisyonunun insan sağlığı üzerindeki olumsuz etkisidir ancak dikkati çeken diğer bir nokta da katalistlerin konvertör içinden zamanla çeşitli formlarda uzaklaşabilmesidir. Pt'nin tam olarak hangi formlarda konvertör içinden egzoz gazları arasına karıştığı bilinmemekle beraber Balgord adlı bir araştırmacının 1973 yılında yaptığı bir çalışmada 500°C sıcaklığa oksitleyici şartlarda ısıtılan Pt metalinin uçucu Pt₄O bileşiğini oluşturduğu ortaya çıkmıştır. US National Academy of Science Kurulu'sunun da 1977 yılındaki bir raporunda Pt emisyonlarının Pt metali ve platin-oksit bileşiği şeklinde olduğunu belirtmiştir. Bunun dışında oksitleyici katalistlerin 500 ila 1000°C sıcaklıkları arasında çalıştığı düşünülecek olursa Pt₄O bileşiğinin ortama salınması ve daha sonra soğuyan egzoz gazları içinde aerosol olarak kondanse olması uzak bir ihtimal olarak gözükmemektedir. Yapılan çalışmanın sonucunda Pt emisyon testleri yapılan konvertörlerden elde edilen sonuçlarda eski ve yeni konvertörlerin farklı davranışlar sergiledikleri ortaya çıkarılmıştır.[16] Yeni konvertörlerde Pt emisyon değerleri 12 – 90 ng / km mertebesinde değişirken kullanılmış/eski konvertörlerde bu değer 9 – 26 ng / km civarı tespit edilmiştir. Eski konvertörlerin kullanım süresi uzadıkça Pt emisyonunda azalma olduğu da gözlerden kaçmamıştır. Yeni konvertörlerde yapılan testlerde en düşük Pt emisyon değeri olan 12 ng / km saatte 80 km hızın simüle edildiği ortamda elde edilirken saatte 130 km süratin simüle edildiği testlerde yeni konvertörlerden Pt emisyonu 90 ng / km olan max. değerine ulaşmıştır.[16] Sabit sürüşün simüle edildiği testler dışında değişken sürüş şartlarının uygulandığı testlerde Pt emisyonunun artışı ise değişken akış hızı ve termal çevrimin konvertör içinde altlıktan Pt'un ayrılmasını hızlandırdığını doğrulamıştır. Termal çevrim ve yüksek akış hızı bazı taneciklerin altlıkla bağlarını zayıflatmakta ve mekanik yolla ayrılarak egzoz gazları içine karışmaktadırlar. Bunun dışında yüksek sıcaklık ve akışın hakim olduğu nispeten yüksek hız sürüşünde Pt taneciklerinin yüzeyinden buharlaşan platinoksit daha sonra Pt metaline indirgenmekte ve egzoz gazı içinde mevcut alümina tanecikleri üzerine yoğunlaşarak birikmektedir. Bu teori Loose ve Schlögl adlı araştırmacılar tarafından 1996 yılında ortaya konmuştur.[16] Yapılan çalışma sonucunda aracın cinsine ve motor hacmine göre kullanılacak katalitik konvertörün iyi tasarlanması ve seçilmesi gerektiği belirtilmiş ve özellikle dar kesitli konvertörlerin kullanımı halinde Pt emisyonunun

artacağı anlatılmıştır.[16] Bu da konvertör içinden nadir metal kaybının mekanizmalarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.4 Heterojen Katalist Yüzeylerin Karakterizasyonu

Heterojen kataliz uygulamaları karmaşık karakterizasyon tekniklerinin ilerlemesi sonucu son 20 yıl içinde çok büyük bir sıçrama yapmıştır.[2] Araştırmacılar ve bilim adamları son 20 yıl içinde katalist yüzeylerini ve bunların özelliklerini tespit konusunda daha kesin fikirlere ulaşmışlar ve ilk defa katalitik yüzeyleri mikro ölçekte gözlemlene imkânını elde etmişlerdir.[2] Katalitik yüzeylerin değişik karakteristiklerini incelemek için çok çeşitli metotlar mevcut olup bunlar değişik etkileşim türlerine göre uygulanmaktadırlar.

Katalitik metal yüzeylerinin karakterize edilmesine çeşitli yaklaşımlar mevcuttur. Bunları kabaca sıralayacak olursak :

- Kemisorbsiyon teknikleri
- Bulk'ın kimyasal analizi
- Kristal yapı tayini
- Yüzey morfolojisi ve mikroyapı tespiti için teknikler
- Yüzey alanının ölçümü
- Yüzey bileşiminin tespiti

Altlık üzerine emdirilmiş metal katalistlerin karakterizasyonunda bilgi edinilmek istenen faktörler tane boyutu , yüzey alanı , dispersiyon , kristal yapı , oksidasyon durumu , safiyet ve bunların yüzeyde dağılımı olarak tanımlanabilir.[2] Yüzey karakterizasyon teknikleri genelde ultra yüksek vakumlu hücrelerde gerçekleştirildiği için katalist yüzeylerine kemisorbe olan ince monotabakalar çok hassas şekilde analiz edilebilir.[17] Bazı kombine sistemlerde bir vakum hücresi içinde reaksiyonlar gerçekleştirildikten sonra ikinci vakum hücresinde de yüzeydeki değişimler yüzey analiz teknikleri ile gözlemlenmektedir.[17] Gelişmiş yüzey analizi teknikleri ile heterojen katalist yüzeyinde klasik analiz yöntemlerden farklı olarak :

- 1) Yüzeyin atomik ve elektronik yapısı ve yüzeydeki adsorbatların bu özellikler üzerindeki etkisi,
- 2) Adsorbatların türü , miktarı ve bunların elektronik yapılarındaki değişimler ,
- 3) Adsorbat tabakalarının yapısı , bu bölgelerin koordinasyonu , değişik konsantrasyonlarda bulunmaları halinde karakteristikleri,
- 4) Yüzey yapısı ve bileşimle adsorbatın özellikleri arasındaki ilişkilerin farklı tek kristal yüzeylerinin incelenmesi ile ortaya konması,
- 5) Tek reaksiyon içeren proseslerin mekanizmalarının çözülmesi

mümkün hale gelmiştir. [17] Yüzey reaksiyonlarının oluşumunda katalist yüzeyde herhangi bir küçük değişiklik bütün sistemin işleyişi üzerinde etkiler yapabilir. [1] Bunun nedeni heterojen katalist yüzeylerinde farklı özelliklerde farklı bölgelerin varlığıdır. [17] Herhangi bir şekilde yüzeye yapılacak modifikasyonlar katalitik özellikleri geliştirebilir veya zayıflatabilir. Genel olarak katalitik aktiviteyi modifiye edici türlere “Promoter – Geliştirici” denirken yüzeyin aktivitesini düşürücü-durdurucu türlere de “zehir veya inhibitör” denmektedir. Burada bir ayırım yapmak gerekirse , inhibitörlerin varlığında reaksiyonlar tersinir olabilmekte iken zehirlerin mevcudiyeti söz konusu ise meydana gelen değişiklik/deaktivasyon kalıcı olmaktadır. Geliştirici türler/kimyasallar genelde katalist sistemin üretimi esnasında eklenirler ve bu şekilde sistem içindeki yerlerini almış olurlar. Katalitik zehirler de orjinlerine göre farklı olabilir : Örneğin bir kısmı katalist sistemin üretiminden gelenler olabileceği gibi sistemin kullanımı esnasında reaktanlar veya ürünler içinde yer alabilirler. Ayrıca tercihan zehirledikleri/etkili oldukları bölgeye göre de sınıflandırılabilirler.[17]

2.4.1 Katalist Yüzeylerin Karakterizasyonunda Kullanılan Yöntemler

En genel manada yüzey etkileşimlerini sınıflayacak olursak ortaya şöyle bir tablo çıkmaktadır:

- Foton – Foton
- Foton – Elektron
- Foton – Molekül

- Elektron – Foton
- Elektron – Elektron
- Elektron – İyon
- İyon – Foton
- İyon – Elektron
- İyon – İyon
- Nötraller – Nötraller [18]

Burada birinci terim uyarma metodunu , ikinci terim ise yüzey hakkında veriyi sağlayan ajanı göstermektedir.

Foton – Foton etkileşimi ile yüzey analiz yöntemleri içinde NMR (Nuclear Magnetic Resonance) , ESR (Electron Spin Resonance) , IR (Infrared Spectroscopy) , Raman Spectroscopy , AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) , DRS (Diffuse Reflectance Spectroscopy) , PAS (Photoacoustic Spectroscopy) , PDS (Photo-Deflection Beam Spectroscopy) , XRD (X-Ray Diffraction) , XRF (X-Ray Fluorescence) , EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) , Mössbauer Spectroscopy sayılabilir.[18] Verilen örneklerden de anlaşılacağı üzere çok değişik foton-foton etkileşimleri ile geniş bir yelpazede data eldesi mümkündür. Adı geçen tekniklerin ve bahsedilecek olanların herbirinin bir uzmanlık alanı olduğunu düşündüğümüzde bunlardan belli başlı olanların prensipleri özetlenecektir.Özellikle XRD , XRF , IR , Raman Spectroscopy foton – foton etkileşimlerinin sık kullanılanları arasında sayılabilir. Düşük açılı XRD yöntemi de yüzey hassasiyeti yüksek bir yöntem olup ince filmlerin faz karakterizasyonunda kullanılmaktadır.

XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) yöntemi çok başvurulan ve yüzey hassasiyeti çok yüksek bir teknik olup foton – elektron etkileşimine verilebilecek en iyi örnektir. Enerjisi bilinen bir X-ışını fotonunun numune üzerine yollanması ve yüzey atomlarının uyarılan elektronlarının kinetik enerjilerinin ölçümü esasına dayanır.[18] Bu yöntemde elementel bileşimin yanısıra analiz edilen elementin

yüzeyde hangi oksidasyon durumunda ve kimyasal bileşik içinde yer alabileceği de tespit edilebilir.[18]

Elektron – foton etkileşimine verilebilecek bir örnek EPMA tekniğidir.[18] Bu teknikte yüksek enerjili elektron demeti ile bombardıman edilen numune yüzeyinde oluşan elementel X-ışınları dalga boylarına göre analiz edilerek yüzey hakkında kalitatif ve kantitatif bilgi edinilebilir. Bu teknikteki parametreler ilerleyen sayfalarda daha detaylı olarak anlatılacaktır. SEM birimleri yanında elementel analiz içine kullanılan EDS (Energy Dispersive Spectrometer) de elektron – foton etkileşimi prensibini kullanan bir yöntemdir.

Elektron – elektron etkileşimi için en yaygın iki örnek ise SEM (Scanning Electron Microscopy) ve TEM (Transmission Electron Microscopy) şeklinde sıralanabilir.[18] SEM tekniğinde malzeme yüzeyinin topografisi ve elementel dağılım SEI (Secondary Electron Imaging) ve BEI (Backscattered Electron Imaging) modları ile incelenir.[18] TEM yönteminde ise günümüzde çözünürlük nanometre mertebesinin altına çekilmiş (Bkz. www.jeol.com) , aydınlık alan , karanlık alan , yüksek çözünürlük , faz tespiti gibi analiz modlarında çok hassas sınırlara ulaşılmıştır. EELS (Electron Energy Loss Spectrometry) tekniği yüzeye yollanan elektronların inelastik saçınımını temel alır. Bu teknikle yüzeydeki adsorbatların durumları hakkında detaylı bilgi edinilebilir. AES (Auger Electron Spectroscopy) yöntemi de günümüzün en hassas yüzey analiz yöntemlerinden olup yüzeydeki 15-20 atom tabakasından hassas elementel analiz elde edilebilir. AES tekniğinde yüzeye gönderilen 1-2,5 keV enerjisindeki elektronların yüzey atomları ile interaksyonu sonucu oluşan zayıf enerjili Auger elektronları enerjilerine göre ayırt edilir ve bu elektronların enerjileri ait oldukları elemente göre karakteristiktir.[18] Değişik bölgelerden alınan Auger sinyalleri ile yüzeyin bileşim haritası da çıkarılabilir.[18] LEED (Low Energy Electron Diffraction) metodu ile de yüzeydeki birkaç atom tabakasından düşük enerjili bir elektron demeti ile (~300eV) alınan difraksiyonun yoğunluğunun incelenmesi sonucu o bölgenin yapısı ve kemisorbe olmuş tabakanın özellikleri hakkında bilgi edinilebilir.[18]

Yukarda anlatılan teknikler dışında literatürde sıkça karşılaşılan 2 yöntem de iyon – iyon etkileşimini baz alır. ISS (Ion Scattering Spectroscopy) tekniğinde yüzeye enerjisi bilinen bir iyon demeti yollar ve bu demetteki iyonların yüzey atomları ile çarpışmaları sonucu enerji kayıpları ölçülür. Bu kayıp yüzeydeki atomun cinsi ile doğrudan orantılıdır. Böylece yüzeydeki atomların kütle spektrumu çıkarılmış olur.[18]

SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) yönteminde de 1-15 keV mertebesinde hızlandırma enerjisine sahip bir iyon demeti ile incelenmek istenen yüzey bombardıman edilir ve numune yüzeyinden kopan ikincil iyonlar kütlelerine göre “mass spectrometer” tarafından analiz edilirler. RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) metodu ISS yöntemine benzer olmakla beraber çok daha yüksek enerjili bir iyon demeti kullanarak (1-3 MeV) yüzeyin daha iç kısımlarındaki bileşim ile ilgili bilgi verir.[18]

Bu yüksek lisans tezinde eldeki katalitik konvertörlerin karakterizasyonu ağırlıkça EPMA ve ICP cihazları ile gerçekleştirildiğinden bu iki karakterizasyon tekniğinden daha detaylı olarak bahsedilecektir.

2.4.2 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) Cihazının Temel Özellikleri

EPMA’da numune yüzeyi üzerinde seçilmiş küçük bir bölge elektron bombardımanına uğratılır ve bunun sonucunda geri saçınmış elektronlar (backscattered electrons) , ikincil elektronlar (secondary electrons) , düşük enerjili fotonlar (low-energy photons) , Auger elektronları ve karakteristik X-ışınları emisyonu gerçekleşir.[19] Katı bir numunede karakteristik X-ışınları yaklaşık birkaç kübik mikron hacimden elde edilir. Çalışma esnasında oluşan karakteristik X-ışınları sürekli olarak bir dedektör tarafından kaydedilir. Bu dedektör bir X-ışını dedektörü , kristal içeren spektrometre veya enerji dağılım spektrometresi olabilir.[19]

EPMA yönteminde , kalitatif analiz , elektron demeti ile uyarılan numunede oluşan karakteristik X-ışınlarının dalga boylarına göre spektrometre tarafından spektruma aktarılmasına dayanır.[20] Kantitatif analizde ise elde edilen X-ışınlarının yoğunlukları bilinen bileşimdeki bir standarttan elde edilen X-ışınlarının

yoğunlukları ile kıyaslanarak sonuca gidilir.[20] Bu noktada kantitatif analizin gerçekçi ve doğru olması için bazı düzeltme faktörleri devreye girer.[20] Elektronları hızlandırma voltajı genelde 10-30 keV civarındadır.[20] Tipik bir EPMA cihazındaki teknik özellikler ise şu şekildedir:

2.4.2.1 Elektron Demetinin Özellikleri

Elektronların kaynağı tipik olarak V şeklinde olan tungsten filamandır ve termioyonik emisyon için 2700°K sıcaklığına kadar ısıtılır. Filaman 10-30 kV mertebesinde negatif potansiyele sahiptir ve elektronlar bu potansiyelden topraklanmış anot açıklığına doğru hızlanırlar.[20] Elektronların enerjilerini fazlaca kaybetmemeleri , sıcak tungsten filamanın oksitlenmemesi için ve hızlandırma voltajındaki kesintileri engellemek için yüksek vakum (10^{-4} Torr veya daha fazla) gereklidir.[20]

Demetin incelenmek istenen numune yüzeyinde odaklanması için manyetik lensler kullanılır. Microprobe analizi için 0,2 ila 1 μm demet çapı ve 1-100 nA demet akımı tercih edilen değerlerdir. Yüksek taramalı modda çözünürlüklü büyütmelelere çıkılabilmesi için üçüncü bir lensin mevcudiyeti de gerekebilir.[20]

2.4.2.2 X-Işını Spektrometreleri

Microprobe tekniğinde temel olarak 2 tip X-ışını spektrometresi mevcuttur. X ışınları spektrumu bunların yardımıyla oluşturulur.[20] Bu spektrometre türleri :

- Dalgaboyu Dağılım Spektrometresi (Wavelength Dispersive Spectrometer-WDS)
- Enerji Dağılım Spektrometresi (Energy Dispersive Spectrometer-EDS)

olarak 2 ayrı prensibe göre çalışır.[20]

WDS tekniğinde numune yüzeyinden etrafa dağılan X-ışınları monokromatör görevi gören bir kristal tarafından anlık olarak tek bir dalgaboyu içermek üzere difraksiyona uğratılır. Difraksiyon kristalin açısına ve gelen X-ışınlarının açısına bağlıdır.[20]

Difraksiyon kristalin atom düzlemlerinden Bragg Kanunu'na göre gerçekleşir.[19] Difraksiyona uğratılan X-ışınlarının bir dedektör tarafından (X-ışınları dedektörü) yoğunluğu (intensity) ölçülür. Bu dedektör genelde “gas proportional counter” cinsidir. Spektrum farklı Bragg açılarına denk düşen X-ışını yoğunlukları şeklinde çıkarılır.[19] Difraksiyonun elde edildiği kristal içbükey olup noktasal X-ışınları kaynağını sabit görmesi için böyle dizayn edilir.[20] Difraksiyon geometrisi ise kristalin numune üzerinde X-ışınlarının olduğu nokta ile dedektöre eşit mesafede olmasını mecbur kılar. Bu tüm farklı açılar için geçerlidir.[20] Birçok EPMA cihazı birden fazla spektrometre içerir ve bu spektrometrelerin içinde farklı türdeki kristaller numune yüzeyinde oluşan çok farklı dalgalı boylarındaki X-ışınlarını difraksiyona uğratabilir. Bu spektrometreler de ana kolon gibi vakumdadır ancak 10^{-1} Torr civarı bir vakum analizin sağlıklı olması için yeterlidir.[20]

Sayıca fazla spektrometre içeren yeni teknoloji cihazlarda farklı elementlerin aynı anda analizlerinin yapılması ve aranan elementlerin daha hassas şekilde algılanması mümkündür.[19] Her bir spektrometrenin içinde 4 hatta daha fazla kristal mevcut olabilir. Bu sayede spektrometre başına periyodik tabloda algılanabilecek element dağılımı yükselir. Kristal sayısı düşük olursa spektrometre sayısını artırmak gerekecektir. İlk EPMA modellerinde kullanılan kristaller doğal malzemelerden kesilerek elde edilirken (kaya tuzu , gypsum , quartz , kloritler vs) son yıllarda laboratuvar ortamında yüksek hassasiyette üretilmeye başlanmıştır.[19]

Kristalden difraksiyona uğrayan X-ışını dedektöre yönelir.WDS sisteminde kullanılan dedektörler genelde “gas proportional counter” türü olup silindirik metal bir tüp ve bu tüp boyunca iki ucundan yalıtkanla tutturulmuş bir metal kablodan oluşur.[19] Kablo pozitif potansiyelde anot iken metal tüp katot görevi yapar. Tüpün içi özel seçilmiş bir gazla doludur ve çok ince bir pencereden X-ışınlarının tüpün içine girmesi sağlanır.[19]

Kristalden difraksiyona uğrayan X-ışınları tüpün penceresinden içeri girdiklerinde ortamdaki gaz içine fotoelektrik prensibine göre absorbe edilirler. İç yörüngelerden bir elektronun salınımı , bunu takiben fotoelektronların salınımı , Auger elektronu oluşumu , ikincil (flourescence) X-ışını oluşumu , tüp içinde gaz-X-ışını etkileşimi

boyunca meydana gelen olgulardır.[19] Sonuçta ortaya iyonize bir gaz ve bu iyonize gazdan neşredilen elektronlar ortaya çıkar. Argon gazı kullanımı durumunda her bir 25-30 eV X-ışını enerjisi için bir iyon-elektron çifti oluşur.[19] Gelen X-ışını enerjisi ne kadar yüksekse foton başına o kadar fazla gaz iyonize olacaktır. Anot ile katot arasına voltaj uygulandığında (örneğin 100 V ve üstü) , anot kabloda elde edilecek sinyal miktarı X-ışınlarının enerjisi ile doğru orantılı olacaktır. Ancak 100 V civarı bir potansiyel anot üzerinde çok düşük akımların oluşmasına yol açacak ve bunları değerlendirmek güç olacaktır. Bu yüzden anot-katod potansiyeli 1000-2000 V arası tutularak çok daha güçlü bir elektrik alanda elektronların daha yoğun bir biçimde anot üzerine yönelmeleri sağlanır ve hatta bu elektronlar gazla etkileşime girerek daha fazla elektronun anot üzerinde toplanmasını sağlar. Böylece tespiti daha kolay , güçlü sinyaller oluşturulabilir. Kullanılan gaz genelde inert gazdır , bu sayede oluşan iyonların birbirleriyle etkileşimi ve pozitif iyonlarla birleşme olasılıkları minimize edilmiş olur.[19] Yüksek enerjili X-ışınlarının yüksek verimde soğurulması amacıyla xenon gazı veya yüksek basınçta (2-3 bar) argon gazı tercih edilir. İntert gazın yanında bir miktar da poliatomik gaz kullanılır. Bunun sebebi X-ışınları ile beraber tüpün içine girebilecek ultraviyole ışının tüpün çeperleri ile etkileşimi sonucu elektron oluşumunu engellemektir. İntert gazın yanında % 2,5 CO₂ veya % 10 Metan gazı ultraviyole ışınları absorbe etmek için yeterli olabilmektedir. Düşük enerjili X-ışınları ile çalışıldığında ise gazın absorpsiyon kapasitesinin düşürülmesi gerekmektedir ve gazın içinde empürite miktarı çok düşük olmalıdır. Tüpün içine X-ışınlarının girdiği pencere de ince bir malzeme ile örtülmüştür.[19] Bu sayede dedektör içindeki gazın spektrometre içine kaçması engellenir. Bu pencere X-ışınlarını soğurmuyacak , çok ince olacak şekilde özel seçilmiş maddelerden imal edilir.[19] Klasik olarak berilyum , mylar (C₄H₈O₄) , polipropilen (CH₂) , polikarbonat (C₁₂H₁₁O₂₂N₆) gibi malzemelerden imal edilebilir. Plastik veya yalıtkan esaslı dedektör pencereleri X-ışınları ile interaksyon sonucu doğabilecek şarj problemlerinin giderilmesi için ince yalıtkan bir filmle kaplanırlar.[19]

EDS sistemi ise WDS tekniğinden farklı bir işleyişe sahiptir.Bu sistem X-ışınları , gelen X-ışını fotonlarının enerjilerine göre sinyal alındığı bir düzenekten oluşur.[19] EDS sisteminin ilk geliştirildiği yıllarda gazlı dedektörler kullanılırken sonraki zamanlarda bu katı malzemelere kaymıştır. EDS yönteminin WDS yöntemine göre avantajları bütün spektrumun aynı dedektör tarafından toplanabilmesi , kalitatif

analizin çok hızlı bir şekilde yapılabilmesi ve SEM (Scanning Electron Microscope) sistemlerine kolayca monte edilebilmesi şeklinde sıralanabilir. İlk EDS sistemlerinde dedektör malzemesi lityum dope edilmiş germanyum kristalleri iken ilerleyen yıllarda lityum dope edilmiş silisyum tercih edilmeye başlanmıştır. EDS sisteminin tasarımında düşük enerjili X-ışınlarının algılanması ilk zamanlar problem yaratmış ancak son yıllarda berilyum elementini dahil algılayabilen dedektörler geliştirilmiştir.[19]

EDS tekniğinde dedektörün X-ışınlarını algılama yöntemi gazlı dedektörlerdekine benzemektedir.[19] Katı Ge veya Si kristaline gelen X-ışınları fotoelektrik etki ile absorbe edilirler ve bu gelen X-ışınlarının enerjileri fotoelektronlar ile Auger elektronlarının oluşumuna sarf edilir. Valans bandındaki elektronların iletkenlik bandına geçirilmesi etkileşim sonucu oluşan fotoelektronlar ve Auger elektronları tarafından sağlanır. İletkenlik bandına geçen serbest elektronlar, kristale küçük bir bias voltajı uygulanması durumunda sinyalleri oluştururlar. Kristalin ısınma sonucu termal olarak uyarılmış hale gelmemesi için sıvı nitrojenle soğutma yapılır (100°K civarı) .[19]

2.4.2.3 Optik Mikroskop

Optik mikroskobun temel amacı operatörün numune üzerinde analiz öncesi değişik bölgeleri kolayca gözlemlemesi ve elektron demeti ile analiz için uygun bölge seçilebilmesi içindir. Ayrıca uygun numuneler üzerinde katodolumineasans etkiyle demetin şeklini ve konumunu tespit için de kullanılır.[20] Genel ve bölgesel gözlemler için 100X büyütme yeterli iken nispeten detaylı incelemeler için 250 ila 500X büyütme gerekli olabilir. Bazı numunelerde (özellikle jeolojik numunelerde) geçirimli ışık ve polarize ışık teknikleri ile farklı türde görüntülemeler gerçekleştirilebilir. Optik mikroskopta elde edilen görüntü bir tv kamerası sayesinde ekrana aktarılabilir da görüntüleme yapılabilir.[20]

Optik mikroskobun lensleri ile elektron demeti için kullanılan manyetik lensler aynı hacim içinde yaklaşık konumlarda bulunduklarından elektron görüntüsü ve optik görüntü sistemi için olumsuzluk teşkil etmekte ancak optik görüntüyü yansıtıcı, ortası elektron demeti için delik bir objektifle bu sorun giderilmektedir. Bu sayede

aynı anda optik görüntü ile analiz beraber değerlendirilebilir. Diğer bir çözüm ise elektron demetinin geçişine izin vermek için objektifi mekanik olarak hareket ettirerek kenara almaktır.[20]

2.4.3 Inductively Coupled Plasma Spectrometry – Endüktif Kuplajlı Plazma Spektrometresi

Bu cihaz da bir karakterizasyon cihazı olup numuneler çözelti halde hazırlanırlar. ICP , oluşturulan bir gaz plazması içine (genelde inert gaz) numuneden emilen⁵ çözelti plazma içinde ayrıştıktan sonra atomların yörüngelerindeki elektronların plazmanın verdiği enerjiyle uyarımı sonucu elementel atomik emisyon yayar. Bu yüzden ICP bir atomik emisyon Spektrometresi olarak adlandırılabilir. [21] Çözelti haldeki numune son derece kolay olduğu için aerosol formunda plazma içine verilir. Bu , bir nebulizatör vasıtasıyla gerçekleştirilir. Nebulizatör , plazma içine sıvı haldeki numunenin beslenmesinin homojen ve kararlı bir şekilde olması açısından büyük önem taşımaktadır. Aksi halde birim zamanda homojen olmayan bir besleme halinde spektrometrenin de okuyacağı değerler anlık olarak farklılıklar gösterecek , plazmanın sıcaklığını kararsız hale sokacaktır. [21] Özellikle çok kolay ayrışıp zor iyonize olan Ag , Cd , Hg , Pb ve Zn gibi elementler plazmanın sıcaklığında ölçülmesi zor küçük farklılıklar yaratırlar ki bunların optik emisyonunda tespiti güçleşir. [21] Bunun dışında optik emisyonların dalga boylarındaki çakışmalar da ICP cihazında karşılaşılan olumsuzluklardandır. Bu çakışmalar elementel veya moleküler emisyonların çakışmaları şeklinde olabilir.

ICP'deki temel bölümler şu şekilde sıralabilir :

1. Kararlı bir plazma
2. Plazmanın içine numuneyi besleyecek olan düzenek (Numune genelde sıvı olup bazı uygulamalarda katı veya gaz olarak da plazma içine beslenebilir)
3. Plazmanın enerji kaynağı (DC , RF veya Mikrodalga Enerji Kaynaklarından biri olabilir)
4. Torch (Plazmanın oluşturulduğu tüp)

⁵ ICP'nin değişik prensiplerle çalışan türleri de mevcuttur. ICP-MS , Spark Ablation ICP vb. Bu tez çalışmasında Optik Emisyon Spektrometresine sahip JOBIN YVON marka ICP kullanılmıştır

5. Plazmadan yayınan optik emsiyonu algılayan “Optik Spektrometre”
6. Optik spektrometreye gelen emisyonun sinyallere çevrilmesi, bunu proses eden elektronik sistemler
7. Sinyallerin ve dataların yorumlandığı bilgisayar sistemi. Mevcut software ile aynı zamanda ICP cihazı kontrol edilebilmektedir.

ICP’de meydana gelen interferans düşük dalgaboylu uyarımlar ve çok eser miktardaki elementlerin tespitinin söz konusu olduğu durumlarda yüksek çözünürlük kullanılarak en doğru veriler elde edilmeye çalışılır.[21]

Bu tezde kullanılan ICP cihazı ile takip edilen proses deneysel kısımda anlatılmıştır.

2.4.4 BET (Brunauer – Emmet – Teller) Cihazı

BET gazların, katı yüzeylerine fiziksel adsorbsiyon karakteristiğini kullanarak yüzey alanı hakkında bilgi veren bir cihazdır. Bir katı yüzeyinde bir gazın oluşturacağı fiziksel adsorbe olmuş monotabaka prensibini baz alır. [22] Monotabaka oluşumu için genelde helyum gazı kullanılır. Farklı basınçlarda katı numune yüzeyine adsorbe olan helyum gazı miktarlarından sonuca gidilir. [22]

Pratikte bir BET ölçümü şu şekilde gerçekleştirilir :

- Cihazın numune odacığına girebilecek ebatlarda bir numune hazırlanır.
- Numune yüzeyinin herhangi bir yanlış ölçüme yol açmaması için vakum altında ısıtılarak porların temizlenmesi sağlanır.
- Numune son haliyle hassas şekilde tartılır.
- Cihaz içinde numuneye tekrar vakum uygulanır (Outgassing)
- Adsorbsiyon için gaz seçimi yapılır. Seçilen gazın , mevcut analiz şartlarında inert olması , küresel moleküllerden oluşması ve numunenin porlarına girebilecek ebatlarda olması gerekmektedir. [22]

BET cihazından numunenin gözenek hacmi , porozitesi ve numunenin aktif yüzey alanı hakkında detaylı bilgiler edinilebilir. Özgün yüzey alanın tespiti için 2 adet yöntem mevcuttur. Bunlar :

1. BET çok noktalı ölçüm DIN 66 131

2. Haul ve Dümbgen'in tek noktalı ölçümü DIN 66 132 [22]

Ölçümlerden önce hemen tüm numunelerde yüzeye adsorbe olmuş buharın giderilmesi gereklidir ve bunun için numuneler yaklaşık 24 saat boyunca 100-150°C sıcaklıkta kurutulurlar. Analize kadar da yüzeyin temiz şekilde muhafaza edilmesi gereklidir. Uçucu , zayıf organikler ise genelde 50°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda uzaklaşırlar. Bütün porların adsorbsiyona açık olması yapılan ölçümün doğruluğu için büyük önem taşır. [22]



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölüm numunelerin hazırlanmasında kullanılan yöntemleri içermektedir. Piyasadan bulunan aynı marka araca ait 0 km , 25000 km ve 50000 km'deki konvertörlerin egzoz gazları ile temas eden aktif yüzeyleri değişik karakterizasyon yöntemleri ile incelenmiştir.

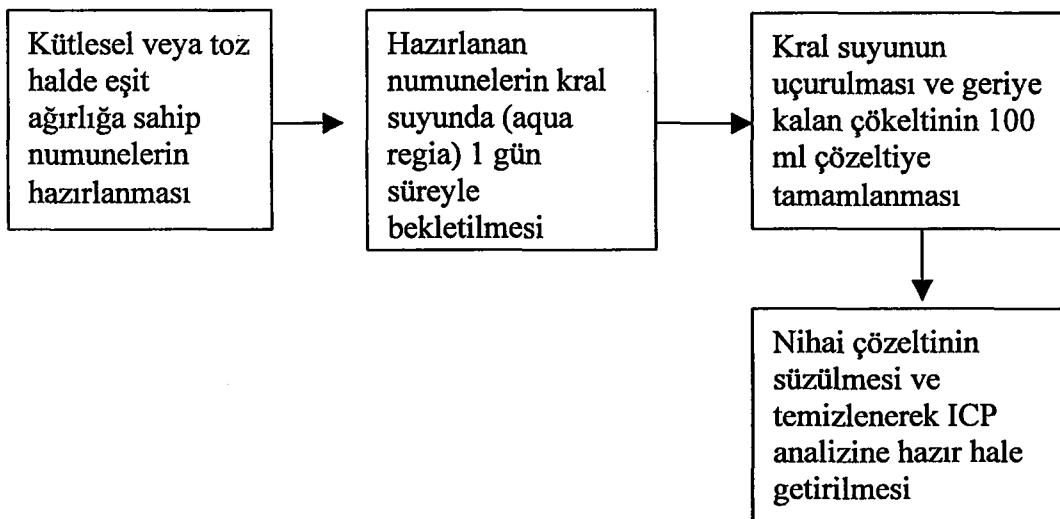
Karakterizasyonda özellikle incelenen faktörler; konvertör içinde sinterleşme ile aktif yüzey kaybı, kullanılmış konvertörlerde ortaya çıkan kimyasal farklılıklar ve aktif yüzeyden katalist kaybının saptanması şeklinde sıralanabilir. Karakterizasyon çalışmalarında takip edilen sıra şudur:

1. Kullanılmamış (0 km), 25 bin ve 50 bin kilometre kullanım sonrası araçlardan sökülmüş katalitik konvertörlerin temini (konvertörler aynı tip araçlardandır).
2. Konvertörlerin seramik filtrelerinin sökülmesi ve değişik bölgelerden inceleme amaçlı numunelerin çıkarılması.
3. Numunelerin mikroyapılarının ve elementel dağılımın EPMA ile incelenmesi.
4. Aynı konvertörlerin değişik noktalarından çıkarılan aktif yüzeye sahip numunelerin kütsel olarak ve toz hale getirilerek ICP ile kimyasal analizi
5. Konvertörlerin yüzey alanlarının belirlenmesi için BET analizi
6. Elde edilen verilerin birbirleri ile olan ilişkilerinin ortaya konması.
7. İncelenen konvertörlerin deaktivasyonlarına ilişkin sonuçlara varılması

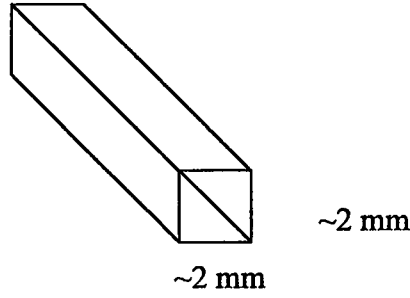
Bu aşamaları daha detaylı şekilde ele alacak olursak :

1. Zaman içinde konvertörlerin aktif yüzeylerinde meydana gelen değişimin tespitinde referans olabilmesi amacıyla kullanılmamış bir katalitik konvertör ve 25 bin ve 50 bin kilometrelere kadar kullanıldıktan sonra araçlardan çıkarılmış 2 adet konvertör temin edilmiştir. Tüm bu konvertörler aynı marka araca aittir.
2. Temin edilen konvertörlerin çelik muhafazası elektrot kaynağı ile kesilerek açılmış ve seramik filtreler çıkarılmıştır. Literatürde, motorun ilk çalıştığı andan itibaren konvertörün çalışma sıcaklığına çıkması için gerekli birkaç dakikalık sürede, sıcaklığın konvertör boyunca mikroyapı değişimlerine sebep olamayacak kadar düşük olduğu ve konvertör boyunca sıcaklık rejiminin kısa sürede eşitlendiği belirtilmiştir. Bununla birlikte tez çalışmamızda incelenen numuneler konvertörlerin farklı bölgelerinden çıkarılmıştır (konvertörün girişi , orta kısmı , çıkışı vs). Numuneler çıkarılırken aktif yüzeylere hasar vermeyecek şekilde bistüri ve jilet türevi aletler kullanılmıştır.
3. Mikroyapısal analizde, EPMA'ya numune hazırlanmasında seramik altlığın yalıtkan olması göz önüne alınarak numuneler altın veya karbon ile kaplanmıştır.
4. Katalitik konvertörlerin aktif yüzeylerindeki katalist miktarlarının tespiti amacıyla ICP cihazı kullanılmıştır. Aşağıdaki metot izlenmiştir:
 - Öncelikle numunelerin kimyasal analizinde referans olarak kullanılmak üzere 5 ppm , 10 ppm , 20 ppm ve 50 ppm Pt , Pd , Rh içeren standart çözeltiler hazırlanmıştır. Pt , Pd ve Rh ölçümlerinde bu hazırlanan standartlar referans alınarak nicel sonuca gidilmiştir. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında kral suyu kullanılmıştır. Bileşimi $3\text{HCl}.\text{HNO}_3$ olup, bu kimyasal pekçok nadir metal elementini çözebilmektedir. Kral suyu, toz ve katı konvertörlerden nadir metal katalistlerinin çözeltiye alınmasında da kullanılmıştır.

- Numune hazırlamada, konvertörlerin değişik bölgelerinden numuneler hassas şekilde kesilerek çıkarılmıştır. Bunların aynı hacim ve aynı ağırlıklarda olmalarına özen gösterilmiştir. Çıkarılan kütleli numuneler kral suyunda bekletilmiş ve böylece yüzeydeki Pt , Pd ve Rh gibi bulunması beklenen nadir metallerin çözeltiye geçmesi sağlanmıştır.
- Kullanılmış konvertörlerde aktif yüzeyde birikmesi muhtemel kurum tabakasının kral suyunda çözünmeyip yüzeydeki katalistleri gölgeleyebileceği ve kimyasal analiz sonuçlarını etkileyebileceği düşünülerek benzer şekilde alınan numuneler toz haline getirilmiş ve ICP ile incelenmiştir.
- Hazırlanan toz ve katı numuneler arasındaki bir prosedür farkı da tozların kral suyundan çıkarıldıktan sonra oldukları gibi süzülmesidir. Katı haldeki numunelerin sadece çökeltisi süzülmüştür. Elde edilen çözeltiler 100'er ml olup eşit kütlelerde konvertör numunelerinden hazırlandıkları için katalist içeriklerine bakılarak çeşitli yorum ve sonuçlara varmakta kullanılmışlardır. Numunelerin ICP analizinde kullanılan numune hazırlama metodu aşağıdaki akım şemasında verilmiştir.



5. Konvertörlerin kullanım sırasında gerek sinterleşme gerekse de kurum oluşumu ile gözeneklerin kapanması gibi mekanizmalar ile aktif yüzey alanlarının küçülmesi beklenebileceğinden, BET cihazı ile numunelerin yüzey alanları ölçülmüştür. Bu ölçümler için numune hazırlanmasında aktif yüzeylerinin muhafaza edilmesine özen gösterilmiştir. Hazırlanan numunelerin kesit boyutları ise sadece bir tek aktif kanal ebadında olup (yaklaşık 2mmx2mm kesit) bu, cihazın izin verdiği numune ebatıdır.



Şekil 3.2 BET için hazırlanan numunelerin geometrisi

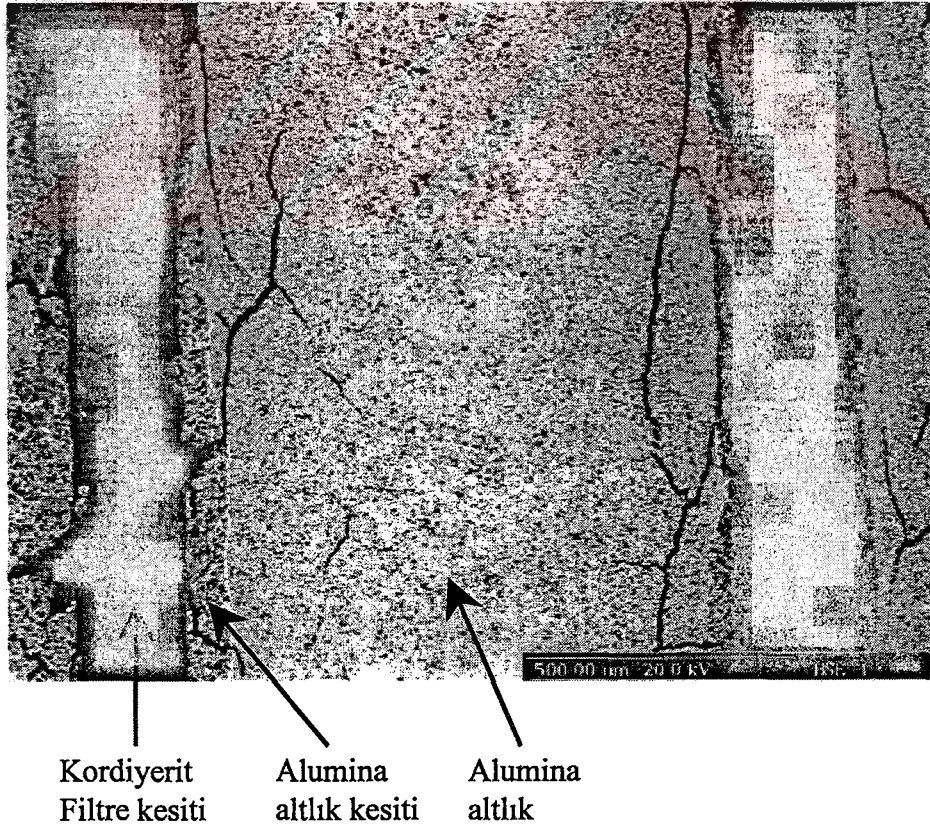
Numunelerin orjinal durumlarındaki yüzey alanlarının belirlenebilmesi için BET ölçümleri kütleli numuneler ile yapılmıştır.

6. Bahsedilen tüm incelemelerden sonra elde edilen veriler birbirleri ile ilişkilendirilmiş ve katalitik konvertörün içinde hangi deaktivasyon mekanizmalarının gerçekleşmiş olabileceği ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu noktada elde edilen bulgular literatürde yapılmış diğer çalışmalar ile karşılaştırılmıştır.

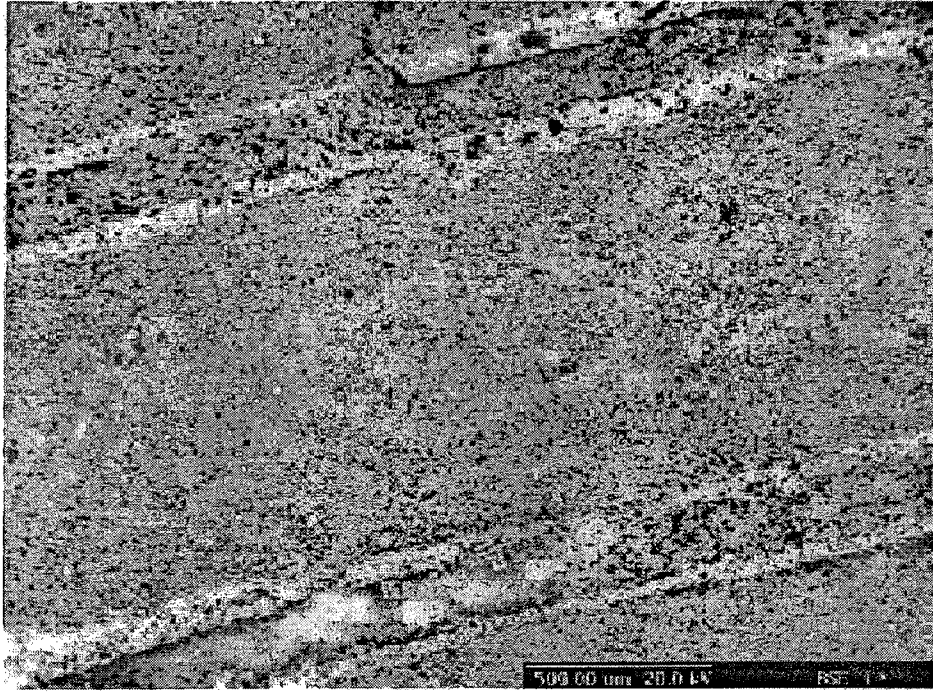
4. SONUÇLAR VE TARTIŞILMASI

4.1 Mikroyapısal Karakterizasyon

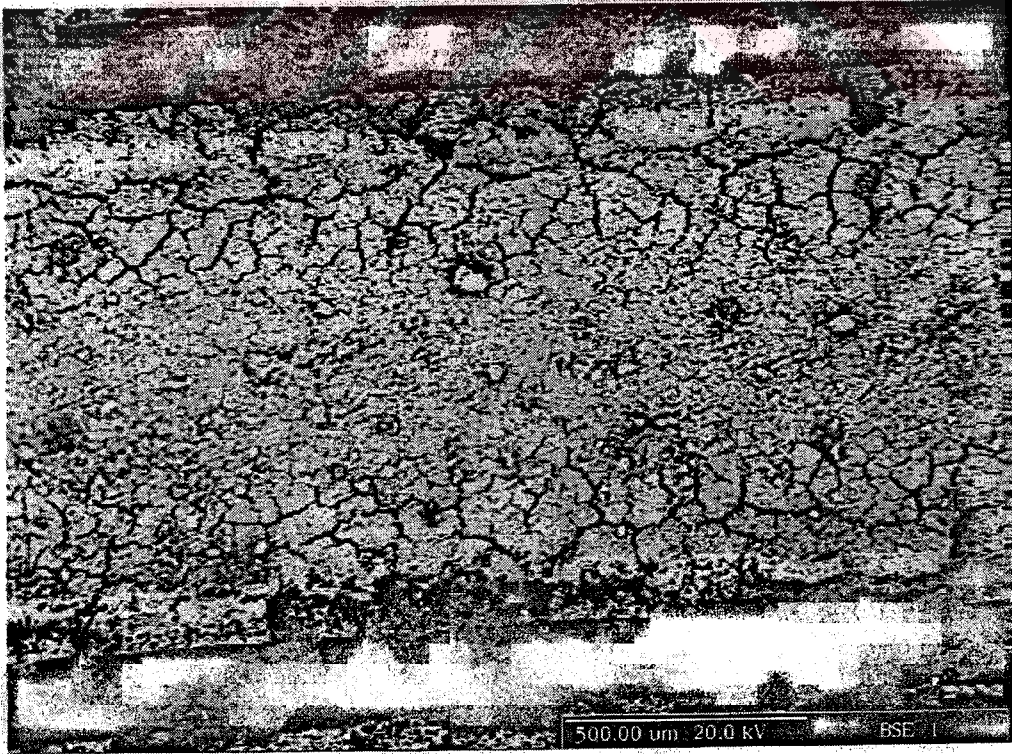
Katalitik konvertörlerin mikroyapısal karakterizasyonu ve elementel mikroanalizi Elektron Prob Mikro Analizörü (EPMA) ile gerçekleştirilmiştir. Konvertörlerin değişik bölgelerinden bir önceki bölümde açıklanan şekilde çıkarılan numunelerin Back Scattered Electron (BSE) kanal görüntüleri değişik kilometrelerdeki konvertörlerin genel mikroyapısına ilişkin bir fikir vermek amacıyla şekil 4.1 , 4.2 ve 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.1 0 km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü

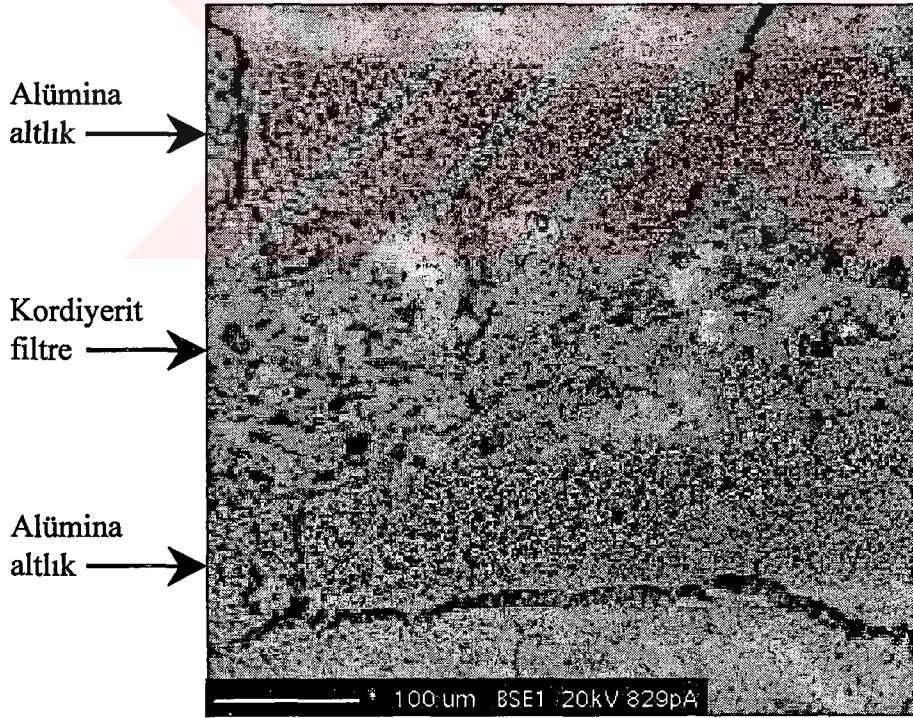


Şekil 4.2 25 bin km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü



Şekil 4.3 50 bin km'deki konvertörün BSE genel kanal görüntüsü

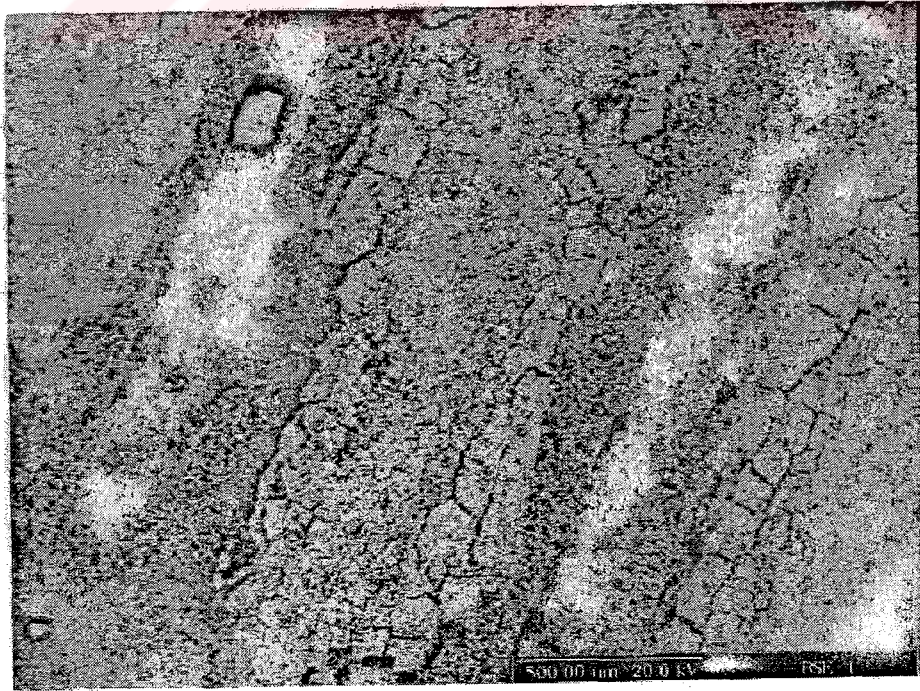
Genel kanal görüntülerinde her iki tarafta göze çarpan nispeten koyu düz bir hat şeklinde olan yapı konvertörün ince kordiyerit duvarlarıdır. Bunlar numune çıkarma işlemi sırasında kesilen duvarlar olup kendileri de normal şartlar altında aktif birer yüzeydir. Bu kanalın daha detaylı bir kesit görüntüsü de (cross-sectional view) şekil 4.4’de verilmiştir. Mikroyapı incelemelerimizde alümina altlığın son derece ince bir tane yapısına ve küçük gözeneklere sahip olduğu saptanmıştır. Öte yandan şekilden de görüldüğü gibi kordiyerit filtre oldukça iri bir tane yapısına ve kaba gözeneklere sahiptir. Literatür kısmında da bahsedildiği gibi kordiyerit filtrenin üzerine alümina altlık kaplanıp bundan sonra katalistlerin uygulanması geniş reaksiyon yüzeyleri elde etmek ve termal şoklara dayanıklı bir heterojen katalist ortamı oluşturmaktır. Yine mikroyapı incelemelerimizde kordiyerit üzerine kaplanmış alümina altlığın filtre genelinde sabit bir kalınlığa sahip olmayıp, kalınlığın 20 ila 50 µm arasında değiştiği saptanmıştır.



Şekil 4.4 Kordiyerit ve alümina altlığın kesit görüntüsü

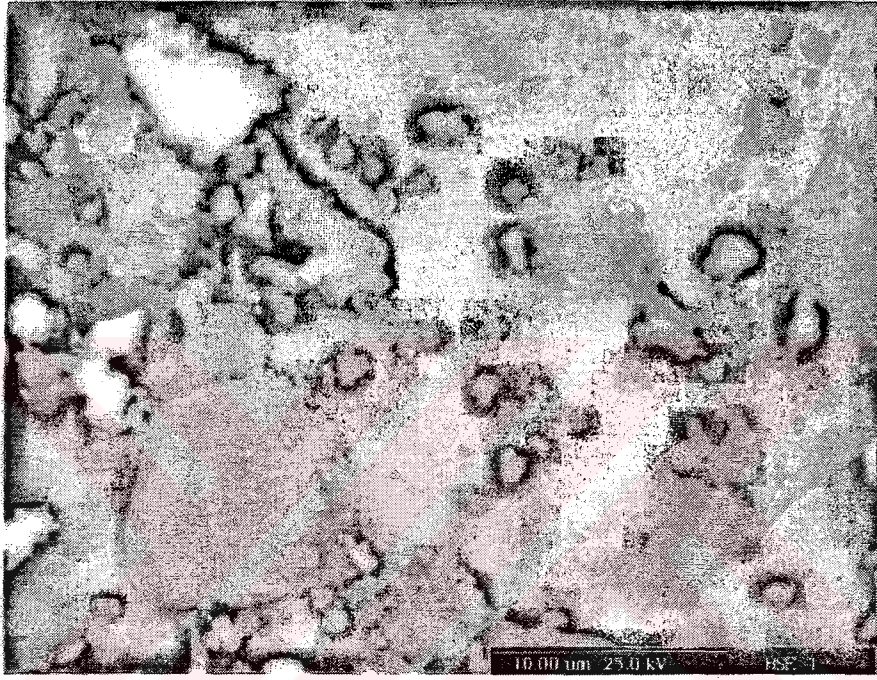
Şekil 4.1’de alümina altlık üzerinde görülen çatlakların EPMA için numune hazırlanması aşamasında numunelerin kesilmesi sırasında oluştuğu düşünülmektedir. Her üç görüntü birbirleriyle kıyaslandığında bazı farklar göze çarpmaktadır. Bunların

ilki 3 konvertörde de altlığın durumudur. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi alümina altlık kullanılmamış konvertörde (0 km) görece düzgün, ince ve bütünlüğünü koruyan bir yapıya sahipken şekil 4.3’te görüldüğü gibi uzun süreli kullanımla birlikte (50 bin km’deki konvertörün altlığı) orijinal haline göre büyük değişimler göstermiş ve yıpranmıştır. 50 bin km’deki konvertörde alümina altlığın büyük oranda çatladığı gözlenmiştir. 50 bin km’deki konvertörün adacıklı altlık yapısı dikkati çekmekle beraber numune hazırlama esnasında numunelerin çok rahat ufalanmaları filtre+altlıktaki mukavemet kaybına ve mikroyapıda bazı değişimlere işaret ettiği söylenebilir. Bu yıpranma bazı bölgelerde öylesine ciddi boyutlardadır ki 50 bin km’deki konvertörün birçok noktasında altlığın kordiyerit seramik filtre üzerinden söküldüğü gözlemlenmiştir (Bkz Şekil 4.5). Ancak altlıktaki ayrılmaların sebebi sürüş şartları nedeniyle olabileceği gibi inceleme için numune çıkarma sırasında da meydana gelmiş olabilir. Bunu kesin olarak ayırt etmek çok güç olmakla birlikte aşağıdaki mikroyapıda görüldüğü gibi, alümina altlığın geniş çapta yüzeyden ayrılmış olması altlıkla seramik filtre arasındaki bağların zayıfladığına işaret etmektedir. Bunun nedeni, araçların kullanım şartlarına göre çalışma koşullarında gerçekleşen sıcaklık değişimlerinin yarattığı ısıl şoklar olabilir.



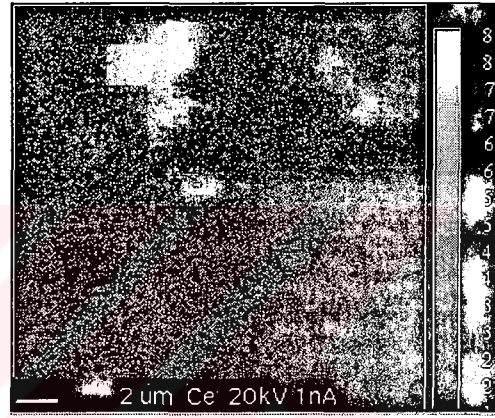
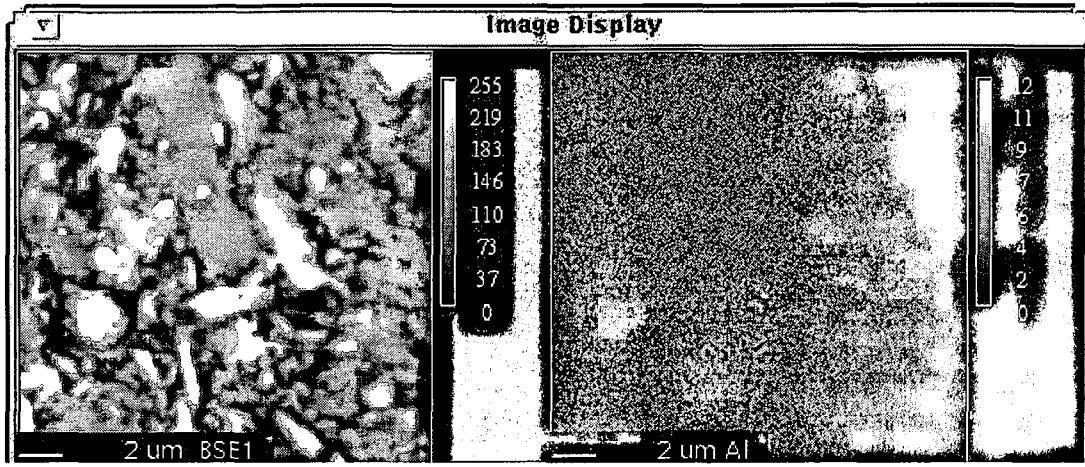
Şekil 4.5 50 bin km’deki konvertörün girişten alınmış kanal numunesinin görüntüsü

Mikroyapısal analiz çalışmalarımızda çoğunlukla BSE görüntüleri kullanılmıştır. Bunun nedeni ise elementel dağılıma daha hassas bir teknik olması ve mikroyapıyı daha net olarak ortaya koymasındır. Şekil 4.6'da verilen BSE mikrografında göze çarpan bir nokta, mikroyapının görece büyük, koyu renkli (atom numarası daha küçük) taneler ve beyaz renkli (atom numarası daha büyük) tanelerden oluşmasıdır.

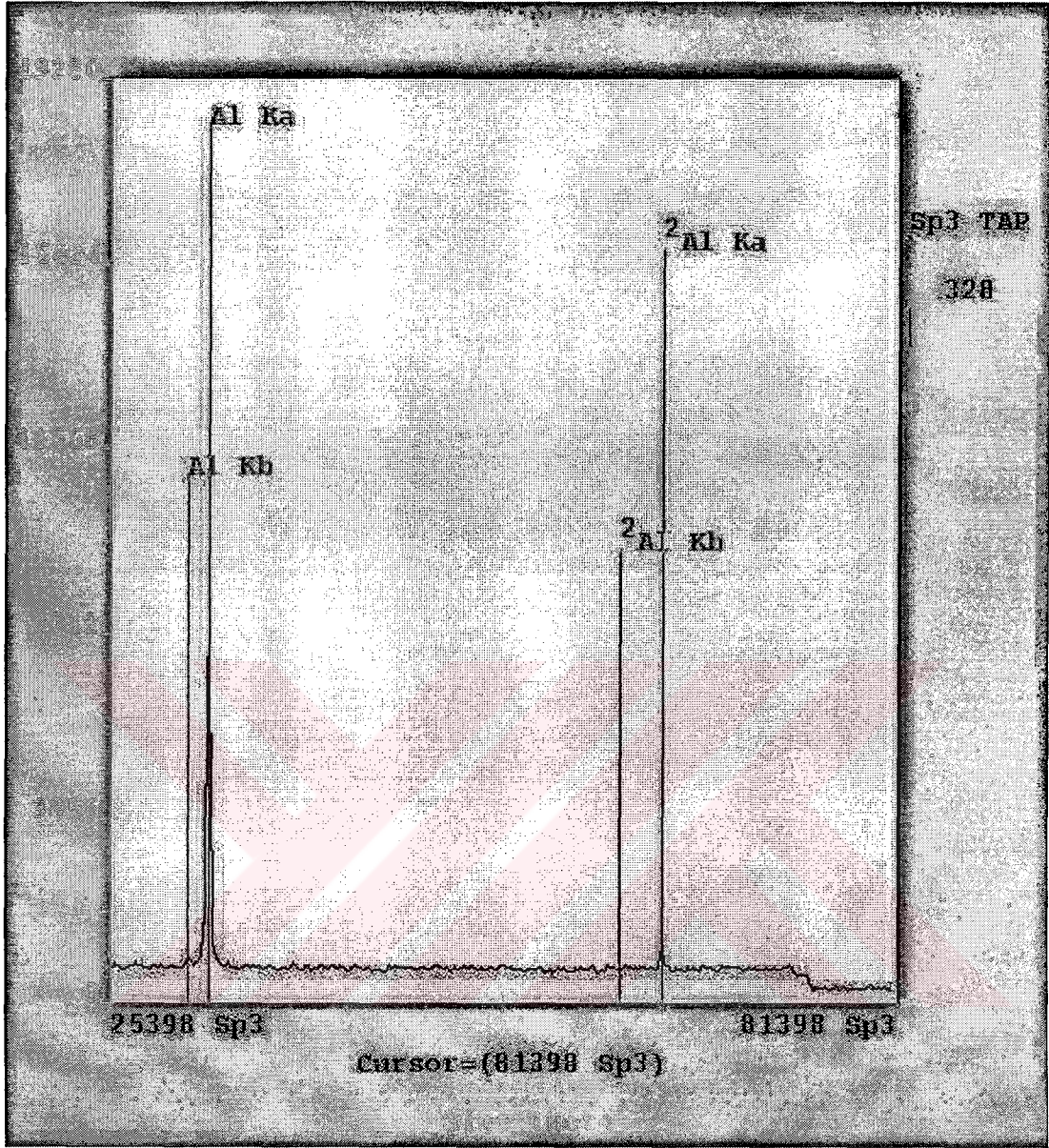


Şekil 4.6. 25 bin km'deki konvertörün BSE görüntüsü (kanal ortası , 8500X)

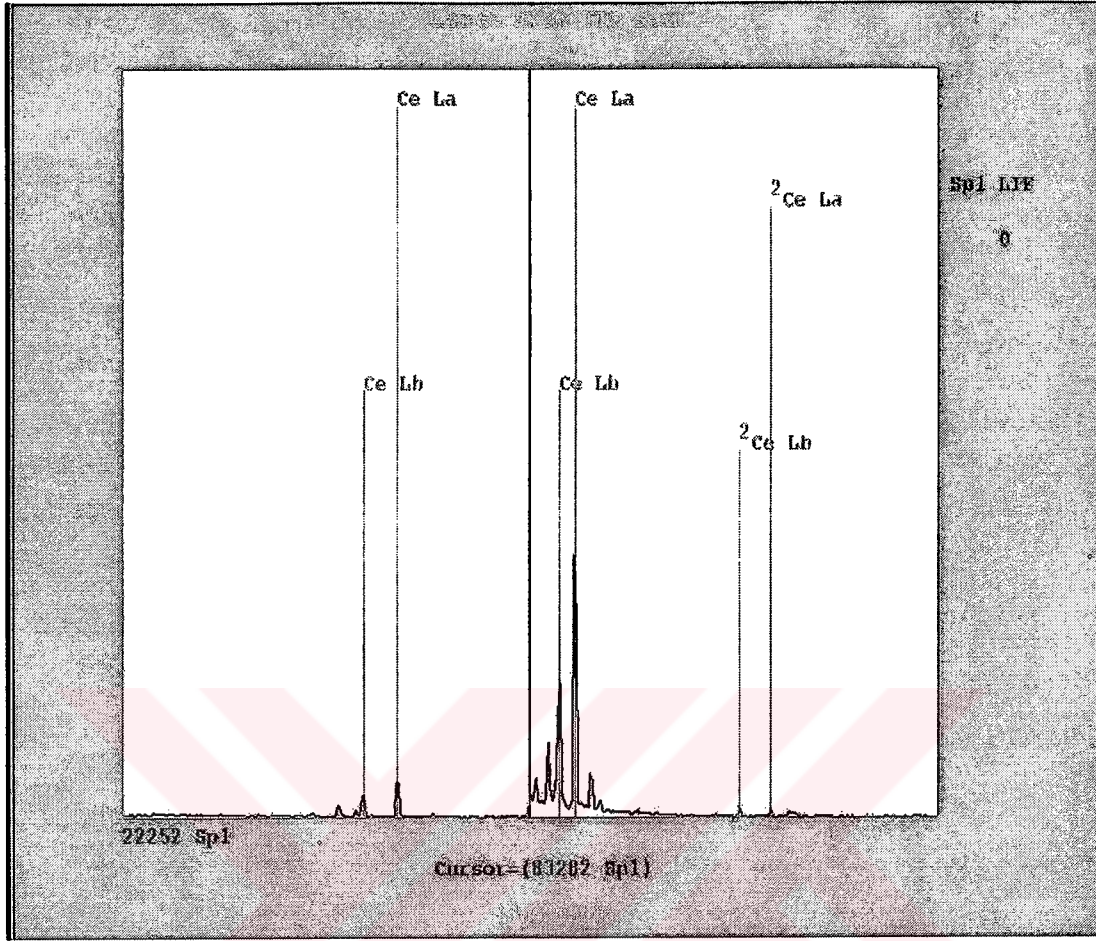
Numunede yapılan elementel haritalama sonucunda beyaz tanelerin seryumca, gri tanelerin ise alüminyumca zengin olduğu tespit edilmiştir (Bkz. Şekil 4.7). Bu taneler üzerinde yapılan noktasal analizler de beyaz tanelerin seryum oksit, gri tanelerin alümina olduğu sonucunu doğrulamıştır. Bu analiz sonuçları şekil 4.8 ve 4.9'da sunulmuştur.



Şekil 4.7 0 km'deki konvertörün kanalında yüksek büyütmede alınmış BSE mikrografı ve bu mikrograf üzerindeki alümina – seryum dağılımı.

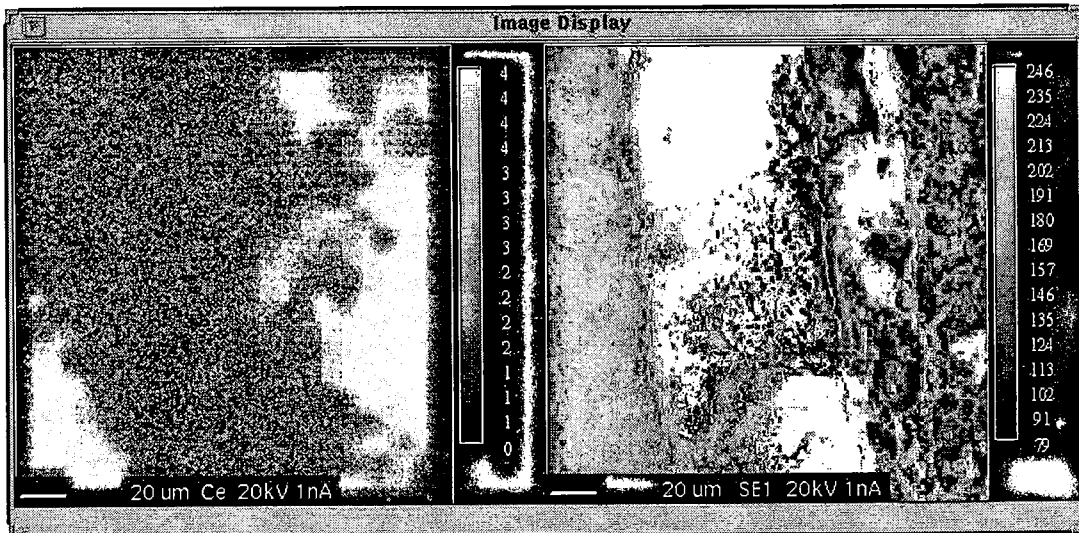


Şekil 4.8 0 km'deki konvertördeki gri tanelerin noktasal analizi



Şekil 4.9 0 km konvertörde beyaz tanelerin noktasal analizi

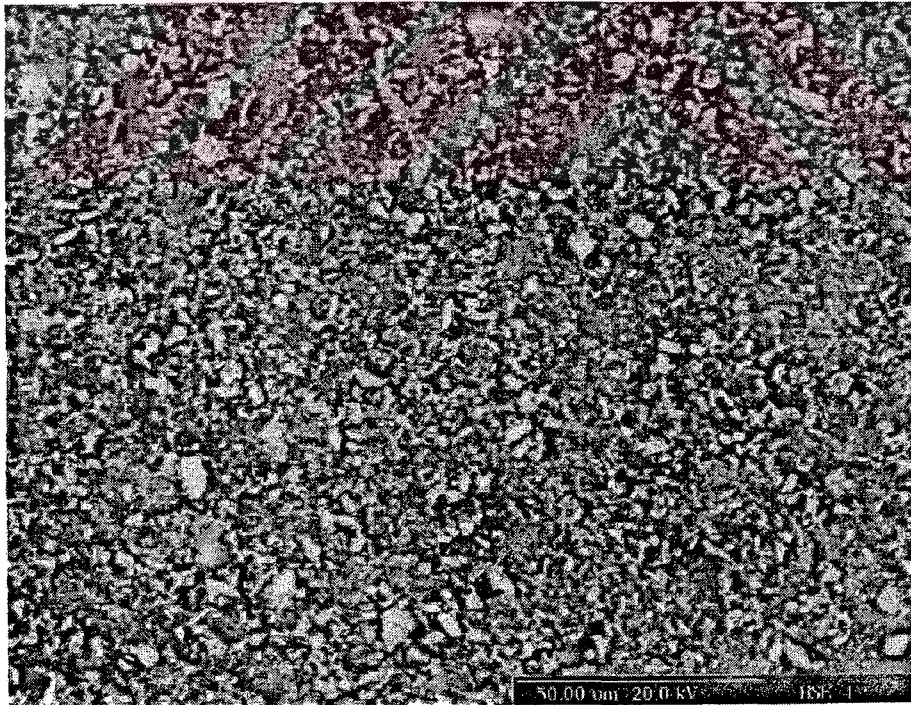
0 km konvertörün altlığı kesitten incelendiğinde seryumun (dolayısıyla seryum oksidin) homojene yakın bir dağılım gösterdiği anlaşılabılır (Bkz. şekil 4.11).



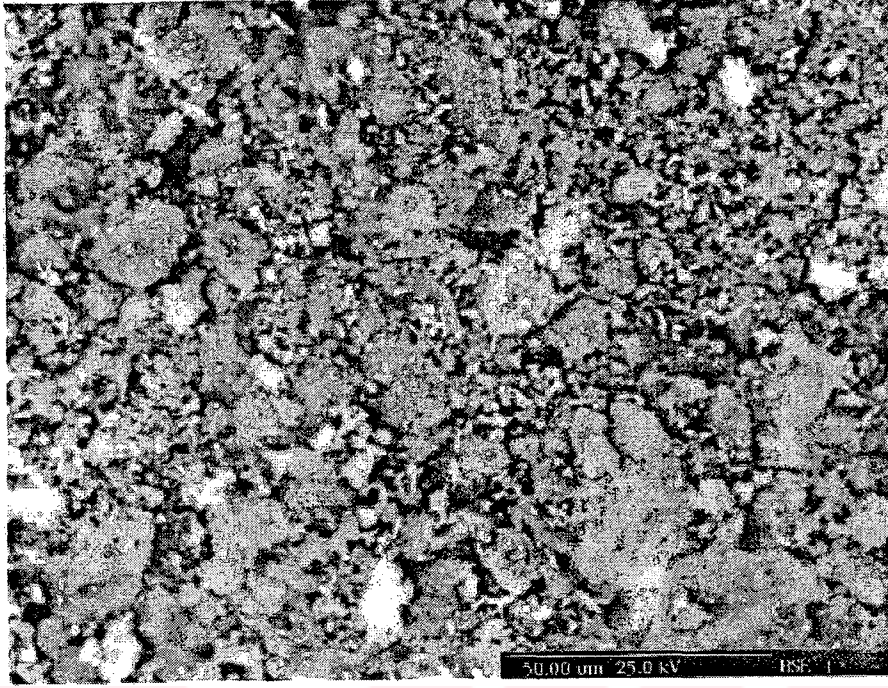
Şekil 4.10 Altlığın kesitten SEI görüntüsü ile Ce elementinin dağılımı

4.1.1 Tane Büyümesi

Mikroyapısal incelemelerde göze çarpan bir diğer değişiklik de konvertörlerin kullanımıyla birlikte alümina altlığın tane boyutundaki büyümedir. Kullanılmamış bir konvertörün mikroyapısı şekil 4.11’te verilmiştir. Bu mikroyapıda da görüleceği gibi alümina altlık ince ve görece dar bir boyut aralığında tanelere sahiptir. 25 bin km’deki konvertörün mikroyapısı incelendiğinde ise ciddi boyutta bir tane irileşmesi göze çarpmaktadır (Bkz şekil 4.12). Her ne kadar operasyon şartlarında konvertörün içerisindeki sıcaklıkların alüminanın ısıl kararlılığını etkileyemeyecek boyutlarda kaldığı düşünülse de, uzun süreler boyunca sıcak egzoz gazlarıyla temas eden konvertörün alümina-seryum oksit esaslı altlığının zamanla değişime uğraması da beklenebilir. Şekil 4.11 ve 4.12’deki mikroyapılar bu değişimlerin sinterleşme ve tane irileşmesi şeklinde gerçekleştiğini düşündürmektedir. 50 bin km’deki konvertörde 25 bin km’dekinden daha ileri derecede bir sinterleşme / tane irileşmesi davranışı gözlemlenmemiştir



Şekil 4.11 0 km’deki konvertörün BSE kompozisyon görüntüsü

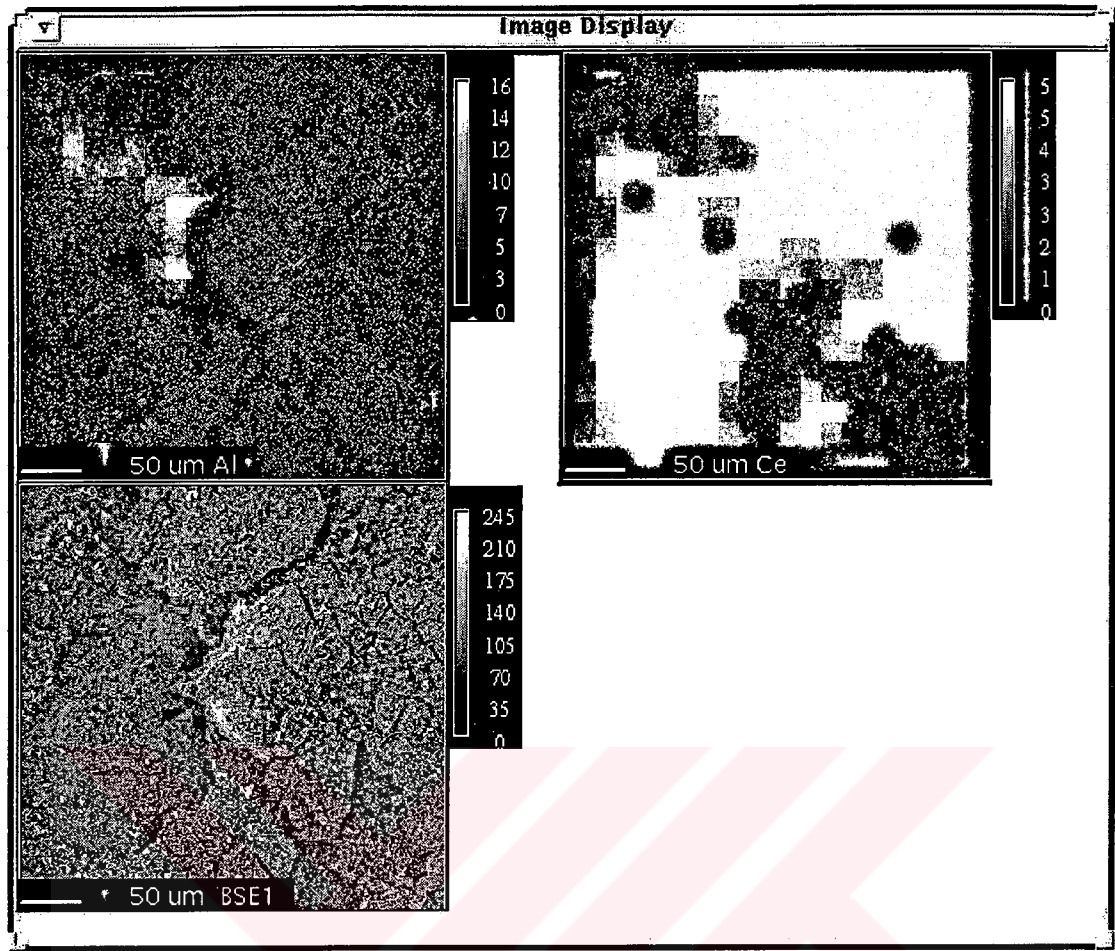


Şekil 4.12 25 bin km'deki konvertörün BSE genel mikroyapı görüntüsü

25 bin km'deki konvertörün mikroyapısındaki diğer bir göze çarpan unsur ise alümina tanelerdekine benzer bir tane büyümesinin seryum tanelerinde de gözlemlenmesidir. Topaklaşan ana bileşen olan alüminanın üzerinde seryum oksit de nispeten daha iri taneler oluşturmaya ve heterojen bir dağılım göstermeye başlamıştır. Literatür özeti kısmında bahsedildiği gibi seryum oksit , altlık içinde ortamın oksijen kısmi basıncını dengeleyerek özellikle Pt metalinin içinde bulunduğu oksidasyon reaksiyonlarının yüksek verimde gerçekleşmesini sağlayan bir bileşendir. Dolayısıyla seryum oksidin tane büyümesine uğraması veya bölgeselleşmesi katalitik reaksiyonları olumsuz yönde etkileyecektir. Seryum oksidin de ısı aktivasyonu ile sinterleşmesi ve gaz akışı ile kolayca erozyona uğraması söz konusu olduğundan bir miktar Zr ilavesi ile kararlı hale getirilebilmektedir. Yapılan kalitatif analiz çalışmalarında net bir zirkonya sinyali rastlanmamıştır.

4.1.2 Altlık Erozyonu

Önceki kısımlarda söz edilmiş olan, 50 bin km'deki konvertörün altlığında gözlenen ve kataliz reaksiyonlarını son derece olumsuz etkileyecek olan, altlıktan ayrılmalara ve aktif yüzeydeki seryum dağılımının heterojenleşmesine bir örnek şekil 4.13'tedir.

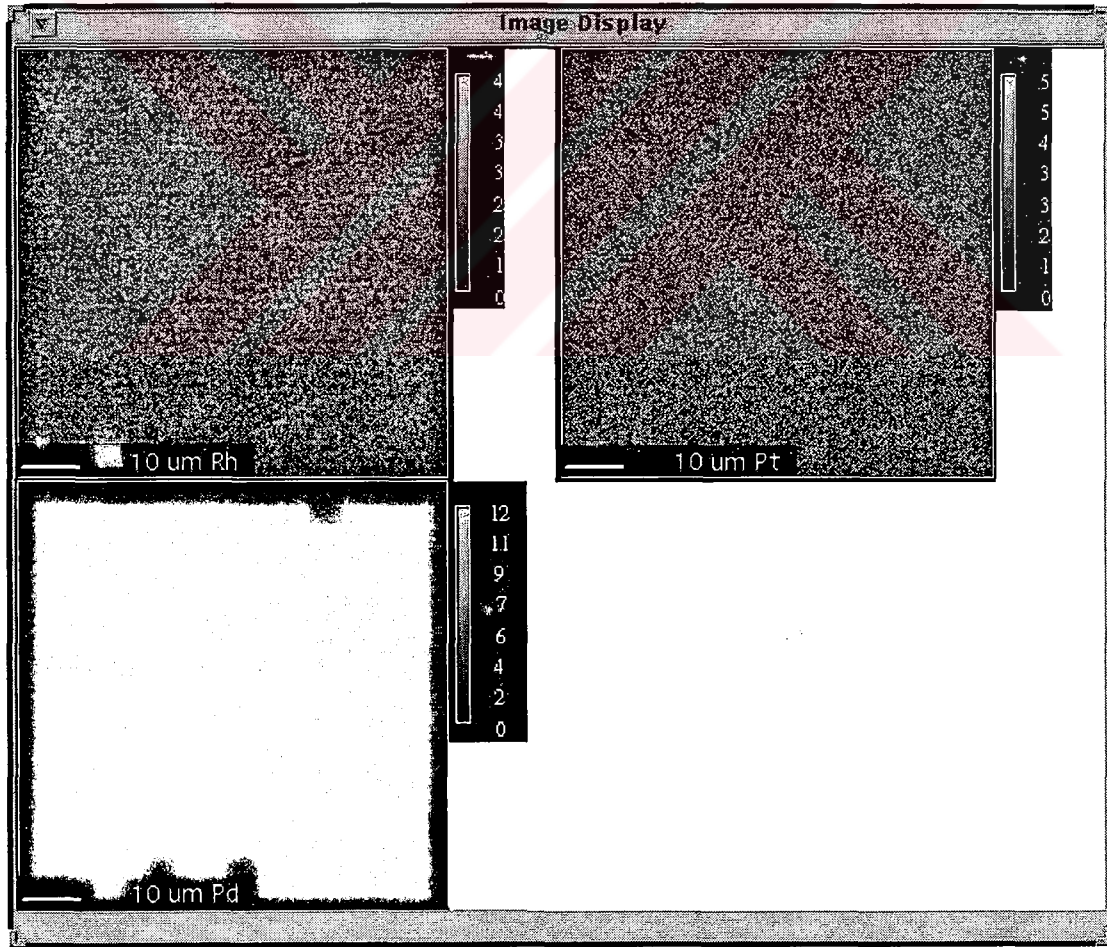


Şekil 4.13 50 bin km'deki konvertörün altlıktaki ayrılmanın etkileri ve Ce'un heterojen dağılımı

Şekil 4.13'te BSE görüntüsünde solda görülen çukur bölge altlığın ayrıldığı ve kordiyerit filtre yapısının ortaya çıktığı kısımdır. Alümina kordiyerit ve altlık malzemelerinin en temel bileşeni olduğu için genel bir dağılım göstermeye devam etmekte ancak seryum oksit için çok belirgin bölgesel zenginleşmeler olduğu gözlemlenmektedir. Yine mikroyapı incelemelerimizde seryumun bazı bölgelerde yoğun dağılımlar (tanecik ve topaklaşmış yapılar şeklinde) gösterirken bazı bölgelerde yok denecek kadar azalmış olduğu dikkati çekmiştir. 50 bin km'deki konvertörde seryum sinyalinin hemen hiç alınamadığı bölgeler de tespit edilmiştir. Bu da katalitik verimi büyük ölçülerde aşağı çekecek bir faktördür.

4.1.3 EPMA ile Katalist İncelemeleri

EPMA mikrograflarında řu ana kadar katalistlere ait bir görüntüye yer verilmemiştir çünkü literatür özetinde de söz edildiği gibi, Pt , Pd ve Rh katalistleri konvertörün altlığı üzerinde çok ince taneler şeklinde disperse olmuşlardır. Bu yapı nano boyutlarındadır ve literatürde genellikle geçirimli elektron mikroskobu (TEM) çalışmalarına yer verilmiştir. Bu denli küçük tanelerin EPMA ile mikroanaliz çalışmalarında ise sinyallerin 1-2 μm 'luk etkileşim derinliğinden geldiği düşünöldüğünde doğrudan yeterli ve değeriendirilebilir sinyal alınması oldukça güçtür. Ancak yapılan bir X-Işını haritalama çalışmasında az miktarda katalist sinyaline rastlanmıştır. 0 km'deki konvertörün Pt , Pd ve Rh elementlerinin X-Işını haritalaması şekil 4.14'te verilmiştir.



şekil 4.14 Aynı bölge üzerinde , kanal ortasında yapılmış bir Pt-Rh-Pd dağılım haritalaması.

Yukarıdaki şekilden de görüleceği üzere nispeten fazla sinyal alınan element Pt'dir. Pd çok düşük miktarlardadır. Rh da bekleneneği gibi Pt'e oranla daha zayıf sinyaller vermiştir. Haritalamanın geneline bakacak olursak sinyaller Pt de dahil olmak üzere çok zayıftır , bunun sebebi de daha önce açıklandığı gibi çok ince dağılıma sahip olmalarıdır. Bu denli zayıf sinyaller ile EPMA cihazında belirgin, ayırt edilebilir kalitatif veya kantitatif sonuçlar almak mümkün değildir. Ayrıca şekil 4.14'te haritalamanın hangi bölgeden alındığı verilememiştir çünkü bu denli ince bir yapıdan sinyal almak için yüksek demet akımları ile çalışılmış ve bunun sonucu olarak BSE görüntüden feragat edilmiştir. Detaylı ve yüksek çözünürlüklü görüntüler elde etmek için nispeten düşük demet akımları ile çalışılmaktadır (1 nA ve daha düşük).

Bu sonuçlar göstermektedir ki, yüzeydeki Pt, Pd ve Rh gibi elementlerin miktarı ve dağılımının konvertör kullanım süresine bağlı olarak değişiminin incelenmesi için EPMA dışında farklı bir analiz yöntemine ihtiyaç vardır.

4.2 BET Yüzey Alanı Ölçümleri

Mikroyapısal analizler sonucu uzun süreli kullanımlara maruz kalmış katalitik konvertörlerdeki alümina altlıkta gözlenen tane irileşmesi, erozyon gibi faktörlerin altlığın aktif yüzey alanında düşüşe yol açması beklenebilir. Yüzey alanının azalması ise konvertörün katalitik verimini düşürecektir. Bunu ortaya çıkarmak amacıyla konvertörlerden çıkarılan numuneler üzerinde BET yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümler için numune hazırlama ve yapılan ölçümlerin detayları 3. bölümde, BET cihazı ile ilgili detaylı bilgi de 2. bölümün sonunda verilmişti.

Yapılan ölçümlerin sonuçları tablo 4.1'de verilmiştir. 0 km'deki konvertörde yapılan yüzey alanı ölçümünde elde edilen sonuç literatürdeki değerlere (100-200 m²/g) kıyasla çok düşük bulunmuştur. Bunun sebebi ise m² / g cinsinden yüzey alanı hesaplanırken numunelerin bünyelerindeki kordiyeritin de ağırlık olarak hesaba katılması ancak yüzey ölçümüne hiçbir katkısı olmamasıdır, oysa literatürdeki değerler sadece alümina altlık için verilmiş değerlerdir. Belirtilen sebepten dolayı yüzey alanı değerleri m² / g cinsinden çok düşük çıkmıştır.

Tablo 4.1 BET Sonuçları

Numune	Yüzey Alanı
0 km'deki konvertör	24,12 m ² /g
25 bin km'deki konvertör	12,83 m ² /g
50 bin km'deki konvertör	10,94 m ² /g

BET sonuçları konvertörlerin kullanım süresi arttıkça aktif yüzey alanı kaybına uğradıklarını göstermektedir. Bu sonuçlar da mikroyapısal analizlerde ortaya konan tane irileşmesi, sinterleşme ve erozyon yoluyla altlık kaybının olumsuz etkileri olarak ortaya çıkmaktadır.

4.3 ICP Analizleri

Literatürdeki çalışmaların özetlendiği ikinci bölümde konvertörlerde kullanılan katalistlerin de uzun süreli kullanım sonucunda aktif yüzeylerden ayrıldığı ve kayba uğradığı (uçucu hale gelerek veya altlık içine geçerek) belirtilmişti. Mikroyapısal karakterizasyon bölümünde ortaya konan, altlık bünyesinde gerçekleşen istenmeyen değişimler konvertörün deaktivasyonunda büyük önem taşımakla beraber katalistin kendisinin de ortamdan uzaklaşması önemli bir deaktivasyon mekanizmasıdır. Yine mikroyapısal karakterizasyon bölümünde belirtildiği gibi altlık üzerinde işlev gören Pt, Rh ve Pd nano taneciklerinin (kristalitlerinin) zaman içinde uğradıkları değişimlerin EPMA ile nicel olarak ortaya konması mümkün olmamıştır. Bu nedenle konvertörlerin katalist miktarlarındaki değişimin ICP cihazında kimyasal analizi yoluyla saptanmasına çalışılmıştır.

0 km, 25 bin km ve 50 bin km'deki konvertörlerden kütsel olarak (seramik filtre olduğu gibi korunmuştur) çıkarılan numunelerin bünyelerindeki nadir metaller (katalistler) kral suyunda çözündürülerek elde edilen çözeltilerde ICP analizleri yapılmıştır.

Kullanılmış konvertörlerde, katalistlerin konvertör yüzeyinden uçuculuk kazanarak egzoz gazları ile uzaklaşmaları, kurum oluşumu ve kimyasal zehirlenme katalistleri pasivize eden etkin mekanizmalardır. Bu çalışmada da özellikle 50 bin km'deki konvertörün kanal yüzeyleri incelendiğinde gözle görülür bir kurum oluşumu dikkati çekmektedir. Bu oluşum kanalların yüzeylerinde siyah bir örtü şeklindedir. ICP'de analiz için çözeltiler hazırlanırken bu kurum tabakasının kral suyunda çözünmediği görülmüş ve daha sonra elde edilen bilgiye göre kral suyunun karbonu hemen hiç çözemediği öğrenilmiştir. Bu noktadan yola çıkarak katı haldeki numunelerden çözelti hazırlarken bu kurum tabakasının da katalistlerin çözünmesini engelleyici bir unsur olacağı aşıkardır. Bu ilk analizlerden sonra, kullanılmış konvertörlerde yüzeyde oluşabilecek kurum tabakasının kral suyunda çözünmeyerek katalistleri perdeleyerek çözünmelerini engelleyebileceği düşünülmüş ve bu nedenle konvertörlerden çıkarılan numunelerin öğütülerek toz haline getirilmesi ve ICP analizlerinin tekrarlanması yoluna gidilmiştir. Ayrıca katı numunelerin sadece aktif yüzeyleri çözelti ile temas edeceğinden yalnızca yüzeydeki katalistlerin çözeltiye geçmesi mümkündür. Dolayısıyla toz haldeki numunelerde yapılan ölçümlerin konvertörlerin bünyelerindeki katalist miktarlarını daha doğru yansıtacağı düşünülmüştür.

Numunelerin nasıl hazırlandığı deneysel çalışmaların anlatıldığı 3. bölümde ayrıntıları ile verilmiştir. ICP analizleri için numuneler konvertör genelini temsil edebilecek iri geometrilerde seçilmeye çalışılmıştır. Hem katı hem de toz halde hazırlanan numunelerin kütleleri 15'er gramdır. Burada numune kütlesi seçilirken ICP cihazında çok eser miktarlardaki sonuçlarla uğraşmaktan ziyade daha güvenilir sonuçlar elde etmek amacıyla büyük ölçekteki numunelerle çalışmak tercih edilmiştir (Örneğin 1-2 g.'lık miktarlar yerine 15 g. gibi). Bu numunelerin analizlerinden elde edilen sonuçlar tablo 4.2'dedir.

4.3.1 ICP ile Katalist Analizleri

Her üç konvertörden alınan numunelerle yapılan ICP analizlerinde Pt metalinin büyük konsantrasyon farklılıkları gösterdiği gözlemlenmiştir. 0 km'deki konvertör ile 25 bin ve 50 bin km'deki konvertörler arasında katalist konsantrasyonlarının bu denli farklı bulunması, konvertörün zaman içinde radikal şekilde aktivite kaybına

uğradığı şeklinde algılanabilir. Analiz sonuçlarına bakıldığında dikkate değer diğer bir husus da Rh metalinin konvertör içinde daha kararlı bir davranış sergilediğidir. 5/1 oranı civarında Pt/Rh içerdiği tespit edilen (literatürde de öngörülen değerdir) 0 km'deki konvertör sonuçları baz alındığında kullanılmış konvertörlerde bu oranın Rh tarafına doğru küçüldüğü görülebilir. Burada Pt , deaktivasyon davranışı olarak daha hassas bir dengede bulunmaktadır, diğer bir deyişle ortamın yıpratıcı etkisinden daha fazla etkilenmektedir.

Tablo 4.2 Pt ve Rh Katalistleri için ICP Analizleri Sonuçları

ELEMENT	KİLOMETRE	FORM	MİKTAR
Pt	0 km	Toz	207 ppm
	25bin km		2 ppm
	50bin km		<1 ppm
	0 km	Kütlesel ¹	197 ppm
	25bin km		2 ppm
	50bin km		<1 ppm
Rh	0 km	Toz	55 ppm
	25bin km		20,5 ppm
	50bin km		<1 ppm
	0 km	Kütlesel	46,5 ppm
	25bin km		26,5 ppm
	50bin km		2,5 ppm
Pd	0 km	Toz	1,7 ppm
	25bin km		<1 ppm
	50bin km		<1 ppm
	0 km	Kütlesel	2,9 ppm
	25bin km		4,1 ppm
	50bin km		1 ppm

Elimizdeki konvertörlerin ana katalistlerinin Pt ve Rh olduğu ICP analizleri ile ortaya konmuştur. Ancak Pt metalinin yüksek fiyatı nedeniyle Pd metalinin de bazı üreticiler tarafından katalist olarak kullanıldığı da göz önüne alınarak konvertörlerde ICP cihazı ile Pd analizide yapılmıştır. Bu analizler sonucunda Pd'un, (Pt ve Rh'a göre) eser miktarlarda Pd'un varlığı da tespit edilmiştir. Ancak 0 km ve kullanılmış

¹ Kütlesel : Ana parçadan kesilerek çıkarılmış ve sadece aktif yüzeyindeki katalistlerin çözeltiye geçtiği numune

konvertörlerin Pd içerikleri incelendiğinde Pt ve Rh'daki kadar büyük farklılıklar göze çarpmamaktadır. Pd'un değişik konvertörlerde beklenmeyen oranlarda farklı konsantrasyonlarda bulunması da ilgi çekici bir noktadır. Bunun sebebi araçların farklı yıllarda piyasaya sürülmüş olması, dolayısıyla farklı yıllarda farklı tür konvertörlerin araçlara takılmış olabileceğidir.

Önceki paragraflarda kullanılmış konvertörlerde, katalistlerin konvertör yüzeyinden uçuculuk kazanarak egzoz gazları ile uzaklaşmaları, kurum oluşumu ve kimyasal zehirlenme katalistleri pasivize eden etkin mekanizmalar olarak belirtilmişti. Bu aynı zamanda konvertörün emisyon kontrolü işlevinin de son derece olumsuz etkilenmesi anlamına gelir. Ancak yine de toz haline getirilen numunelerde yapılan analizler kullanılmış konvertörlerde katalistlerin kurum tabakası tarafından örtünme şeklinde deaktivasyonundan ziyade ortamdan uzaklaşmalarının söz konusu olduğunu ortaya koymaktadır. Hangi mekanizmanın hangi süreçten sonra etkin hale geldiğini anlamak için ise çok daha fazla sayıda kullanılmış konvertör üzerinde aynı analizler yapılmalıdır. Bazı araştırmacıların yaptığı çalışmalar da bu mekanizmayı doğrular yöndedir ve batıda yoğun trafiğe sahip otoyolların kenarlarındaki toprak ve bitki örneklerinde Pt , Pd ve Rh gibi katalist elementlerine rastlanmıştır.

4.3.2 ICP ile Zehirleyici Element Analizleri

Katalitik konvertör içindeki katalistlerin kimyasal olarak deaktive olmasının başlıca nedeni benzinden gelen kurşun elementidir. Kurşun özellikle Pt için son derece zehirli bir elementtir ve hiçbir şekilde benzinde bulunmaması istenir. Bu sebepten ötürü katalitik konvertörlü araçlarda kurşunsuz benzin kullanımı mecbur tutulmuştur. Tedbir olarak da kurşunsuz benzin pompalarının tabancaları daha küçük çapta olup normal benzin tabancaları ile katalitik konvertörlü araçlara standart benzin normal şartlar altında verilemez. Bununla birlikte bu çalışmada ICP ile kurşun analizi de yapılmıştır. ICP ile yapılan analizler sonucu tespit edilen kurşun miktarları tablo 4.3'tedir.

Tablo 4.3 Kullanılmış konvertörlerde ICP ile yapılan Pb analizi sonuçları

NUMUNE	FORM	Pb MİKTARI
25 bin km	Toz	19.5 ppm
50 bin km		8.5 ppm
25 bin km	Kütlesel	20 ppm
50 bin km		13.5 ppm

25 bin km ve 50 bin km'deki konvertörlerde yapılan ICP analizleri sonucu gayet önemli miktarlarda kurşuna rastlanması (Pt'den daha yüksek oranlarda) kimyasal zehirlenmenin de hayli ilerlemiş olabileceğini göstermektedir. Çünkü literatür kısmında da bahsedildiği üzere çok düşük mertebelerde (Pt miktarı ve hatta daha az) kurşun zehirlenme için yeterli olmaktadır. Bilindiği gibi kimyasal zehirlenme kurum oluşumu veya topaklanma gibi fiziksel etkilerle oluşan bir deaktivasyon değil, katalistin yüzeyine doğrudan kemisorbsiyon olması ve kimyasal özelliklerinin değişmesidir. Atomal düzeyde de bakılacak olursa katalist yüzeyinde kuvvetli bağlarla tutunmuş yabancı atomlar kesinlikle katalistin reaktanlarla temasını engelleyecektir. Rh elementinin Pt'e göre daha kararlı bir davranış göstererek kullanılmış konvertörler içinde bir miktar daha fazla bulunması NO_x bileşiklerinin oksidasyona uğratılan reaktanlara göre daha verimli dönüştürüleceği anlamına gelse de oksidasyona uğratılan bileşiklerin normalin altındaki konsatrasyonlarda bulunması ortamdaki reaktan-ürün dengesini bozacağından zehirli gaz dönüşümünde büyük bir düşüş beklenmelidir. Ayrıca önceki mikroyapı karakterizasyonunda da bahsedildiği üzere seryum oksitin kullanımla beraber heterojenleşmesi kanalların aktif yüzeylerinin performansını büyük ölçüde düşürecektir.

Konvertör içinde kükürt de özellikle Pt için zehirleyici etkiye sahiptir ancak S'ün kaynağı kontrol edilemeyeceğinden üzerine gidilen bir parametre olmamıştır. Çünkü S özellikle havadan gelerek bileşikler ya saf halde egzoz gazları içinde yer alabilirler. S miktarı aracın kullanıldığı bölgeye göre de değişebilir (Örneğin sanayinin yoğun olduğu bölgeler , ağır sanayi tesisleri civarları vs.).

5. GENEL SONUÇLAR

Bu karakterizasyon ağırlıklı çalışmada, incelenen katalitik konvertörlerin deaktivasyonuna ilişkin aşağıda sıralanan bulgulara ulaşılmıştır:

- Genel olarak 50 bin km'deki konvertörün işlevini büyük ölçüde yitirdiği söylenebilir. Yine 25 bin km'deki konvertörde de büyük aktivite kayıplarından bahsetmek mümkündür.
- Numune hazırlama süreçleri ve mikroyapı incelemeleri konvertörlerin alümina altlığı ile kordiyerit filtre arasındaki bağın ve genel olarak yapının mekanik özelliklerinin zayıfladığını göstermektedir.
- Uzun süreli kullanımlar sonucunda alümina altlığın tane boyutunun büyüdüğü, buna ve olası sinterleşmeye bağlı olarak altlığın yüzey alanının azaldığı mikroyapı incelemeleri ve BET yüzey alanı ölçümleri sonucunda belirlenmiştir.
- Mikroyapı incelemelerinde alümina altlıkta yer alan ve kataliz olayında ortamın oksijen miktarını dengeleme işlevi gören seryum oksidin tane büyümesi ve topaklaşmaya uğradığı, dağılımının heterojenleştiği tespit edilmiştir. Bu da seryum oksidin işlevini tam anlamıyla yerine getirmesini engelleyici bir faktör olarak karşımıza çıkmaktadır.
- ICP ile yapılan kimyasal analizler sonucunda Pt metalinin 25 bin km'deki konvertörde bile yapıdan uzaklaşmış olduğu, Rh metalinin ise daha kararlı davrandığı saptanmıştır. Bu katalistlerin yapıdan uzaklaşmalarının, katalist aktivitesi ve verimini düşürmesi beklenmelidir.

- Yine ICP analizleri sonucunda kullanılmış konvertörlerde Pb meteline rastlanmıştır. Pb metalinin zehirleyici etkisi nedeniyle katalist aktivitesinin büyük ölçüde azalması beklenmelidir. Konvertörlerde tespit edilen Pb metali ülkemizdeki benzinin kalitesi hakkında soru işaretleri doğurmaktadır.



KAYNAKLAR

- [1] **John B. Butt , Eugene E. Petersen** , 1988 , Activation , Deactivation and Poisoning of Catalysts
- [2] **Israel E. Wachs** , 1992 , Characterization of Catalytic Materials , Materials Characterization Series , Surfaces , Interfaces , Thin Films
- [3] **R.K. Graselli and A.W. Sleight (Editors)** ,1991 , Structure-Activity and Selectivity Relationships in Heterogenous Catalysis 67 , Elsevier (Studies in Surface Science and Catalysis)
- [4] **Robert L. Augustine** , 1996 , Heterogenous Catalysis for the Sythetic Chemist , Dekker Inc.
- [5] **B.Delmon , P.Jacobs , G Poncelet (Editors)**, 1976, Preparation of Catalysts I, Studies in Surface Science and Catalysis ,1
- [6] **Grigorios C. Koltsakis and Anastasios M. Stamatelos** , 1997 ,Catalytic Automotive Exhaust Aftertreatment , *Prog.Energy Combust. Sci. Vol* 23 , 1-39
- [7] **M.J. Tiernan , O.E Finlayson** , 1998 , Effects of Ceria on the Combustion Activity and Surface Properties of Pt / Al₂O₃ Catalysts , *Applied Catalysis B: Environmental* 19 , 23-25
- [8] **P.N. Botsaris , A. Polyhroniadis** , 2000 , Microprocessor controlled exhaust gas lambda sensor , *Microprocessors and Microsystems* 24 , 121-127
- [9] **Michael D.Amiridis , Tiejun Zhang , Robert J.Farrauto** , 1996 , Selective Catalytic Rduction of Nitric Oxide by Hydrocarbons , *Applied Catalysis B: Environmental* 10 ,203-227

- [10] Noel W.Cant , Dennys E.Angore , Dean C.Chambers , 1998 , Nitrous oxide formation during the reaction of simulated exhaust streams over , rhodium , platinum and palladium catalysts , *Applied Catalysis B: Environmental* 17 , 67-73
- [11] Teuvo Maunula , Juha Ahola , Topio Salmi , Heikki Haario , Matti Harkönen , Marjo Luoma , Veikko J. Pohjola , 1997 , Investigation of CO oxidation and NO reduction on three way monolith catalysts with transient response techniques , *Applied Catalysis B: Environmental* 12, 287-308
- [12] Roberta Di Monte , Paolo Fornasiero , Jan Kaspar , Paolo Rumori , Giuseppe Gubitosa , Mauro Graziani , 2000 , Pd / $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ / Al_2O_3 as advanced materials for three way catalysts – Part 1. Catalyst characterization , thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO , *Applied Catalysis B: Environment* 24 , 157-167
- [13] Tony Maillet , Jacques Barbier Jr. , Daniel Duprez , 1996 , Reactivity of steam in exhaust gas catalysts 3.- Steam and oxygen / steam conversions of propane on a Pd / Al_2O_3 catalyst , *Applied Catalysis B: Environmental* 9 , 251-266
- [14] Gregor Dolanc , Stanko Strmcnik , Janko Petrovcic , 2001 , NO_x Selective catalytic reduction control based on simple models , *Journal of Process Control* 11 , 35-51
- [15] Kenji Arakawa , Satoshi Matsuda , Hiroo Kinoshita , 1997 , SO_x Poisoning mechanism of NO_x selective reduction catalysts , *Applied Surface Science* 121/122 , 382-386
- [16] S.Artelt , H.Kock , H.P. König , K.Levsen , G.Rosner , 1999 , Engine dynamometer experiments: Platinum emissions from differently aged three way catalytic converters , *Atmospheric Environment* 33 , 3559-3567

- [17] **M.P. Kiskinova** , 1992 , Poisoning and Promotion in Catalysis Based on Surface Science Concepts and Experiments , Studies in Surface Science and Catalysis 70 , Elsevier
- [18] **J.L.G. Fierro (Editor)** , 1990 , Spectroscopic Characterization of Heterogenous Catalysts 57 Part A: Methods of Surface Analysis , Elsevier
- [19] **V.D. Scott , G.Love and S.J.B. Reed** , 1995 , Quantitative Electron Probe Microanalysis Second Edition , Ellis Horwood
- [20] **S.J.B. Reed** , 1997 , Electron Microprobe Analysis – Second Edition , Cambridge University Press
- [21] **Akbar Montaser and D.W. Golightly (Editors)** , 1992 , Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry , VCH Publishers , Inc.
- [22] **Rainer H. Müller** , 1997 , Particle and Surface Characterisation Methods , Medpharma -Stuttgart

Emission Standards

7.1

Heavy Duty Vehicles (lorries)							
grams per kWh							
	as from :	test cycle	CO	THC	NMHC	NO _x	Particulate matter
EURO I	1.10.1993	13-mode	4.5	1.10	-	8	0.612 <85 kW 0.36 >85 kW
EURO II	1.10.1996	13-mode	4.0	1.10	-	7	0.15(a)
EURO III	1.1.2000	ESC(c)	2.1	0.66	-	5	0.10 0.13(b)
		ETC(d)	5.5	0.78	1.6	5	0.16 0.21(b)
EURO IV	1.10.2005	ESC(c)	1.5	0.46	-	3.5	0.02
		ETC(d)	4.0	0.55	1.1	3.5	0.03
EURO V	1.10.2008	ESC(c)	1.5	0.46	-	2	0.02
		ETC(d)	4.0	0.55	1.1	2	0.03
Notes : (a) : until 30/11/1996 the particulate limit for engines <700 cc per cylinder and with a rated power speed of more than 3000 rpm was 0.25 g/kWh (b) : for engines <750 cc per cylinder and with a rated power speed greater than 3000 rpm (c) : measured on the European Steady Cycle (ESC) (d) : measured on the European Transient Cycle (ETC) "Euro I and II" : Directive 91/542/EEC; "Euro III, IV and V" : Council position December 1996 and agreed with the European Parliament							

Passenger Cars (1)					
grams/km					
Petrol	as from (2) :	CO	HC	NO _x	
EURO I*	1.7.1992	4.05	0.66	0.49	
EURO II*	1.1.1996	3.28	0.34	0.25	
EURO III	1.1.2000	2.30	0.20	0.15	
EURO IV	1.1.2005	1.00	0.10	0.08	
Diesel	as from (2)	CO	HC	NO _x	PM
EURO I*	1.7.1992	2.88	0.20	0.78	0.14
EURO II*	1.1.1996	1.06	0.19	0.73	0.10
EURO III	1.1.2000	0.64	0.06	0.50	0.05
EURO IV	1.1.2005	0.50	0.05	0.25	0.025
Notes : * : as measured on new test cycle for application in year 2000 (1) "Euro III and IV" (Directive 98/69/EC) : standards also apply to light commercial vehicles (<1305 kg) (2) the above dates refer to new vehicle types; dates for new vehicles are 1 year later					

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Burç Mısırlıoğlu 1975 yılında İstanbul'da doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini Özel Moda Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1993 yılında girdiği Öğrenci Seçme ve Yerleştirme Sınavı sonucunda İstanbul Teknik Üniversitesi , Kimya – Metalurji Fakültesi , Metalurji Mühendisliği Bölümünde öğrenim görmeye hak kazandı. Aynı bölümden 1998 yılının Şubat ayında “Basınçlı Döküm ile Üretilen Alüminyum Alaşımlarının Mekanik Özelliklerinin Optimizasyonu” isimli bitirme çalışmasını tamamlayarak mezun oldu ve 1998 yılının sonbahar döneminde İstanbul Teknik Üniversitesinde , Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, Malzeme Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 1999 Kasım ayında yüksek lisans yaptığı anabilim dalında araştırma görevlisi oldu ve halen bu görevine devam etmektedir.

