

Destekli Rh Katalizörleri ile NO_x Emisyonlarının İndirgenmesi Reaksiyonunda Oluşan Yüzey Ara Ürünlerinin Kaplanma Oranlarının Bulunması

D. ERNUR, D. Ö. ÜNER
Orta Doğu Teknik Üniversitesi,
Kimya Mühendisliği Bölümü,
Ankara-TÜRKİYE
e-mail: uner@metu.edu.tr

Geliş Tarihi 17.08.1998

Özet

NO'nun CO tarafından indirgenmesi reaksiyonu, motorlu kara taşıtlarından açığa çıkan egzoz gazının arındırılması sırasında katalitik dönüştürücülerde gerçekleşen en önemli reaksiyonlardan bir tanesidir. Bu reaksiyondan, literatürde deneysel olarak yaygın olarak çalışılmış olmasına rağmen, reaksiyonun aktivasyon enerjisi ve mertebeleri ile ilgili deney koşullarına bağlı olarak çok çeşitli sonuçları rapor edilmektedir. Bu çalışmanın amacı, deneysel sonuçlarla uyumlu olabilecek bir reaksiyon modelini mikrokinetik analiz yöntemi kullanarak incelemek ve literatürde yer alan veriler arasındaki farklılıklara anlamlı bir açıklama getirebilmektir. Bu çalışmada, Rh/SiO₂ katalizörü üzerinde NO'nun CO ile indirgenmesi için bir *parçalanma mekanizması* öngörülmuş, öngörülen bu mekanizmadaki her bir basamağa ait kinetik parametreler literatürdeki deneysel ve/veya kuramsal çalışmalardan alınmıştır. Model için yapılan varsayımlar literatürdeki deneysel sonuçlara dayandırılmış ve reaksiyonun hızı, tepkenlere göre mertebeleri ve yüzey ara ürünlerinin yüzey kaplanma oranlarını hesaplayabilecek bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bilgisayar programından elde edilen sonuçlar incelendiğinde, katalizör yüzeyinin düşük sıcaklıklarda CO molekülleri, artan sıcaklıklarda ise, oksijen atomları tarafından kaplandığı gözlenmiştir. Bu değişim reaksiyonun mertebesi ve aktivasyon enerjisini değiştirdiği belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: CO ile indirgenme, NO_x, NO_x emisyonları, katalitik dönüştürücüler

Estimation of the Coverages of the Surface Intermediate Species Formed During the Reduction of NO_x Emissions on Supported Rh Catalysts

Abstract

Reduction of NO by CO is one of the most important reactions that take place in catalytic converters, during the purification of exhaust gas of motor vehicles. Despite the fact that this reaction has been widely studied, the reported reaction orders and the activation energies differ depending on the experimental conditions. The aim of this study was to analyze the reaction model by implementing micro-kinetic analysis in order to explain the differences between the reported reaction orders and activation energies in the literature. In this study, a *dissociative mechanism* was proposed for the reduction of NO by CO over Rh/SiO₂ catalyst, and kinetic parameters belonging to each of the steps present in the proposed mechanism, were extracted from the experimental/theoretical studies in the literature. The assumptions made for the model

were based on the experimental results in the literature and a computer program was written that is able to calculate the reaction rate, reaction orders and the coverage of surface species. The results of the computer program indicated that the surface of the catalyst was covered by the CO molecules over a low temperature range and by the oxygen atoms over a high temperature range. It was observed that this change could affect the activation energy and the reaction orders.

Key Words: Reduction with CO, NO_x Reduction, NO_x Emissions, Catalytic Converters.

Giriş

Motorlu taşıtların yaydığı egzoz gazı emisyonlarından kaynaklanan kirlilik, son yıllarda hava kirliliğine yol açan önemli faktörlerden bir tanesidir. Egzoz gazı emisyonları CO, yanmamış hidrokarbonlar ve NO_x ihtiva eder. Tablo 1'de önlem alınmamış benzin motorlu kara taşıtında, egzoz gazı ile açığa çıkan kirletenlerin bileşenleri ve kompozisyonları verilmiştir.

Havaya atılan egzoz gazının NO_x'dan arındırılması için uygulanan yöntemlerin en yaygını arabalarda egzoz hattına monte edilen katalitik dönüştürücülerdir. Bu ünitelerde NO_x gazlarının indirgenmesi, CO ve hidrokarbonların yükseltgenmesi aynı anda gerçekleştiğinde *Üç Yollu Dönüştürücü* diye adlandırılırlar. Bu tip katalizörlerin yapısında yaygın olarak bir seramik petek (monolit) yapısal destek olarak kullanılır. Bu peteğin üzeri yüzey alanını arttırmak amacı ile $\gamma - Al_2O_3$ ile kaplanır. Katalitik dönüşümü sağlayan metaller bu destek maddenin üzerine yüklenirler. Bu metaller arasında en yaygın olarak kullanılanları Pt, Rh ve Pd dir. Bunlar içinde Pt özellikle yanmamış hidrokarbonların yükseltgenmesinde, Rh ise NO_x bileşenlerinin indirgenmesinde etkindir (Oh ve Carpenter, 1986). Rh metalinin dünya üretiminin %90'a yakın bir kısmı katalitik dönüştürücülerde kullanılmaktadır. Rh metalinin çok pahalı olması nedeni ile kullanma miktarını minimuma indirecek, hatta yerini alabilecek başka metalleri bulma yönünde araştırmalar sürdürülmektedir (Catalysis Science and Technology, 1984; Taylor, 1993). Bu bağlamda, Rh üzerinde gerçekleşen reaksiyonların sağlıklı bir şekilde algılanması, Rh metalinin etkin bir şekilde kullanılması için veya Rh metali yerine kullanılacak başka bir katalitik malzemenin seçiminde önem kazanmaktadır.

Bugüne kadar Rh katalizörü kullanılarak yapılan çalışmalar ağırlıklı deneysel olarak reaksiyon kinetiğini incelemeye yönelik olmuştur. Hecker ve Bell (1984) Rh/SiO₂ katalizörü üzerinde NO'nun H₂ ve CO karışımı kullanılarak indirgenmesini in-

celemişler ve indirgenmenin %87'sinin CO tarafından gerçekleştiğini vurgulamışlardır. H₂ ve CO ile ayrı ayrı indirgenmeye tabi tutulduğunda ise CO'nun daha etkili olduğu gözlenmiştir.

Tablo 1. Önlem Alınmamış Egzoz Gazındaki Kirleticilerin Kompozisyonu

BİLEŞEN	HACİMSEL YÜZDE
CO	0,85
HC	0,05
NO _x	0,08
Katı Partiküller	0,005

Rh(111) ile yapılan bir çalışmada, 300-875 K sıcaklık, 10⁻⁸-10⁻⁵ Torr basınç aralığında ve 1/4 ile 64/1 arasında değişen P_{CO}/P_{NO} oranlarında reaksiyon hızı deneysel olarak incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artışıyla reaksiyon hızında bir azalış gözlenmiştir. Reaksiyonun tepkenlere olan bağımlılığı incelendiğinde ise reaksiyon mertebelerinin düşük sıcaklıklarda NO'ya göre sıfır, CO'ya göre negatif olduğu, yüksek sıcaklıklarda ise, CO'ya olan bağımlılığın birinci dereceden, NO'ya olan bağımlılığın ise sıfırcı dereceden olduğu gözlemlenmiştir (Schwartz ve arkadaşları, 1988).

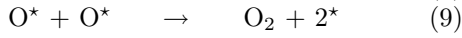
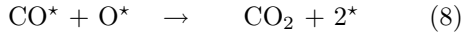
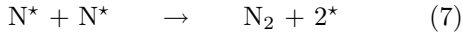
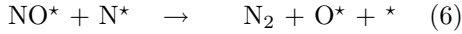
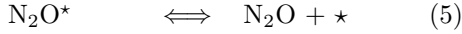
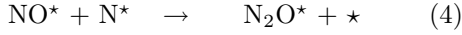
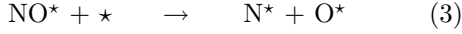
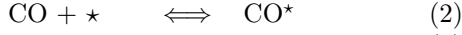
Lintz ve Weisker'in (1985) çalışmasında, aynı reaksiyon polikristal Rh üzerinde, 300-1100 K sıcaklık aralığında çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlarda NO reaksiyon olasılığının 550 K'e kadar arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda ise azaldığı gözlemlenmiştir.

Bu çalışmada ise literatürdeki kinetik veriler kullanılarak NO + CO reaksiyonu Rh/SiO₂ katalizörü üzerinde Mikrokinetik Analiz yöntemi kullanılarak (Dumesic ve arkadaşları, 1993) kuramsal olarak modellenmiştir. Bu çalışmadaki esas amaç, tepken ve ara ürünlerin kaplanma oranlarını benzeştirip, bu sonuçlar yardımıyla reaksiyon hızını ve hızın tepkenlere olan bağımlılığını değişen sıcaklıklarda bulmaktır. Buna ek olarak, yüzeyde adsorplanmış

olarak bulunan oksijen atomlarının birleşerek, O_2 moleküllü şeklinde desorplanabileceği öne sürülerek, bu basamağın yüzey kaplanmasında oynadığı rol incelenmiştir.

Model

Bu modelde kullanılan mekanizma oluşturulurken literatürdeki çalışmalardan faydalanılmıştır. Öngörülen mekanizma aşağıdaki gibidir.



Bu mekanizmalarda katalitik aktiflik gösteren boş merkezler $*$ ile gösterilmiştir. Mekanizmada görülen (1) ve (2) numaralı basamaklar, $NO + CO$ reaksiyonunu inceleyen çalışmalarda yaygın olarak kabul edilen basamaklardır (Belton ve arkadaşları, 1992; Hecker ve Bell, 1983). Bunun yanı sıra, reaksiyon hızını belirleyen basamak olarak (3) numaralı reaksiyon, literatürde öngörülen hız belir-

leyici basamaklarda uyumlu olarak seçilmiştir. (Belton, 1992). Bu çalışmada N_2O oluşumu mekanizmaya dahil edilmiş ancak, (4) numaralı basamak aracılığı ile olan kaplanma oranının çok küçük olduğu varsayılmıştır (Mc Cabe ve Wong, 1990). Bu mekanizmaya dahil edilen (4) ve (5) numaralı basamaklar Cho'nun (1994) çalışmasında da yer almıştır. N_2 gazının oluşumu için iki ayrı sıcaklıkta iki ayrı basamak öngörülmüştür. Düşük sıcaklıkta N_2 oluşumu mekanizmadaki (6) numaralı basamakla gerçekleşmekte, yüksek sıcaklıkta ise (7) numaralı basamak aracılığı ile olduğu öne sürülmektedir. (8) numaralı basamak ise yüzeye adsorplanmış CO 'nun yüzeyden CO_2 oluşarak desorplanmasını sağlayan basamaktır. Son basamak ise mekanizmaya bu çalışmada, O_2 desorplanmasının yüzey kaplanmasında bir rol oynayıp oynamadığını test etmek amacı ile eklenmiştir.

Bu mekanizmanın mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak sayısal olarak modellenilebilmesi için reaksiyonun hız sabitlerine ve her bir basamağın aktivasyon enerjisi değerlerine ihtiyaç vardır. Bu değerler ağırlıklı literatürde tek kristal üzerine yapılan çalışmalardan alınmıştır. Reaksiyon hız sabitleri, adsorplanma basamaklarının yapışma katsayıları (sticking coefficient) ve her bir basamağın aktivasyon enerjisi Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Modelde kullanılan hız sabitleri

Hız Sabiti	A_0 (molekül/cm ² -s)*	E_A (kcal/mol)	Referans
k_1	$3.21 \cdot 10^{21}/T^{1/2}$	-	hesaplanmıştır.
k_{-1}	$3.2 \cdot 10^{21}$	26	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_2	$3.31 \cdot 10^{21}/T^{1/2}$	-	hesaplanmıştır.
k_{-2}	$1.6 \cdot 10^{29}$	32	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_3	$9.6 \cdot 10^{28}$	19	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_4	$2.03 \cdot 10^{15}$	22	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_6	$3.2 \cdot 10^{24}$	21	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_7	$4.8 \cdot 10^{20}$	31	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_8	$4.8 \cdot 10^{25}$	31	Zhadanov ve Kasemo, 1997
k_9	$3.0 \cdot 10^{20}$	50	Schwartz ve arkadaşları, 1998

* k_1 ve k_3 'ün birimi molekül/cm²-s-Torr şeklindedir.

Analiz Metodu

Bu çalışmada yataşkın durum varsayımı yapılarak, yüzeyde rastlanabilecek ara ürünlerin

kaplama oranı denklemleri elde edilmiştir. Bu çalışmada öne sürdüğümüz mekanizmada bulunan yüzey ürünlerine ait yataşkın durum denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{d\theta_{NO}}{dt} = k_1 P_{NO} \theta_v - k_{-1} \theta_{NO} - k_3 \theta_{NO} \cdot \theta_v - k_4 \theta_{NO} \cdot \theta_N - k_6 \theta_{NO} \cdot \theta_N = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_{CO}}{dt} = k_2 P_{CO} \theta_v - k_{-2} \theta_{CO} - k_8 \theta_{CO} \cdot \theta_O = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d\theta_N}{dt} = k_3\theta_{NO}\cdot\theta_v - k_4\theta_{NO}\cdot\theta_N - k_6\theta_{NO}\cdot\theta_N - k_7\theta_N^2 = 0 \quad (3)$$

$$\frac{d\theta_O}{dt} = k_3\theta_{NO}\cdot\theta_v - k_6\theta_{NO}\cdot\theta_N - k_8\theta_{CO}\cdot\theta_O - k_9\theta_O^2 = 0 \quad (4)$$

Yukarıdaki denklere ek olarak toplam aktif merkez dengesi de kurularak, çözüm için gerekli denklem sayısına ulaşılır:

$$\theta_v + \theta_{CO} + \theta_O + \theta_N = 1 \quad (5)$$

Doğrusal olmayan bu denklemler Taylor Açılımı yöntemi ile doğrusallaştırılmış ve Gauss Eleme Metodu kullanılarak çözülmüştür.

Literatüre bağlı olarak, bu çalışmalarda (3) numaralı basamağın, hızı belirleyen basamak olarak alındığı bilinmektedir (Hecker ve Bell, 1983; Belton ve arkadaşları, 1992). Bu çalışmada, mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak, hız hesabı yapıldığından, hız (16) numaralı denklemde görüldüğü gibi (3) numaralı adım aracılığı ile, adsorplanmış NO'nun ve boş merkezlerin kaplanma oranına bağlı olarak ifade edilmiştir.

$$\text{Hız} = K_3\theta_{NO}\cdot\theta_v \quad (6)$$

Yüzey kaplanma oranları Gauss Eleme Metodu sonucunda elde edildikten sonra (16) numaralı denklem kullanılarak, 393-1273 K sıcaklık aralığında, bu sıcaklıklara karşılık gelen reaksiyon hızı değerleri sayısal olarak hesaplanmıştır.

Bu çalışmada reaksiyon mertebesi yine bir bilgisayar programı kullanılarak belirlenmiştir. Bu amaçla, NO ve CO'nun kısmi basınç değerlerini değiştirerek reaksiyonun hızı denklem (16) kullanılarak hesaplanmış, ve bu hızın NO ve CO kısmi basınçlarına göre değişimi bulunmuştur. Bu amaçla kullanılan tepkenlerin başlangıç kısmi basınç değerleri ise Tablo 3'te verilmiştir. Bu tabloda verilen her bir setteki ilk kısmi basınç değerlerine karşılık gelen reaksiyon hızı değerleri, Mekanizma 3 kullanılarak, yukarıda belirtilen sıcaklık aralığında yeniden hesaplanmıştır.

Bulgular

a. Kaplanma Oranları

Şekil 1'de, birinci grup parametreler (SET 1) için (11)'den (15)'e kadar olan denklemlerin eşzamanlı çözümü sonucunda elde edilen yüzey kaplanma oranları sonuçları gösterilmektedir. Şekil 1'den görüleceği gibi, düşük sıcaklıkta, yüzey ağırlıkla adsorplanmış CO molekülü tarafından kaplanmıştır.

Artan sıcaklıkla beraber yüzeydeki CO'nun azaldığı, buna karşılık adsorplanmış oksijen atomlarının kaplanma oranlarının arttığı gözlenmektedir.

Öte yandan, NO'nun kaplanma oranına bakıldığında, sıcaklıkla önce az bir artış daha sonra ise sonra gözlemlenmektedir. Azalmadaki sebep yüzeydeki NO'nun mekanizmadaki (3) numaralı basamak aracılığı ile parçalanmasıdır. Adsorplanmış NO miktarlarının azalmasına paralel olarak, yüzeydeki N ve O atomu kaplanma oranlarının artış içinde olduğunun gözlenmesi yukarıdaki çıkarımı doğrulamaktadır. Sıcaklık arttıkça N atomunun kaplanma oranında gözlenen azalma ise, mekanizmadaki (7) numaralı basamağın etkinleşip, N₂ gazının oluşumunu hızlandırılmasından kaynaklanmaktadır.

Bunların ışığı altında CO molekülünün oranının artan sıcaklıkla gösterdiği azalma iki şekilde açıklanabilir: (i) Cho'nun (1994) çalışmasında da öne sürdüğü gibi yüzeydeki CO molekülü ile, adsorplanıp parçalanmış NO molekülü tarafından ortaya çıkan O atomu arasında "reaktif yoketme" vardır. Diğer bir deyişle, CO molekülünün (8) numaralı basamak aracılığı ile girdiği reaksiyon sonucu tüketilerek CO₂ olarak açığa çıkmasıdır. (ii) Yine aynı çalışmada belirtildiği üzere yüzeydeki CO molekülü ile, yine adsorplanmış NO'nun parçalanmasından ortaya çıkan N atomu arasında "desorplayıcı yoketme" dir. Buradan da anlaşılacağı üzere yüzeyde oluşmaya başlayan N atomları CO molekülleri üzerinde itici ve desorplayıcı etki uygulayarak, CO molekülünün yüzey kaplanma oranının azalmasına sebep olmaktadır. Bu açıdan tekrar Şekil 1'e bakıldığında CO molekülünün kaplanma oranının düşmeye başladığı sıcaklıklarda, N atomu kaplanma oranının artmaya başladığı gözlenmektedir. Bu da yukarıdaki çıkarımı desteklemektedir. Bunların yanı sıra O atomunun kaplanma oranının, artan sıcaklıkla beraber bir artış içinde olduğu gözlenmektedir. Bunun sebebi ise artan sıcaklıkla beraber yüzeyin O atomları tarafından tamamen kaplanmaya başlaması, yani bir oksijen zehirlenmesinin oluşmasıdır.

b. Reaksiyon Hızı

Şekil 2'de reaksiyon hızının sıcaklığa göre

değişimi gösterilmiştir. Başlangıçta artan sıcaklıkla beraber artış içinde olan reaksiyon hızı, yüksek sıcaklık bölgesinde azalışa geçmektedir. Bu çalışmada reaksiyon hızı denklem (16)'da tanımlanmıştır. Denklem (16)'dan da anlaşılacağı gibi, reaksiyon hızı üzerinde adsorplanmış NO molekülü ve boş kalmış merkezlerin kaplanma oranları etkilidir. Buradan hareketle Şekil 1 ve 2 karşılaştırıldığında, reaksiyon hızının NO ve boş merkez kaplanma oranları ile benzer davranış sergilediği görülebilir. Hızı belirleyen basamağın (3) numaralı basamak olduğu ve yüzeye adsorplanmış NO'nun parçalanmak için boş merkezlere ihtiyaç duyduğu gözönüne alındığında ise bu çıkarım doğrulanmaktadır. Yüksek sıcaklıklara gidildikçe reaksiyon hızının düşme göstermesi, yüzeyin büyük bir bölümünün O atomu tarafından kaplanması sebebiyle, yüzeydeki NO molekülünün parçalanmak için yeterli boş merkez bulamamasından dolayı reaksiyon hızına getirdiği yavaşlatıcı etki sonucudur.

Tablo 3. Tepkenlere ait ilk basınç değerleri

SET NO	P_{NO} (Torr)	P_{CO} (Torr)
1	0,50	2,00
2	1,00	2,00
3	2,00	2,00
4	4,00	2,00
5	2,00	3,00
6	2,00	5,00
7	2,00	1,50
8	2,00	1,00
9	0,60	2,00
10	1,30	2,00
11	1,65	2,00
12	0,77	2,00
13	2,00	1,65

Elde edilen sonuçlar sıcaklığın fonksiyonu olarak Şekil 2'te gösterilmiştir. Şekil 2'den de anlaşılacağı gibi, reaksiyon hızı sıcaklıkla önce artmakta, daha sonra azalmakta, çok yüksek sıcaklıklarda ise tekrar artmaya başlamaktadır. Sıradışı olarak nitelendirilecek bu durum, literatürdeki polikristal Rh üzerinde yapılan deneysel çalışmada da gözlemlenmiştir (Lintz ve Weisker, 1985). Reaksiyon hızının artması doğal olarak aktivasyon enerjisinden kaynaklanan bir durumdur. Ancak yüksek sıcaklıklarda reaksiyonun hızının düşmesinin gerekçesi, Şekil 1 incelendiğinde açıklığa kavuşur: Sıcaklık arttıkça yüzeydeki adsorplanmış CO, yerini adsorplanmış O atomlarına terketmektedir. Oksijen, Rh yüzeyi ile kuvvetli

bağlar oluşturduğundan yüzeyde bir zehirlenme etkisi yaratmakta ve bu da sıcaklık arttıkça reaksiyon hızının düşmesine yol açmaktadır.

c. N_2 Gazı Oluşum Basamakları

Bu çalışmada, gözönüne alınan bir başka unsur, N_2 gazının yüksek ve alçak sıcaklık aralıklarında hangi basamak aracılığı ile oluştuğudur. Bu sebeple çalışmada gözönüne alınan mekanizmada alçak sıcaklık (393-873 K) aralığında N_2 oluşumunun mekanizmadaki (6) numaralı basamak aracılığı ile oluştuğu varsayılmış, ve bu Şekil 3'te Mekanizma 1 olarak gösterilmiştir. Yüksek sıcaklık (953-1273 K) aralığında ise N_2 oluşumunun (7) numaralı basamak aracılığı ile gerçekleştiği öngörülmüş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3'te Mekanizma 2 olarak gösterilmiştir. Bu iki basamağın öne sürülen varsayıma olan uygunluğun tespiti içinse her iki basamak, tüm sıcaklıklar boyunca (393-1273 K) aynı mekanizma içinde (Mekanizma 3) beraber kullanılmıştır. Elde edilen sonuç NO kaplanma oranı açısından Şekil 3'te gösterilmiştir.

d. Tepkenlere Göre Reaksiyon Mertebelerinin Sıcaklığa Bağımlılığı

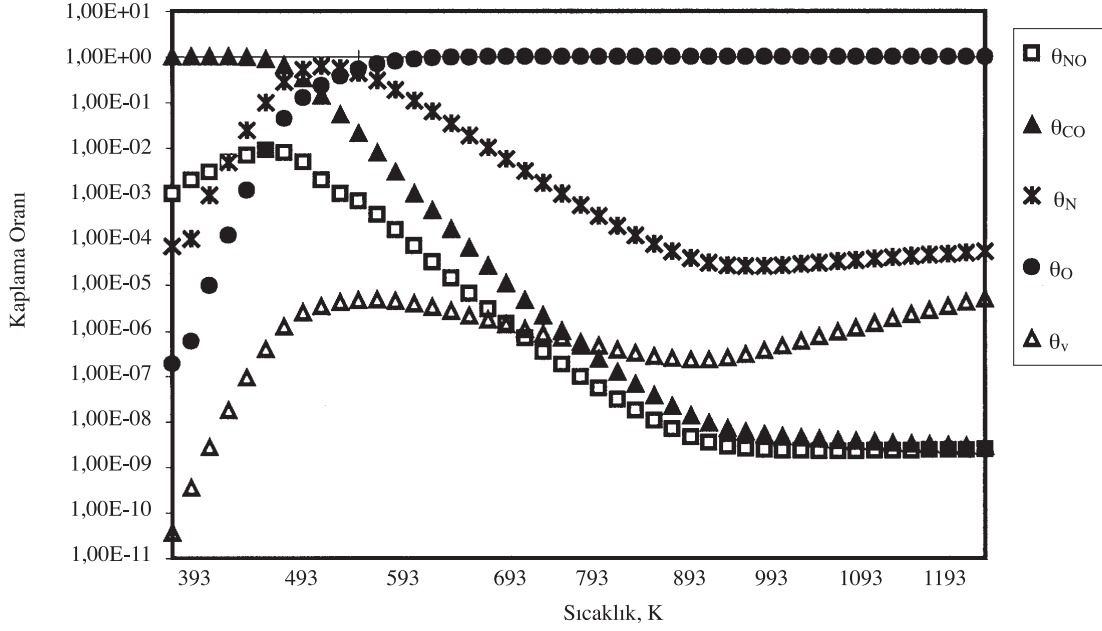
Reaksiyon mertebelerini bulmak için, öncelikle reaksiyon hızı tepkenlerden birinin kısmi basıncını sabit tutup diğerini değiştirerek hesaplanmıştır. Daha sonra, doğrusal regresyon yöntemi kullanılarak, reaksiyon hızının tepken kısmi basıncına olan bağımlılıkları saptanmıştır. Reaksiyonun NO ve CO'ya bağlı mertebesinin sıcaklığa göre olan değişimi Şekil 4'te gösterilmiştir. Bu çalışmada incelenen tüm sıcaklıklar boyunca NO'nun bağımlılığı +1 ile -1, CO'nun bağımlılığı ise -2 ile +2 arasında değişim göstermiştir. Burada elde edilen sonuçlara kalitatif açıdan benzer bir sonuç Schwartz ve arkadaşlarının (1988), Rh(111) ile gerçekleştirdikleri çalışmalarında bulunmaktadır. NO'ya bağlı reaksiyon mertebesi düşük ve yüksek sıcaklıklarda sıfırıncı dereceden olurken, CO'ya bağlı reaksiyon mertebesi ise negatiften pozitif bir bağımlılık göstermiştir.

Tartışma

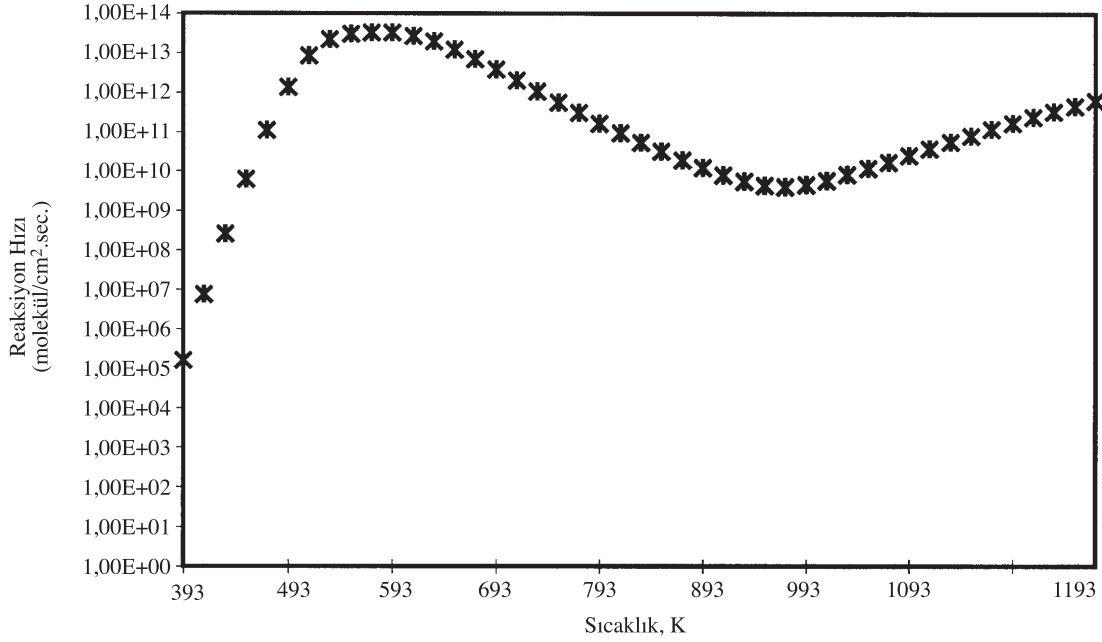
Bu çalışma sonucunda, kinetik parametreleri bilinen NO+CO reaksiyonu için, reaksiyon sırasında oluşan ara ürünlerin yüzey kaplanma oranlarının ve reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi elde edilmiştir. Buna ek olarak, tepkenlerin reak-

siyon hızına bağımlı olan mertebeleri de elde edilmiştir. Buradan çıkan sonuçların ışığı altında Şekil 1 incelendiğinde, düşük sıcaklıklarda yüzeyin çoğunlukla CO tarafından kaplanmış olması NO_x emisyonlarının bu aralıkta fazla olduğunun bir

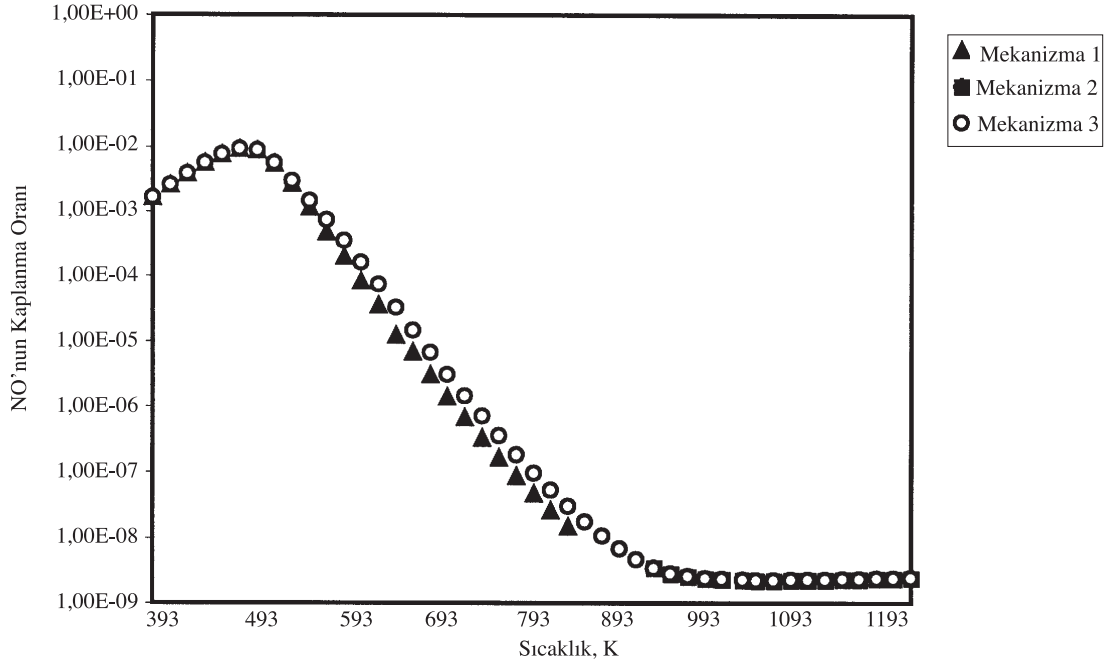
göstergesidir. Mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiş bu çalışmada, reaksiyonun hızını belirleyen basamak literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olarak (3) numaralı basamak



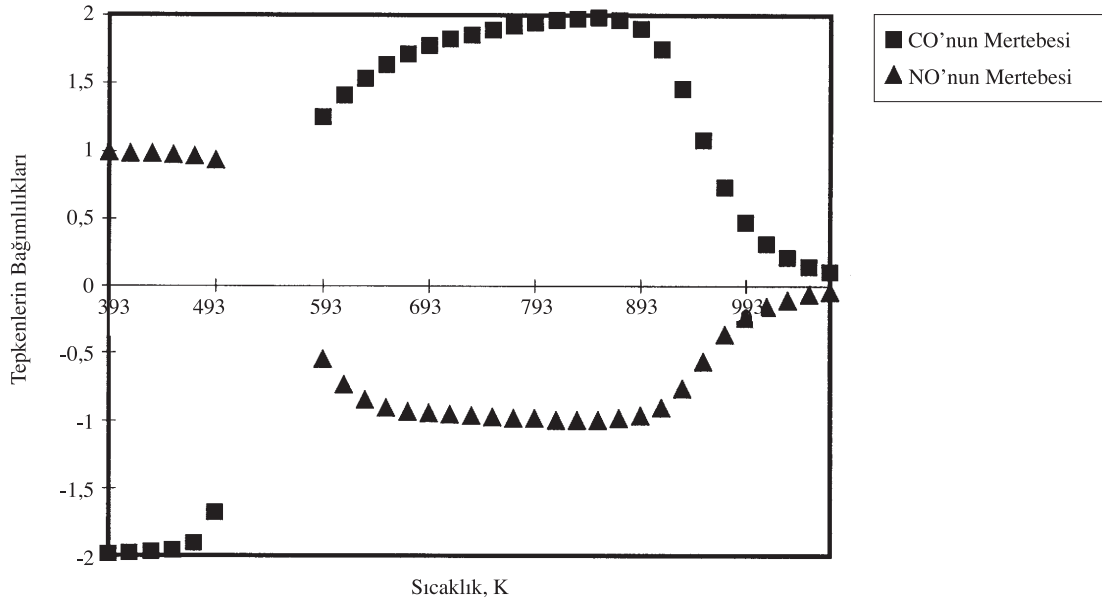
Şekil 1. Yüzeyin ara ürünleri tarafından kaplanma oranlarının sıcaklığa göre değişimi



Şekil 2. Reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi



Şekil 3. Mekanizma 1, 2 ve 3'ün NO kaplanma oranı açısından değişen sıcaklığa göre karşılaştırılması



Şekil 4. Tepkenlere göre reaksiyon mertebelerinin sıcaklıkla değişimi

olup, hız ifadesi (16) numaralı denklemdeki gibidir. Buradan hareketle, düşük sıcaklıklarda yüzeyin çoğunlukla CO ile kaplı bulunmasından dolayı, adsorplanmış NO molekülü miktarı az olduğundan (16) numaralı denklem aracılığı ile görüleceği gibi, hızın en yavaş olduğu bölge bu düşük sıcaklık bölgesidir.

Literatürde de belirtildiği üzere (Catalysis Science and Technology, 1984) düşük sıcaklıklarda katalizör henüz aktif hale geçemediğinden emisyonların en fazla olduğu aralık düşük sıcaklık aralığıdır. Bunun yanı sıra, yüksek sıcaklıklarda ise yüzeyin oksijen atomları tarafından kaplanmış

olması katalizörün zehirlendiğinin bir göstergesidir. Buradan çıkarılan sonuç, mekanizmaya bu çalışmada son basamağın, yüksek bir aktivasyon enerjisi (50 kkal/mol) değerine sahip olmasından dolayı, NO-CO reaksiyonu çerçevesinde indirgenmeye katılımı bakımından aktif olmadığıdır. Eğer bu adımın aktivasyon enerji daha düşük bir değer olsa idi, o zaman, adsorplanmış NO'nun parçalanmasıyla ortaya çıkan oksijen atomlarının yüzeyden arındırılması (8) numaralı adımın yanısıra (9) numaralı basamak aracılığı ile de gerçekleşebilir, ve yüzeydeki boş aktif site sayısı artacağından, bu yüksek sıcaklıklarda bile reaksiyon hızının yüksek değerlerde seyretmesine sebep olabilecekti. Dolayısı ile yüksek sıcaklıklarda katalizör aktivitesini yitirmeyecek ve optimum çalışma koşullarını sağlayacaktır.

Reaksiyon mertebesinin tepkenlere olan bağımlılığı sıcaklığa olarak incelendiğinde ise değişen değerler bulunmuştur. Bu çalışmada elde edilen yüzey kaplanma oranlarının sıcaklığa bağlı değişiminin reaksiyonun mertebesini değiştirdiğini gözlemlemektedir. Bu varsayım, reaksiyonun düşük ve yüksek sıcaklıklardaki kaplanma oranları dikkate alınarak yapılan bir Langmuir-Hinshelwood analizi ile sınanmış ve doğrulanmıştır (Ernur, 1998). Yüzey kaplanma oranlarının sıcaklığa bağlı değişimleri, ara basamakların hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri ile doğrudan ilintilidir. Aktivasyon enerjisinin büyük olmasından dolayı, düşük sıcaklıkta yavaş olan bir basamak, yüksek sıcaklıkta hızlı bir hale gelebilir, ya da bunun tersinde gözlenmesi mümkün olabilir. Bunun bir uzantısı olarak ta yüzey ara ürünlerinin kaplanma oranları sıcaklığa bağlı değişim göstereceklerdir. Mekanizmadaki basamaklardan birinin ya da diğerinin sıcaklığa bağlı olarak baskın olması da görünür hız kanununun ya da görünür mekanizmanın değişik olmasına yol açacaktır.

Burada sunulan sebeplerle ortak olma özelliği taşıyan bu çalışmanın bir başka sonucu ise Hirano ve arkadaşları (1992) tarafından öne sürülen varsayımın, bu çalışmada mikrokinetik analiz yöntemi ile ispatlanmasıdır. Hirano ve

arkadaşlarının çalışmalarında öne sürüldüğü üzere, düşük sıcaklık aralıklarında N_2 oluşumunun (6) numaralı basamak ile ve yüksek sıcaklıklarda (7) numaralı basamak ile gerçekleştiği, Şekil 3'te kıyaslamalı sonuçta gözlenmektedir. Yüksek sıcaklıkta (7) numaralı basamak, diğer yüzey maddelerinde de gözlenen değişim sonucu, N atomunun kaplanma oranında meydana gelen değişim ve aktivasyon enerjisinin farklılığı sebebiyle, baskın olmaktadır.

Sonuç

Mikrokinetik analiz yöntemi kullanılarak, Rh/SiO₂ katalizörü üzerinde gerçekleşen NO+CO reaksiyonu incelenmiştir. Mikrokinetik modelleme yöntemi ile elde edilen sonuçlar reaksiyon hızı, reaksiyonun tepken kısmi basınçlarına göre mertebeleri ve aktivasyon enerjileri açısından literatürdeki deney sonuçları ile uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon mertebelerinin sıcaklığa bağlı değişiminin yüzeyi kaplayan adsorplanmış maddelerin değişmesinden ötürü olduğu, aynı nedenden ötürü reaksiyonun görünür aktivasyon enerjisinin de değiştiği bulunmuştur. Bu çalışmanın sonuçlarına bakıldığında, reaksiyonun hızını ve mertebelerini etkileyen en önemli faktörlerden birisinin yüzeyde kaplanmış oksijen atomları olduğu görülmektedir.

Semboller

- A_i : (i) numaralı basamağın Arrhenius sabiti, molekül/cm².saniye
 E_{Ai} : (i) numaralı basamağın aktivasyon enerjisi, kalori/mol
 k_i : (i) numaralı basamağın hız sabiti, molekül/cm².saniye
R : Gaz sabiti, kalori/mol.K
T : Sıcaklık, K
 θ_i : (i) maddesi için Yüzey Kaplanma Oranı

Kaynaklar

Belton, D. N., and Schmieg, S. J., "Kinetics of CO Oxidation by N_2O Over Rh(111)", *J. Catal.*, **138**, 70-78, 1992.

Catalysis Science and Technology, edited by Anderson, J. R. and Boudart, M. Springer, Verlag, 1984.

Cho, B. K., "Mechanistic Importance of Intermedi-

ate N_2O +CO Reaction in Overall NO+CO Reaction System", *J. Catal.*, **148**, 697-708, 1994.

Dumesic, J. A., Rudd, D. F., Aparicio, L. M., Rekoske, J. E., and Trevino, A. A., The Microkinetics of Heterogeneous Catalysis, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

- Ernur, D. Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 1998.
- Hecker, W. C. and Bell, A. T., "Reduction of NO by CO Over Silica Supported Rhodium: Infrared and Kinetic Studies", *J. Catal.*, **84**, 200-215, 1983.
- Hecker, W. C., and Bell, A. T., "Infrared Observations of Rh-NCO and Si-NCO Species Formed During the Reduction of NO by CO Over Silica Supported Rhodium", *J. Catal.*, **85**, 389-397, 1984-a.
- Hecker, W. C., and Bell, A. T. "Reduction of NO by H_2 -CO Mixtures Over Silica Supported Rhodium: Infrared and Kinetic Studies", *J. Catal.*, **88**, 289-299, 1984-b.
- Hirano, H., Yamada, T., and Tanaka, K. I., "Mechanisms of the Various Nitric Oxide Reduction Reactions on a Platinum-Rhodium (100) Alloy Single Crystal Surface", *J. Catal.*, **262**, 97-112, 1992.
- Lintz, H. G., and Weisker, T., "The Oxidation of Carbon Monoxide on Polycrystalline Rhodium Under Knudsen Conditions, II. Reaction With Nitrogen Monoxide", *Appl. Surf. Sci.*, **24**, 259, 1985.
- McCabe, R. W., and Wong, C., "Steady State Kinetics of the CO- N_2O Reaction Over Alumina Supported Rhodium Catalysts", *J. Catal.*, **121**, 422-431, 1990.
- Oh, S. H., and Carpenter, J. E., "Platinum-Rhodium Synergism in Three Way Automotive Catalysts", *J. Catal.*, **98**, 178-190, 1986.
- Schwartz, S. B., Fisher, G. B., and Schmidt, L. D., "NO+CO Reaction on Rh(111): Steady State Rates and Adsorbate Coverages", *J. Phys. Chem.*, **92**, 389-395, 1988.
- Taylor, K. C., "Why Rhodium in Three Way Catalysts", *Catal. Rev-Sci Eng.*, **35**(4), 457-481, 1993.
- Zhadanov, V. P., and Kasemo, B., "Mechanism and Kinetics of the NO-CO Reaction on Rh", *Surf. Sci. Rep.*, **29**, 31-90, 1997.