

AKÜ FEMÜBİD 17 (2017) 035904 (1156- 1164)

AKU J. Sci. Eng.17 (2017) 035904 (1156- 1164)

DOI: 10.5578/fmbd.66109

Taşıt Emisyonlarının Azaltılmasında Pd-Rh/ZnO Nanotel Katalizörün Katalitik Aktivitesinin İncelenmesi

A. Osman Emiroğlu ¹, Mehmet Şen ²

¹Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Bolu.

²Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Bolu Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Bolu.
e-posta:sen_m@ibu.edu.tr

Geliş Tarihi: 22.07.2017 ; Kabul Tarihi: 07.12.2017

Özet

Bu çalışmada, katalitik konvertörlerde kullanılan geleneksel taşıyıcı malzemelere alternatif olarak çinko oksit nanotel dizinleri kullanılmıştır. ZnO nanotel dizinleri, geleneksel katalitik konvertörlerde taşıyıcı malzeme olarak kullanılan gözenekli yapılara göre çok daha açık bir yüzey morfolojisine sahiptirler. Dolayısıyla, egzoz emisyon gazlarının nanotel üzerine kaplanmış olan katalitik olarak aktif metallerle daha kolay ulaşması beklenmektedir. Ayrıca, kordiyerit tabaka üzerine kaplanan ZnO nanotel kalınlığı, alümina kaplama kalınlığına kıyasla çok daha ince olmasından dolayı, daha az basınç düşmesine neden olacaktır. Bu amaçla, ilk başta üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış çıplak kordiyerit üzerinde hidrotermal yöntemle ZnO nanotel kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum birlikte nanotel üzerine sulu emdirme yöntemiyle emdirilerek Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörü hazırlanmıştır. Numune üzerine nanotel kaplama ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra SEM, SEM-EDS, TEM ve XRD analizleri yapılarak, tüm işlem basamaklarının başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Hazırlanan katalizörün CO ve C₃H₈ oksidasyonu ile NO indirgeme performansları zengin, fakir ve stokiometrik karışım oranlarında ve değişik sıcaklıklarda test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, ZnO nanotel dizinlerinin geleneksel aktif metal taşıyıcı malzemelere alternatif olabilme potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Anahtar kelimeler

Katalizör;
ZnO;
Nanotel;
Paladyum;
Rodyum;
Egzoz emisyonları

Investigation of Catalytic Activity of the Pd-Rh/ZnO Nanowire Catalyst in Reduction of Vehicle Emissions

Abstract

In this study, the zinc oxide nanowire arrays have been used as an alternative to conventional carrier materials used in catalytic converters. ZnO nanowire arrays have much open surface morphology compared to porous structures used as carrier materials in conventional catalytic converters. Therefore, exhaust emission gases are expected to easily reach the catalytically active metals coated on the nanowires. In addition, the ZnO nanowire coating thickness coated on the cordierite layer will cause less pressure drop because it is much thinner than the alumina coating thickness. For this purpose, firstly, ZnO nanowire coating was carried out by hydrothermal method on bare cordierite which does not have any coating. Then, the catalytically active palladium and rhodium were impregnated together on the nanowires by using wetness impregnation method to prepare the Pd-Rh/ZnO nanowire catalyst. SEM, SEM-EDS, TEM and XRD analyses were performed on the sample after the nanowire coating and active metal impregnation processes, and it has been found that all the steps of the process are carried out successfully. The CO and C₃H₈ oxidation and the NO reduction performances of the prepared catalysts were tested at rich, lean and stoichiometric mixture ratios and at different temperatures. The results obtained have shown that the ZnO nanowire arrays have the potential of being the alternative to conventional active metal carrying materials.

Keywords

Catalyst;
ZnO;
Nanowire;
Palladium;
Rhodium;
Exhaust emissions

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Motorlu taşıtlardan kaynaklanan, insan sağlığını ve çevreyi doğrudan veya dolaylı olarak tehdit eden

başlıca kirlenici egzoz emisyonları karbonmonoksit (CO), yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar (HC) ve azotoksitlerdir (NO_x). Bu nedenle bu

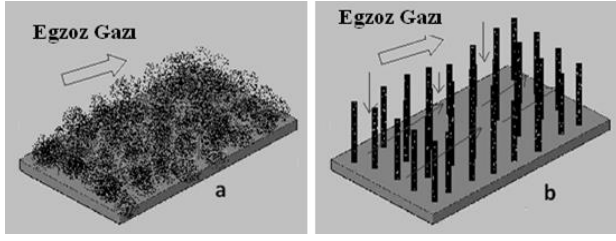
kirleticilerin kontrolü için motorlu taşıt emisyonlarına çeşitli sınırlamalar getirilmiştir. Gittikçe artan bu standartları karşılamak için taşıt üreticileri emisyonların kontrolü üzerinde yoğun olarak çalışmaktadır (Şen 2016).

Yakıt teknolojisindeki gelişmelere ve motor tasarımındaki değişikliklere rağmen günümüzde kirletici emisyonların eş zamanlı olarak standartları karşılayacak şekilde azaltılması katalizör kullanılmadan mümkün değildir (Heck et al. 2009). Buji ile ateşlemeli motorların emisyonlarının kontrolünde soy metal esaslı üç-yollu katalitik dönüştürücüler (three way catalysts, TWC) kullanılmaktadır. Katalitik dönüştürücü hava/yakıt oranının (H/Y) ideal orana yakın olduğu dar bir bölgede HC, CO ve NO_x emisyonlarını eşzamanlı olarak standartları karşılayacak şekilde uzaklaştırılabilmektedir (Farrauto and Heck1999). Katalizör sisteminde üç temel yapı vardır. Katalitik dönüştürücüye şeklini veren altlık malzeme (support, substrate) en altta, onun üzerinde gözenekliliği ve yüzey alanını arttırmak için kullanılan, taşıyıcı ara tabaka (carrier, wash-coat), en üstte ise, nano parçacık yapılı, çok ince aktif metal bulunmaktadır. Ticari uygulamalarda etkinliği yüksek ve yüksek sıcaklıklara karşı dirençli olan soy metaller kullanılır. CO ve HC'nin yanma tepkimesinde genellikle platin (Pt) ve paladyum (Pd) kullanılırken, NO_x'in indirgenme tepkimelerinde daha aktif olan rodyum (Rh) kullanılmaktadır.

Katalizörde yüksek egzoz debilerinde bile çok az basınç düşmesine neden olduğu için monolit yapıdaki petekli altlıklar kullanılmaktadır. Monolit temelli katalizörler, daha fazla açık ön cephe alanına ve düzgün paralel kanallara sahip olduğundan pellet tipi katalizörlere kıyasla daha az akış direncine sahiptirler. Ergime noktasının 1300 °C'nin üzerinde olması, ısıl genleşme katsayısı çok düşük olması ve kimyasal kararlılık veya direnç nedeniyle kordiyerit (2MgO. 5SiO. 2Al₂O₃), egzoz ortamı için ideal altlık malzemelerden biridir ve günümüzdeki katalitik dönüştürücülerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Williams 2001).

Tepkimeye giren moleküllerin kimyasal adsorpsiyonuna ve reaksiyonuna imkân veren aktif bölgelerin yüzey alanını artırmak için, aktif metallerin dağıtılacağı, yüksek yüzey alanlı taşıyıcılar kullanılır. Taşıyıcı malzeme olarak genellikle alümina (Al₂O₃), seriya (CeO₂), zirkonya (ZrO₂), titanya (TiO₂), silika (SiO₂) ve lantana (La₂O₃), gibi metal oksit yapıdaki mezo gözenekli taşıyıcılar, zeolit malzemeler veya metal-organik kafesler kullanılmaktadır. Katalizör taşıyıcı malzemeler, genellikle tek başlarına sözü geçen reaksiyonlarda katalitik olarak doğrudan aktif özellik göstermezler. Fakat katalizör aktivitesinin ve seçiciliğinin belirlenmesinde ve katalizör kararlılığının ve dayanımının sürdürülmesinde önemli bir rol oynamaktadırlar (Pingping et al. 2005). Bu taşıyıcı sistemler arasında, çevre uygulamaları için en yaygın olarak kullanılan malzeme gama alümina (γ-Al₂O₃)'dir (Vernoux et al. 2003). Mezo gözenekli yapısı nedeniyle, bu malzemenin, özgül yüzey alanı 200 m²/g'ın üzerinde olabilmektedir. Gözenek boyutları ise, 2-20 nm arasındadır (Farrauto and Heck 1999).

Bu çalışmanın amacı, motorlu taşıtlardan kaynaklanan egzoz emisyonlarının azaltılmasında geleneksel gözenekli yapılardan farklı bir yüzey yapısına sahip çinko oksit (ZnO) nanotellerin alternatif bir aktif metal taşıyıcısı olarak kullanılabilirliğini incelemektir. Şekil 1.a'da şematik olarak görülen geleneksel katalizör taşıyıcı malzemelerine kıyasla, Şekil 1.b'de şematik olarak görülen ZnO nanotel dizinleri, çok daha yüksek gözenekliliğe (boşluk hacmi/toplam hacim), daha geniş gözenek çapına ve daha kısa bir difüzyon yoluna sahiptir. Nanotel dizinlerinin gözeneklerini, nanoteller arasındaki boşluklar oluşturmaktadır ve nanoteller arasındaki mesafe, nanotel çapının 2-3 katı kadardır. Gözenek çapı olarak ta ifade edilen 200-300 nm civarındaki bu mesafe, mezo gözenekli (1 nm < r < 25 nm) alüminaya kıyasla oldukça fazladır. Bu yüzden, egzoz emisyon gazları nanotel üzerine emdirilmiş aktif metallere daha rahat ulaşabilmektedir.



Şekil 1. Katalizör şematik resimleri **a.** Geleneksel taşıyıcı malzeme **b.** ZnO nanotel dizinleri

Bir diğer husus ise; kordiyerit üzerinde çinko oksit nanotel kaplama kalınlığının, alümina kaplama kalınlığına kıyasla çok daha az olmasından dolayı, gaz akışının gerçekleştiği katalizörün açık ön cephe alanı daha fazla olmaktadır. γ - Al_2O_3 'ün kordiyerit altlık üzerindeki kaplama kalınlığı ortalama 40 μm (kanal duvarının düz kısmında 20 μm , köşelerinde 100 μm olmak üzere) civarındadır. ZnO nanotel kaplama kalınlığı ise yaklaşık 1 μm kadardır. Bu ise taşıt uygulamalarında daha az basınç düşmesine neden olacağından, basınç düşmesinden kaynaklanan motor gücündeki kaybı da azaltmaktadır (Şen et al. 2016; Nijhuis et al. 2001).

ZnO nanotellerin, farklı altlık malzemeler üzerinde büyütülmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır (Eswar et al. 2015; Greene et al. 2006; Ameen et al. 2012). Hidrotermal yöntem ile düşük sıcaklıklarda, geniş yüzeyler üzerinde iyi dizilimli nanoteller kolaylıkla sentezlenebilmektedir. Hidrotermal yöntem, çekirdeklenme ve nanotel büyütme olarak iki adımdan oluşmaktadır (Greene et al. 2005; Greene et al. 2005).

Emiroğlu (2017), hazırlanmış olduğu Rh/ZnO nanotel katalizörünün NO indirgeme aktivitesini incelemiş ve NO için, stokiyometrik koşullarda, %50 dönüşümün elde edildiğini rapor etmiştir. Şen vd. (2016) ise, Pd/ZnO nanotel katalizörün, (CO) ve propan (C_3H_8)'in oksidasyon aktiviteleri üzerine araştırma yapmışlardır. Sonuç olarak, ZnO nanotel dizinlerinin katalizör uygulamaları için potansiyel bir alternatif olduğunu belirtmişlerdir.

Bu çalışmada, öncelikle üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış çıplak kordiyerit üzerinde hidrotermal yöntem ile ZnO nanotel kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum ikisi birlikte nanotel

üzerine hidrotermal yöntem ile kaplanarak Pd-Rh/ZnO katalizörü hazırlanmıştır. Numuneler üzerinde, nanotel kaplama ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra, taramalı elektron mikroskobu (SEM, Scanning Electron Microscope), enerji dağılım spektrometresi (EDS, Energy-Dispersive Spectroscopy), geçirimli electron mikroskobu (TEM, Transmission Electron Microscope) ve X-ışını kırınım yöntemi (XRD, X-Ray Diffraction) analizleri yapılarak işlemlerin başarılı bir şekilde gerçekleşip gerçekleşmediği tespit edilmiştir. Katalizör hazırlama işlemiyle birlikte eş zamanlı olarak katalizör performans testleri değişik sıcaklık, lamda ve egzoz debilerinde gerçekleştirilmiş ve katalizör performansı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

2.1. Katalizörün Hazırlanması

Bu çalışmada, üzerine herhangi bir kaplama yapılmamış 1 mm x 1 mm kare kanala sahip, duvar kalınlığı 100 μm olan, inç kare başına 400kanal yoğunluğuna sahip ticari kordiyerit örneği 2,5 cm çapında ve 2,5 cm uzunluğunda kesilerek uygun boyuta getirilmiş ve üzerindeki bileşenleri uzaklaştırmak için etil alkol ile yıkanarak hava ile kurutulmuştur. Kordiyerit örneği üzerinde ZnO nanotel yetiştirme esnasında, Greene vd. (2005) ve Greene vd. (2006)'in takip ettiği hidrotermal yöntem takip edilmiştir. Hazırlanan kordiyerit numunesi üzerinde ZnO çekirdek dizisi oluşturmak amacıyla oda sıcaklığında, çinko asetat dihidrat ($Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$, %98, Sigma-Aldrich), etil alkol (saf, Merck) içinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 25 mM 30 mL'lik çözelti hazırlanmıştır. Numune, hazırlanan çözeltiye daldırılarak çekirdeklenme işleminin daha etkili bir şekilde tüm yüzey boyunca elde edilmesi için mikrodalga fırında minimum güçte (70 W) 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra kül fırınında 300 °C'de 30 dakika bekletilerek çinko asetat, çinko oksit çekirdek dizisine dönüşmüştür. ZnO çekirdek dizisi üzerinde ZnO nanotel büyümesini gerçekleştirmek için 600 mL'lik 25 mM çinko nitrat hidroksit ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, %99, Sigma-Aldrich), 25 mM hekza metilen tetramin ($(CH_2)_6N_4$,

%99, Sigma-Aldrich)ve 25 mM poli etilenemin (C₂H₅N, %50, Sigma-Aldrich)çözeltisi hazırlanmıştır. Çekirdeklenme işlemi yapılmış kordiyerit numunesi üzerine hazırlanan çözelti eklenmiş ve sıcaklığı 90 °C'de sabit kalacak şekilde 3 saat bekletilmiştir. Kordiyerit kanallarına çözeltinin ulaşabilmesi için peristaltik pompa ile çözeltinin mezür içerisinde sirkülasyonu sağlanmıştır. Bu işlem, çözelti tazelenerek üç kez tekrarlanmıştır. Örnekler deiyonize suyla yıkanıp kül fırında 300 °C'de 30 dakika kurutularak nanotel kaplama işlemi tamamlanmıştır.

ZnO nanotel yetiştirilmiş kordiyerit numuneleri üzerine katalitik olarak aktif olan paladyum ve rodyum birliktesulu emdirme yöntemiyle kaplanarak Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörü hazırlanmıştır. Bunun için, ZnO nanotel kaplı kordiyerit numune, paladyum klorür (PdCl₂,%99, Sigma-Aldrich) ve rodyum (III) nitrat hidrat (Rh(NO₃)₃.xH₂O, %36, Sigma Aldrich)ile, 1Rh/4Pd (1 mM Rh/4 mM Pd) oranında hazırlanan etil alkol çözeltisine daldırılıp kurutulmuş ve sonra yine saf su ile yıkanıp kül fırında atmosferik ortamda 450 °C'de 4 saat bekletilmiştir. Tüm işlemler atmosferik koşullar altında gerçekleştirilmiştir.

2.2. Katalizörün Karakterizasyonu

Hazırlanan katalizörün karakterizasyonu için çeşitli analizler gerçekleştirilmiştir. XRD cihazı ile numunenin XRD desenleri çekilerek faz yapısı, SEM ve TEM cihazıyla numunenin fotoğrafı çekilerek yüzey morfolojisi ve parçacık boyutu incelenmiş ve SEM-EDS ile numunenin element analizi yapılarak katalizör aktif metal yükleme miktarı belirlenmiştir.

Katalizör hazırlama aşamasında alınan numunelerin yüzey yapıları, Jeol marka JSM-6390A model SEM cihazı ile incelenmiştir. Numunenin SEM-EDS analizleri, Jeol marka JSM-6390A model SEM cihazı ile yapılmıştır.

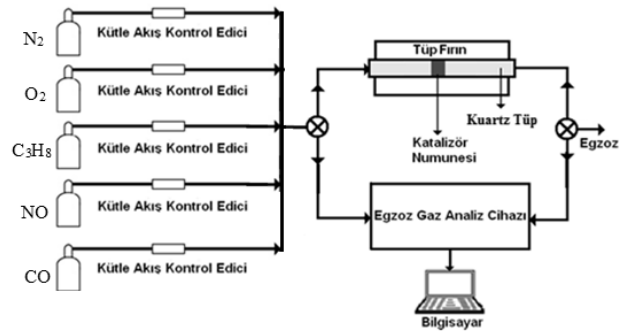
Numunenin XRD analizi, Rigaku MultiFlex Plus marka XRD cihazı Cu K-α kaynağı kullanılarak X ışını kırınım deseni elde edilmiş ve d değerleri, ASTM kartındaki d değerleri ile karşılaştırılmıştır.

Numunenin TEM görüntüsü TÜBİTAK MAM elektron mikroskop laboratuvarında Jeol 2100 JEM cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

2.3. Katalizör Aktivite Testleri

Katalizör aktivite testlerinde fakir, stokiometrik ve zengin karışım oranlarında, egzoz gaz sıcaklığına bağlı olarak, katalizörün CO, HC ve NO gazlarının dönüşüm verimlerine etkisi incelenmiştir. Hazırlanan katalizörün aktivasyon testleri esnasında katalizör öncesi ve sonrasında gaz konsantrasyonlarının ölçülmesinde Horiba marka Mexa-584L model egzoz analiz cihazı kullanılmıştır. Katalizörün aktivite testleri esnasında gazların oranlarını ayarlamak için Alicat marka kütle akış kontrol ediciler kullanılmıştır.

Hazırlanan katalizör, cam tüp içerisine yerleştirildikten sonra yatay tüp fırın içerisinde, farklı sıcaklıklara getirilmelerinin ardından, katalitik aktiveleri, Şekil 2'de şematik resmi verilen katalizör test düzeneğinde incelenmiştir. Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörünün CO ve C₃H₈ oksidasyonu ile NO indirgenme verimleri, sabit yüzey hızında (10000 1/h) ve200 ila 600 °C sıcaklıkları arasında her 25 °C'de bir ölçülmüştür.



Şekil 2. Katalizör aktivite test düzeneğinin şematik resmi.

Gaz karışım oranları, fakir ($\lambda =1,05$), zengin ($\lambda =0,95$) ve stokiometrik ($\lambda =1$) için Eşitlik (1) kullanılarak hazırlanmıştır (Gonzalez-Velasco et al. 1997).

$$\lambda = \frac{1}{[1+0,02545\{CO+10C_3H_8-2O_2-NO\}]} \quad (1)$$

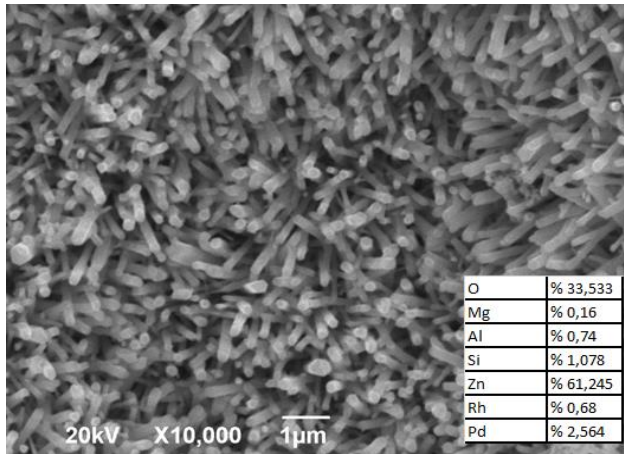
Gaz karışımları, N₂ ile dengelenmiş %0,1 C₃H₈, %0,05 NO gazları, fakir karışım için %1,7 O₂ ve %0,5 CO ile, stokiometrik karışım için %0,975 O₂ ve %0,975 CO

ile, zengin karışım için ise %0,5 O₂ ve %1,95 CO olacak şekilde hazırlanmıştır. Atmosferik basınç altında, gaz karışımları tüp reaktör içerisine gönderilerek değişik sıcaklık ve akış debilerinde NO, CO ve C₃H₈ dönüşüm verimleri test edilmiştir. Dönüşüm verimleri, katalizör sonrası gaz konsantrasyonunun katalizör öncesi gaz konsantrasyonuna bölünmesiyle hesaplanmıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Katalizör Karakterizasyon Sonuçları

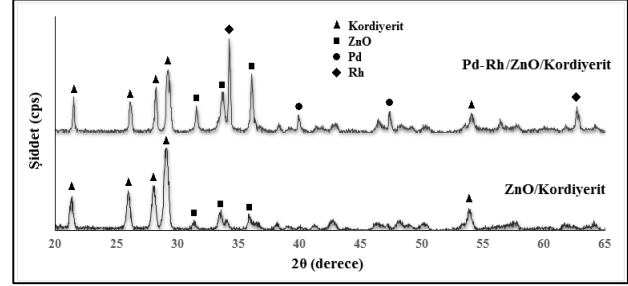
Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörüne ait 1 µm ölçekli SEM görüntüsü Şekil 3'te görülmektedir. Monolit kordiyerit kanallarının başarılı bir biçimde ZnO nanotel dizinleri ile kaplandığı ve nanotellerin çapının yaklaşık 100 nm, boyunun ise 1 µm civarında olduğu görülmüştür. Oldukça türdeş yapılı ZnO nanotel dizinlerinin boy/çap oranı ise yaklaşık 10 civarındadır. ZnO nanotel yapısının aktif metal emdirme işleminden sonra da korunduğu görülmektedir. Yüzey üzerinde yapılan alan SEM-EDS analizi sonucunda ise, ZnO nanotel yapı üzerine %2,56 paladyum ve %0,68 rodyum kaplandığı dolayısıyla istenen oranda aktif metal yüklemesinin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği Şekil 3'te görülmektedir.



Şekil 3. Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörünün SEM görüntüsü ve SEM-EDS alan analiz sonucu.

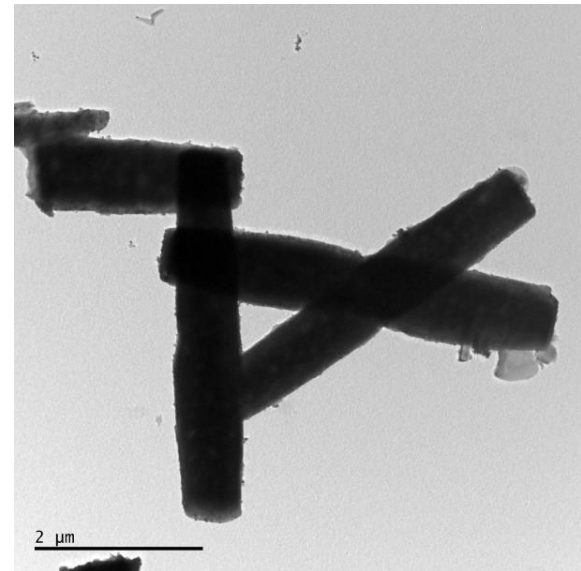
Şekil 4'te ise, ZnO/Kordiyerit ile ZnO/Kordiyerit üzerine paladyum ve rodyum emdirilerek hazırlanan Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörünün X-ışını kırınım desenleri görülmektedir. ZnO/kordiyerite ait XRD diyagramında görülen kordiyerit ve ZnO pikleri Pd ve

Rh emdirme işleminden sonra da korunduğu ve kristal yapısında yine herhangi bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Fakat aktif metallerin kaplanmasından sonra Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörüne ait XRD deseninde 2θ = 40,0° ve 48,3°'de Pd pikleri ve 2θ = 34,2° ve 62,7°'de ise Rh₂O₃ pikleri açığa çıkmıştır. Yine yapıdaki Rh oksit formdadır ve Pd-Rh/ZnO/Kordiyerit katalizöründe Rh ile Rh₂O₃ kastedilmektedir.



Şekil 4. ZnO/Kordiyerit ve Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörün XRD desenleri.

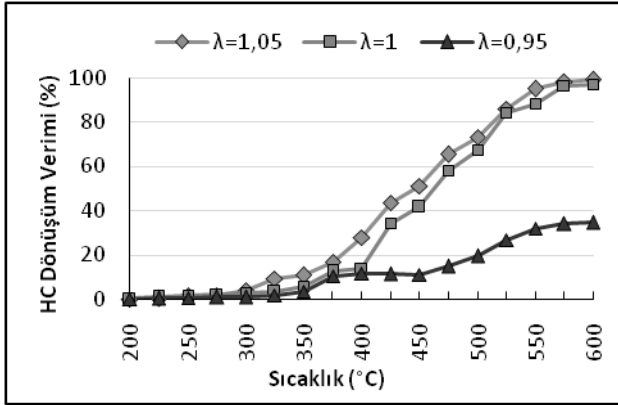
Şekil 5'te ise, Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörünün 2 µm ölçekli TEM fotoğrafı görülmektedir. ZnO nanoteller üzerine kaplanan Pd ve Rh, katalizörün TEM fotoğrafında görülmektedir. Yapılan EDS ve XRD sonucunun TEM fotoğrafı ile uyumlu olduğu ve ZnO nanotel yapı üzerine paladyum ve rodyumun başarılı bir şekilde emdirildiği görülmektedir.



Şekil 5. Pd-Rh/ZnO nanotellerin TEM görüntüsü.

3.2.Katalizör Aktivite Sonuçları

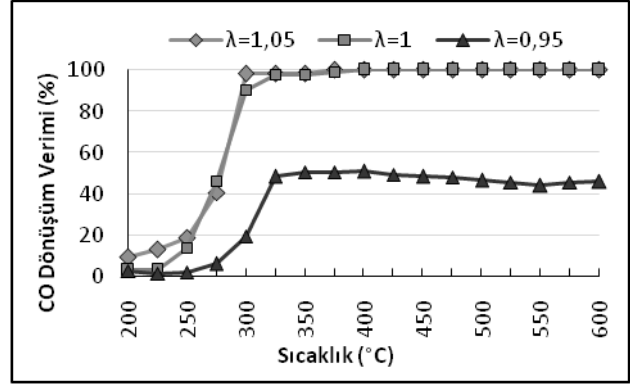
Şekil 6'da, paladyum ve rodyum emdirilmiş ZnO nanotel katalizörün HC dönüşüm verimleri görülmektedir. HC dönüşümü fakir karışımda 300 °C'de başlamış ve sıcaklığın artmasıyla birlikte dönüşüm verimi de artmış ve 425 °C'de T50, 525 °C'de ise T90 sıcaklıklarına ulaşmıştır. Stokiyometrik oranda ise, fakir orana benzer bir eğri elde edilmesine rağmen, karışımdaki oksijen daha az olduğu için fakir karışıma nispeten dönüşüm verimi yaklaşık %5 daha düşük çıkmıştır. Zengin karışımda ise oksijen yetersizliğine bağlı olarak maksimum %35 dönüşüm verimine ulaşmıştır. Emiroğlu (2017) hazırlamış olduğu Rh/ZnO nanotel katalizörü ile, fakir şartlarda T50 sıcaklığına 440 °C'de, T90 sıcaklığına ise 600 °C'de ulaşıldığını belirtmiştir. HC oksidasyonunda daha aktif olduğu bilinen paladyum elementi içermeyen Rh/ZnO nanotel katalizörü ile daha yüksek sıcaklıklarda bu değerlere ulaşılması beklenen bir sonuçtur.



Şekil 6. Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörün HC dönüşüm verimleri.

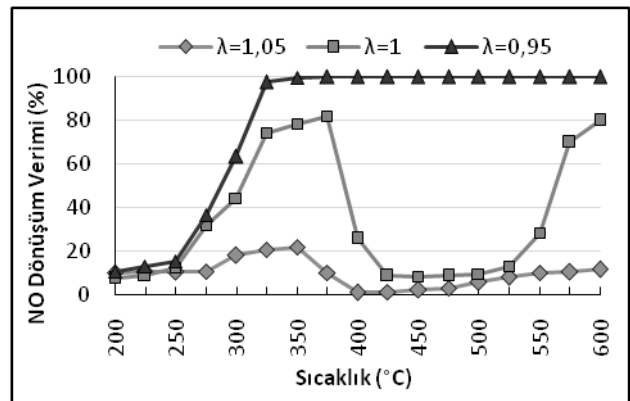
Şekil 7'de, Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörün farklı karışım oranlarına göre CO dönüşüm verimleri görülmektedir. Karışımdaki oksijen miktarının yeterli olduğu stokiyometrik ve fakir karışım oranlarında dönüşüm verimi birbirine çok yakın seviyelerde gerçekleşmiş ve 300 °C'de T90 sıcaklığına ulaşmıştır. Zengin karışımda ise sıcaklık artışına rağmen CO dönüşümü karışım içerisindeki oksijenin yetersizliğinden dolayı en fazla %50 civarında gerçekleşmiştir. Şen vd. (2016) hazırladıkları Pd/ZnO nanotel katalizörü ile, fakir ve stokiyometrik karışımda T90 sıcaklığına 250 °C'de

ulaşıldığını rapor etmişlerdir. Bu durum Pd'nin, CO oksidasyonunda, Pd-Rh'dan daha aktif olduğunu göstermektedir.



Şekil 7. Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörün CO dönüşüm verimleri.

Pd-Rh/ZnO katalizörün NO indirgenme verimi Şekil 8'de görülmektedir. Zengin karışımda NO 250 °C'den sonra hızla dönüşerek 325 °C'de tamamen tükenmiştir. Stokiyometrik oranda ise yine 250 °C'de dönüşüm başlamış ve 350 °C'de %80'lere ulaşmış, 375 °C'den sonra ise hızla düşmüştür. 525 °C'de NO dönüşümü HC reaksiyonuna bağlı olarak tekrar başlamış, sıcaklığın artmasıyla birlikte reaksiyon hızlanarak 600 °C'de tekrar %80 oranına ulaşmıştır. Elde edilen NO dönüşüm eğrisi Emiroğlu (2017) tarafından yapılan çalışmada elde edilen eğriyle uyum içerisinde. Fakir karışımda ise, 275 °C'de dönüşüm başlamış fakat 350 °C'de %20'lere çıktıktan sonra karışımda indirgen gaz kalmadığından 400 °C'de dönüşüm durmuştur. 500 °C'den sonra ise NO, HC ile reaksiyona başlamış ve ancak %10 civarında dönüşüm gerçekleşmiştir.



Şekil 8. Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörün NO dönüşüm verimleri.

4. Sonuçlar

Yapılan bu çalışmada, ticari monolit kordiyerit altlık üzerinde hidrotermal yöntem kullanılarak ZnO nanotel dizinleri yetiştirilmiş ve üzerine sulu emdirme yöntemi ile Pd-Rh aktif metalleri kaplanarak Pd-Rh/ZnO nanotel katalizörü hazırlanmış ve aşağıdaki sonuçlar edilmiştir.

1. Katalizörün karakterizasyon analizleri sonucunda, monolit kordiyerit kanallarının başarılı bir biçimde ZnO nanotel dizinleri ile kaplandığı ve nanotellerin çapının yaklaşık 100 nm, boyunun ise 1 µm civarında olduğu görülmüştür. Oldukça türdeş yapılı ZnO nanotel dizinlerinin boy/çap oranı ise yaklaşık 10 civarındadır. Katalizörlere aktif metallerin istenilen oranlarda başarılı bir şekilde emdirildiği ve aktif metal emdirme işlemlerinden sonra da yapının bozulmadığı SEM, EDS, TEM ve XRD analizlerinden anlaşılmıştır.
2. Hazırlanan katalizörün egzoz gaz sıcaklığına bağlı olarak, fakir, stokiyometrik ve zengin karışım oranlarında HC, CO ve NO dönüşüm verimleri incelenmiştir. Zengin karışımında, NO'yu indirgeyecek CO ve HC gazlarının oksijen yetersizliğine bağlı olarak karışımında bol miktarda bulunmasıyla, 325 °C'den sonra katalizör çıkışında karışım içerisinde NO kalmamıştır.
3. Katalizör ortalama çalışma sıcaklığı olan 600 °C'de ise, fakir ve stokiyometrik oranlarda katalizörlerde bulunan paladyumun etkisiyle Pd-Rh/ZnO nanotel katalizöründe HC için tam dönüşüm gerçekleşmiştir. Zengin karışımında ise oksijen yetersizliğine bağlı olarak Pd-Rh/ZnO nanotel katalizöründe %20 dönüşüm verimine ancak ulaşılabilmiştir. Fakir ve stokiyometrik oranlarında karışımında yeterli miktarda oksijen bulunduğu için tam CO dönüşümü gerçekleşmiştir. Zengin durumunda karışım içerisindeki oksijen yetersizliğine bağlı olarak NO'nun indirgeneceği HC ve CO bol miktarda bulunduğu için NO dönüşümü %100 oranında gerçekleşmiştir. Stokiyometrik oranda, en

yüksek NO dönüşümüne %80 civarında ulaşılmıştır. Fakir karışımında ise, Pd-Rh/ZnO nanotel katalizöründe %12 oranında dönüşüm verimi elde edilmiştir.

4. Elde edilen sonuçlar, ZnO nanotel dizinlerinin geleneksel aktif metal taşıyıcı malzemelerine alternatif olabilecek bir potansiyele sahip olduğunu ve üzerinde geliştirme çalışmalarına devam edilebileceğini göstermektedir.

5. Kaynaklar

- Ameen, S., Akhtar, M.S., Song, M., and Shin, H.S., 2012. Vertically aligned ZnO nanorods on hot filament chemical vapor deposition grown graphene oxide thin film substrate: solar energy conversion. *ACS applied materials & interfaces*, **4**, 4405–4412.
- Emiroğlu, A.O., 2017. Investigation of NO x reduction activity of Rh/ZnO nanowires catalyst. *Atmospheric Pollution Research*, **8**, 149–153.
- Eswar, K.A., Ab Aziz, A., Rusop Mahmood, M. and Abdullah, S., 2013. Surface morphology of seeded nanostructured ZnO on silicon by Sol-Gel technique. *Advanced Materials Research*, **667**, 265–271.
- Farrauto, R.J. and Heck, R.M., 1999. Catalytic converters: state of the art and perspectives. *Catalysis Today*, **51**, 351–360.
- González-Velasco, J.R., Botas, J.A., González-Marcos, J.A. and Gutiérrez-Ortiz, M.A., 1997. Influence of water and hydrocarbon processed in feedstream on the three-way behaviour of platinum-alumina catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, **12**, 61–79.
- Greene, L.E., Yuhas, B.D., Law, M., Zitoun, D. and Yang P., 2006. Solution-grown zinc oxide nanowires. *Inorg. Chem*, **45**, 7535–7543.
- Greene, L.E., Law, M., Tan, D.H., Montano, M., Goldberger, J., Somorjai, G., and Yang, P., 2005. General route to vertical ZnO nanowire arrays using textured ZnO seeds. *NANO letters*, **5**, 1231–1236.
- Heck, R.M., Farrauto, R.J. and Gulati, S.T., 2009. *Catalytic air pollution control: Commercial technology* 3rd ed. Wiley, Londra, 100–118.

Nijhuis, T.A., Beers, A.E., Vergunst, T., Hoek, I., Kapteijn F. and Moulijn J.A., 2001. Preparation of monolithic catalysts. *Catal. Rev.*, **43**, 345–380.

Pingping, J., Guanzhong, L., Yun, G., Yanglong, G., Shunhai, Z. and Xingyi, W., 2005. Preparation and properties of a g-Al₂O₃ washcoat deposited on ceramic honeycomb. *Surface & Coatings Technology*, **190**, 314–320.

Şen, M., 2016. Taşıt emisyonlarının azaltılmasında ZnO nanotel dizinlerinin katalizör aktif metal taşıyıcı olarak kullanılması. Doktora Tezi, Karabük Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük, 129.

Şen, M., Emiroğlu, A.O., and Çelik, M. B., 2016. CO and C₃H₈ oxidation activity of Pd/ZnO nanowires/cordierite catalyst. *Applied Thermal Engineering*, **99**, 841–845.

Vernoux, P., Leinekugel-Le-Cocq, A.Y. and Gaillard, F., 2003. Effect of the addition of Na to Pt/Al₂O₃ catalysts for the reduction of NO by C₃H₈ and C₃H₆ under lean-burn conditions. *Journal of Catalysis*, **219**, 247–257.

Williams, J.L., 2001. Monolith structures, materials, properties and uses. *Catalysis Today*, **69**, 3–9.