

Ag/ALUMİNA KATALİZÖRLERİ ÜZERİNDE ÜRENİN BOZUNMASININ İNCELENMESİ

H. Mehmet TAŞDEMİR, Nail YAŞYERLİ*

Gazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 06570, Maltepe, ANKARA
mtasdemir@gazi.edu.tr, *yasyerli@gazi.edu.tr

(Geliş/Received: 16.01.2013; Kabul/Accepted: 19.08.2013)

ÖZET

Dizel araçlardan çevreye salınan zararlı NO_x gazları, seçici katalitik indirgeme (SCR) reaksiyonları ile N₂ gazına dönüştürülebilmektedir. Bu reaksiyonların verimi, kullanılan indirgen maddeye önemli ölçüde bağlıdır. Ürenin hem kendisi hem de bozunma/hidroлиз bileşiklerleri olan izosiyamik asit (HNCO) ve amonyak (NH₃) SCR reaksiyonlarında kullanılabilir. Bundan dolayı, üre son zamanlarda ilgi çeken bir indirgen maddedir. NO_x indirgenmesinde Ag/Al₂O₃ katalizörleri önemli bir yere sahiptir. Sol-jel yöntemi kullanılarak hazırlanan %1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde ürenin bozunma ve hidroлиз bileşiklerleri FTIR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalar, helyum ortamında 100–400°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. FTIR spektrumlarının analizi sonucunda katalizörler üzerinde ürenin bozunma ve hidroлиз bileşiklerleri olarak NH₃, NH₄⁺, -CNO, melamin ve CO₂ tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra OH, CH, NH ve C=O gerilme titreşim bantları da gözlenmiştir. NH₄⁺ bileşiği %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde 100 ve 250 °C sıcaklıklarda gözlenirken, %1 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde hiçbir sıcaklıkta tespit edilmemiştir. Ürenin bozunma ve hidroлиз bileşiği olan amonyak her iki katalizör üzerinde de çalışılan bütün sıcaklık ve zamanlarda gözlenmiştir. Ürenin bozunma bileşiği olan izosiyanat (-CNO), %1 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde en şiddetli pikini 200°C sıcaklıkta, %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde 250°C sıcaklıkta vermiştir.

Anahtar Kelimeler: Ag/Alumina Katalizörler, Ürenin Bozunması, FTIR

THE INVESTIGATION OF UREA DECOMPOSITION OVER Ag/ALUMINA CATALYSTS

ABSTRACT

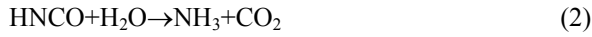
The NO_x gases which are released from diesel vehicles can be reduced to N₂ gas with selective catalytic reduction (SCR) reactions. The yield of these reactions are majorly related to the reducing agent. Both urea and its' decomposition/hydrolysis compounds which are isocyanic acid (HNCO) and ammonia (NH₃) can be used SCR reactions. Therefore, urea is an attractive reducing agent recently. Ag/Al₂O₃ catalysts have an important role for NO_x reduction. The decomposition and hydrolysis compounds of urea on the %1 Ag/Al₂O₃ and %2 Ag/Al₂O₃ catalysts which are prepared by sol-gel method were investigated by using FTIR. The experimental studies were carried out between 100-400°C temperature in the presence of helium. As a result of the analyses of FTIR spectra, NH₃, NH₄⁺, -CNO, melamine and CO₂ were detected as the decomposition and hydrolysis compounds of urea on the catalysts. Besides that, OH, CH, NH and C=O stretching vibration bands were also observed. NH₄⁺ compound was not observed at any temperature on the %1 Ag/Al₂O₃ catalyst however, it was observed at the temperatures of 100 and 250 °C on the %2 Ag/Al₂O₃ catalyst. Ammonia, which is a decomposition and hydrolysis compound of urea, was observed on both catalysts at all temperatures and times. Isocyanate (-CNO), which is a decomposition compound of urea, gave its most intensive peak at the temperature of 200°C on %1 Ag/Al₂O₃ catalyst and at the temperature of 250°C on %2 Ag/Al₂O₃ catalyst.

Key Words: Ag/Alumina Catalysts, Decomposition of Urea, FTIR

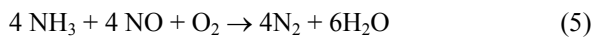
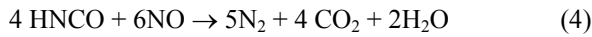
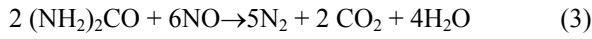
1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Seçici katalitik indirgeme (SCR) işlemi, motorlu taşıtlardan çevreye atılan egzoz gazlarından olan NO_x gazının giderilmesinde etkin bir mekanizmadır. Bu mekanizma, egzoz gazının bir indirgeme maddesi ile katalizör yüzeyinde N₂ gazına indirgenmesi şeklinde gerçekleştirilen bir işlemdir.

Yapılan çalışmalarda indirgen madde olarak kullanılan hidrokarbonların düşük indirgeme kapasitesi sergilediği ve katalizör üzerinde istenmeyen ürünler oluşturdıkları görülmüştür [1–4]. Bu nedenle indirgen madde olarak amonyak kullanılmaya başlanmıştır [5–7]. Ancak amonyakın doğrudan indirgen madde olarak taşıtlarda kullanılması, depolanma ve taşıma gibi sıkıntılar yaratmaktadır. Bu sebepten dolayı iyi bir amonyak kaynağı olan ürenin indirgen madde olarak kullanımı söz konusudur. Ürenin bozunması/hidrolizi katalizör yüzeyinde aşağıdaki reaksiyonlar ile gerçekleşmektedir.



Üre ve ürenin bozunma/hidroliz ürünleri olan amonyak ve izosiyamik asit NO_x'in indirgenmesinde kullanıldığında aşağıdaki reaksiyonlar gerçekleşmektedir.



NO_x indirgenmesinde kullanılan ürenin toksik etkisinin olmaması ve çözelti olarak otomobillerde depolanabilmesi, tercih edilmesindeki diğer nedenlerdir [8].

Ürenin bozunması sırasında meydana gelebilecek olan yan ürünlerden bir tanesi de melamin (C₃H₆N₆) bileşiğidir. Melamin, bozunma ürünlerinden olan ve seçici katalitik indirgeme işleminde kullanılabilen izosiyamik asitin bozunmasıyla meydana gelmektedir. Melaminin oluşması izosiyamik asidin NO_x indirgenmesinde kullanılamayacağı anlamı taşımaktadır (Reaksiyon 4). Eğer izosiyamik asit melamine dönüşürse, buna bağlı olarak NO_x dönüşümü düşme gösterecektir. Bu sebepten dolayı katalizör üzerinde ürenin bozunma/hidroliz reaksiyonları sonucunda oluşması istenmeyen bir bileşiktir. Melamin bileşiğinin oluşma reaksiyonu aşağıda verilmektedir:



Ag/Al₂O₃ katalizörü, NO_x'in seçici katalitik indirgeme reaksiyonlarında kullanılan önemli katalizörlerdendir. Bu konuda literatürde pek çok çalışma bulunmaktadır [9–14].

Shimizu ve ark. Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı durumda NO'nun seçici katalitik indirgenmesinde H₂'nin etkisini incelemişlerdir. Gaz karışımına %0,5 H₂ gazı ilavesinin katalizörün NO dönüşümünü % 0'dan %90'a çıkardığını tespit etmişlerdir. Farklı yüzdelerdeki Ag yüklemesinin NO_x dönüşümü üzerine etkisi incelendiğinde 250°C sıcaklıkta %2 Ag/Al₂O₃ katalizörünün en yüksek dönüşüm veren katalizör olduğunu ortaya koymuşlardır [12].

Richter ve ark. yaptıkları bir çalışmada sol-jel metoduyla sentezledikleri Ag/Al₂O₃ (Kütlece % 0,5–5) katalizörü üzerinde H₂ varlığında ve indirgen madde olarak propan kullanıldığı durumda NO_x'in seçici katalitik indirgenme işlemini incelemişlerdir. Gaz karışımına H₂ gazının beslenmesiyle bu katalizör üzerinde NO_x'in seçici katalitik indirgenmesinin 470–825 K sıcaklık aralığında iyileştiğini göstermişlerdir. Ayrıca 523–823 K sıcaklık aralığında %2 Ag/Al₂O₃ katalizörünün en yüksek N₂ verimi sergilediğini, %1 Ag/Al₂O₃ ve %5 Al₂O₃ katalizörlerinde keskin bir aktivite farkının olmadığını belirtmişlerdir [13].

Şeker ve ark. Ag/Al₂O₃ katalizörlerini birlikte çöktürme, emdirme ve sol-jel metotlarıyla sentezlemişler, indirgen madde propen varlığında ve gaz karışımında O₂ varken NO_x'in seçici katalitik indirgenmesini çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre sol-jel metoduyla sentezlenen Ag/Al₂O₃ (Kütlece % 1–5) katalizörlerinin daha yüksek aktivite sergilediği görülmüştür. Ayrıca katalizörün aktivitesinde herhangi bir azalma olmaksızın % 5'e kadar metal yüklemesi gerçekleştirilmiştir [14].

Zhang ve ark. Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin 200–600°C sıcaklık aralığında NO_x indirgenmesindeki katalitik aktivitelerini, indirgen madde olarak etanol kullanıldığı durumlarda incelemişlerdir. Metal yüzdesinin % 4'ten % 2'ye azaltıldığı durumda maksimum NO_x dönüşümünün de düştüğünü tespit etmişlerdir. En yüksek NO_x dönüşümünü %4 Ag/Al₂O₃ katalizörünün verdiğini ifade etmişlerdir (99%) [15].

Liu ve ark. NO_x'in seçici katalitik indirgenmesini emdirme ve sol-jel metoduyla hazırlamış oldukları SnO₂/Al₂O₃ katalizörü üzerinde incelemişlerdir. İndirgen madde olarak propen kullanmışlardır. Katalizör hazırlama metodunun katalitik aktivite üzerine önemli etkileri olduğunu belirtmişler ve sol-jel metoduyla hazırlanan SnO₂/Al₂O₃ katalizörünün emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizöre oranla daha aktif olduğunu tespit etmişlerdir [16].

Eichelbaum ve ark. zeolit katalizörler üzerinde NO_x 'in seçici katalitik indirgenme işlemi için, bu katalizörler üzerinde ürenin piroliz ve hidrolizini incelemişlerdir. Deneylede kütlece % 32,5'lük üre çözeltisi kullanmışlardır. CO_2 , HNCO ve NH_3 bileşiklerini ürenin ana gaz ürünleri olarak tespit ederlerken, 270 °C sıcaklıkta siyanürik asit ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) ve amelit ($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$) bileşiklerini gözlemişlerdir [17].

Lundström ve ark. yaptıkları çalışmada TiO_2 , Fe-Beta ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin ürenin termal bozunma ve izosiyanik asitin hidrolizi üzerindeki katalitik etkilerini incelemişlerdir. Üre bu katalizörler üzerine sulu çözeltisi halinde emdirilerek uygulanmıştır. Yapılan deneyler sonucunda TiO_2 'nin en iyi hidroliz katalizörü olduğunu gösterirken, Fe-Beta katalizörünün ise çok geniş bir aralıkta amonyak üretimi sergilediği ifade edilmiştir [18].

Bernhard ve ark. üre ve ürenin bozunmasıyla ortaya çıkan yan ürünlerden biüre, siyanürik asit ve melaminin anatase TiO_2 üzerindeki hidroliz ve termolizini incelemişlerdir. İncelenen bütün bileşiklerin TiO_2 üzerinde hidroliz olduğunu gözlemişlerdir. Biürenin ($\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_3\text{H}_5$) tek basamakta direkt olarak üreye dönüştüğünü tespit ederlerken, melaminin ($\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$) önce ammeline ($\text{C}_3\text{N}_3\text{OH}(\text{NH}_2)_2$), daha sonra ammeline ($\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_4$) ve son olarak da siyanürik asite ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$) hidrolize olduğunu ortaya koymuşlardır. Siyanürik asitin ise tamamen amonyak ve CO_2 'e dönüştüğünü görmüşlerdir. Gaz karışımında suyun bulunmamasının yan ürün oluşumunu güçlü bir şekilde desteklediği ifade edilmiştir [19].

Şahin ve ark. yaptıkları çalışmalarda polimerik kompozit membranlar sentezlemiş ve yapısal analizlerini FTIR cihazı kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Ana polimerin organik yapısal bağlarını ve katkı maddesinin inorganik yapısal bağlarını FTIR spektrumlarının sonucuna göre kompozit membran yapısına katıldığını göstermişlerdir [20,21].

Yaşerli ve ark. propanın oksidatif dehidrojenasyonu (PODH) ile propilen eldesi için MCF ("Mesocellular Silica Foams") destekli vanadyum (V), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) içeren katalizörleri doğrudan hidrotermal (V-Mo-NbMCF) ve emdirme (V-Mo-Nb@MCF) yöntemleri ile hazırlamışlardır. Bu katalizörlerin yüzey asitliklerini FTIR cihazı kullanarak piridin adsorpsiyonu ile belirlemişlerdir. Piridin adsorpsiyonu sonucu katalizörün hem Lewis hem de Bronsted asit sitelerini içerdiğini tespit etmişlerdir [22].

Alümina destekli Pt ve Cu katalizörleriyle NO_x indirgenmesinde oldukça başarılı sonuçlar alınmıştır [8,30]. Daha önce gerçekleştirdiğimiz bir çalışmada,

sol-jel metoduyla sentezlenen %1 Cu/ Al_2O_3 ve %2 Pt/ Al_2O_3 katalizörleri üzerinde ürenin bozunma/hidroliz bileşikleri tespit edilmiştir. Çalışma sonucunda katalizörler üzerinde bozunma/hidroliz bileşikleri olarak NH_3 , NH_4^+ , CO_2 , izosiyanat (CNO^-) tespit edilmiştir. Literatürde %1 Cu/ Al_2O_3 ve %2 Pt/ Al_2O_3 katalizörlerinin en yüksek NO_x dönüşümü sergilediği sıcaklıklarda, katalizör üzerinde ürenin bozunmasıyla elde edilen izosiyanat bileşiğinin en şiddetli pikini sergilediği görülmüştür. Ayrıca ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı NO_x 'in seçici katalitik indirgenme işlemi sırasında istenmeyen yan ürün olan melamin bileşiği %2 Pt/ Al_2O_3 katalizörü üzerinde %1 Cu/ Al_2O_3 katalizörüne oranla daha geniş sıcaklık aralığında tespit edilmiştir [23].

Yapılan araştırmalar sonucunda Ag/ Al_2O_3 katalizörlerinin NO_x SCR reaksiyonlarında yüksek aktivite gösterdiği belirtilmiştir. Ancak daha önce gerçekleştirilen çalışmalarda ürenin Ag/ Al_2O_3 katalizörleri yüzeyinde bozunması hakkında araştırmaya rastlanmamıştır. Katalizörler üzerinde ürenin bozunma ve hidroliz bileşiklerinin belirlenmesi, indirgenme reaksiyonlarında etkili olabilecek bileşikler belirlemek açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada, NO_x 'in seçici katalitik indirgeme reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerden olan Ag/ Al_2O_3 katalizörü sol-jel metoduyla kütlece %1 ve %2 oranlarında hazırlanmıştır. Bu katalizörler üzerinde, NO_x 'in seçici katalitik indirgeme işleminde indirgen madde olarak kullanılan ürenin bozunmasıyla oluşturduğu bileşikler FTIR cihazı kullanılarak belirlenmeye çalışılmıştır.

2. YÖNTEM (METHOD)

2.1. Katalizör Hazırlama (Catalyst Preparation)

%1 Ag/ Al_2O_3 ve %2 Ag/ Al_2O_3 katalizörleri sol-jel metodu kullanılarak sentezlenmiştir [23]. Alümina kaynağı olarak alüminyum izopropoksit (AIP) (% 98 saflıkta, Merck) ve gümüş kaynağı olarak gümüş nitrat (AgNO_3) (%99 saflıkta, Merck) kullanılmıştır.

Sentezlenen katalizörlerde kullanılan kimyasalların miktarları aşağıda oranlara göre belirlenmiştir:

- Su/AIP= 10 ml/1g
- HNO_3 /AIP=0.195 mol/1 mol
- 1,3 Bütandiol /AIP=4 mol/1 mol

Miktarı belirlenen deiyonize su 85°C'a kadar ısıtılır ve alüminyum izopropoksit (AIP) bu sıcaklıktaki suya ilave edilir. Çözelti 85°C'da 1 saat boyunca karıştırmaya bırakılır. Gerekli miktardaki Nitrik Asit (HNO_3) bu çözeltiye ilave edilir ve 1 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Daha sonra metal tuzu ve 1,3 Bütandiol çözeltiye ilave edilir. Çözelti 24 saat boyunca oda şartlarında dinlenmeye bırakılır. Jel oluşumu amacıyla çözelti buharlaştırılır. Jel

oluşturduğunda, çözelti zamanla viskoz bir hal alır ve katılaştır. Bu noktadan sonra jel 100°C'da bir gece boyunca kurutma işlemine tabii tutulur. Kurutulan jel 600 °C'da 24 saat boyunca kalsine edilir.

2.2. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörün kristal yapısının belirlenmesi için X-ışını Kırınım Deseni (XRD) (Riguka powder diffractometer D/MAX 2200) analizleri yapılmıştır. XRD analizleri, CuK α X-ışını kaynağı kullanılarak 2°/dakika tarama hızı ve 0,02 adım aralığında gerçekleştirilmiştir. Gözenek hacmi ve ortalama gözenek çapının belirlenmesi için azot adsorpsiyon-desorpsiyon analizleri (Quantachrome Autosorb-1) yapılmıştır. Analiz öncesi numune 150°C sıcaklıkta 3 saat boyunca degaz ünitesinde tutulmuştur. Yüzey alan değerlerinin belirlenmesi için %30 N₂+%70 He gaz karışımının kullanıldığı tek nokta BET (Brunauer, Emmett, and Teller) (Quantachrome Monosorb Sorptometre) analizleri yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin yapısındaki gümüş miktarlarının belirlenmesi için enerji dispersif X-ışını spektroskopisi (EDS) analizleri gerçekleştirilmiştir.

2.3. FTIR Çalışmaları (FTIR Experiments)

%1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde ürenin bozunması deneyleri Perkin-Elmer Instrument Spectrum One marka KBr pencerelemeye sahip katı hücresi bulunan FT-IR cihazı ile 400–4000 cm⁻¹ dalga boyları arasında gerçekleştirilmiştir. Bozunma ve hidroliz bileşikleri Spektrum User paket programıyla analiz edilmiştir. Deneylerde, bileşimi % 10 katalizör + %90 KBr olacak şekilde 0,1 gr katalizör kullanılmıştır. Şeffaf katalizör tabletleri, 2000 psi basınçta 0,8 cm çaplı olarak hazırlanmıştır. Bu tabletlerin üzerine 0,06 mg üre içeren 5 μ L üre çözeltisi hassas pipet yardımıyla damlatılmış ve FTIR cihazının katı hücresine yerleştirilmiştir. Hücre içi

sıcaklık, hücreye bağlı olan bir termocift sayesinde görüntülenmiştir. Analizler, 100–400°C sıcaklık ve 0–35 dakika zaman aralıklarında inert gaz olan helyum ortamında yapılmıştır. FTIR cihazının katı hücresinden geçirilen helyum gazının akış hızı 100 mL/dakika olacak şekilde ayarlanmıştır.

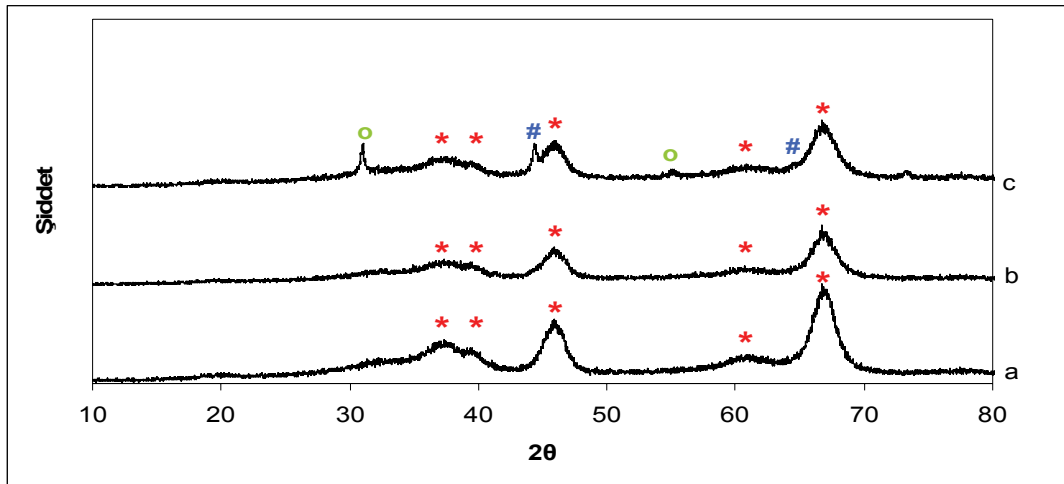
3.BULGULAR VE TARTIŞMA (FINDINGS AND DISCUSSION)

3.1.Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları (Characterization Results for the Catalysts)

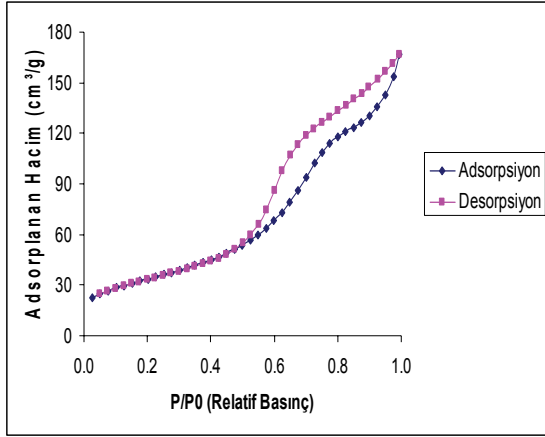
Sol-Jel metoduyla sentezlenmiş olan saf Al₂O₃, %1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin XRD spektrumları Şekil 1'de verilmiştir. Hazırlanan bütün katalizörler 37,4, 46, 60,8 ve 66,8° 2 θ açılarında alüminanın karakteristik piklerini verirken, sadece %2 Ag/Al₂O₃ katalizöründe Ag ve/veya oksitlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir [24]. % 1 Ag/Al₂O₃ katalizöründe Ag ve/veya oksitlerine ait piklerin görünmemesi, gümüş oksit partiküllerinin katalizör yüzeyine çok iyi dağılımı ve/veya cihazın ölçmeyeceği kadar küçük kristal boyutuna sahip olmasıyla açıklanabilir. Saf Al₂O₃ ile %1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerinin BET yüzey alanları sırasıyla 250, 241 ve 238 m²/g olarak belirlenmiştir. Katalizördeki Ag miktarının artması gözenekleri etkileyeceğinden katalizör yüzey alanını da düşürecektir.

Şekil 2.a ve Şekil 2.b'de gümüş katalizörlerine ait adsorpsiyon-desorpsiyon grafikleri verilmiştir. İzotermelerin BDDT'nin (Brauner, Deming, Deming ve Teller) ortaya koyduğu adsorpsiyon izotermelerinden Tip IV ile uyumlu olduğu görülmüştür [25]. Tip IV adsorpsiyon izotermi mezogözenekli malzemeleri ifade eden bir izotermidir.

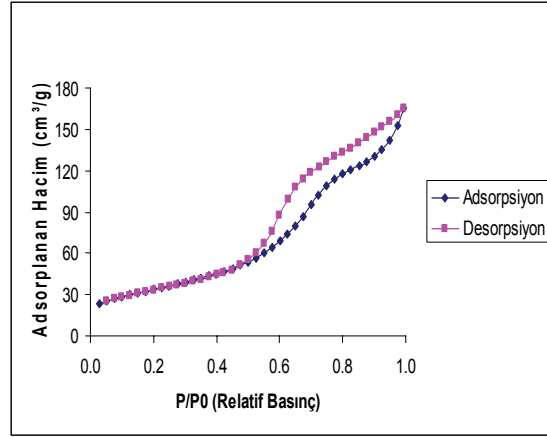
Bu tip izotermelerde ilk olarak gözenek yüzeyinde adsorbat tek tabakası oluşur ve bunu çoklu tabakaların



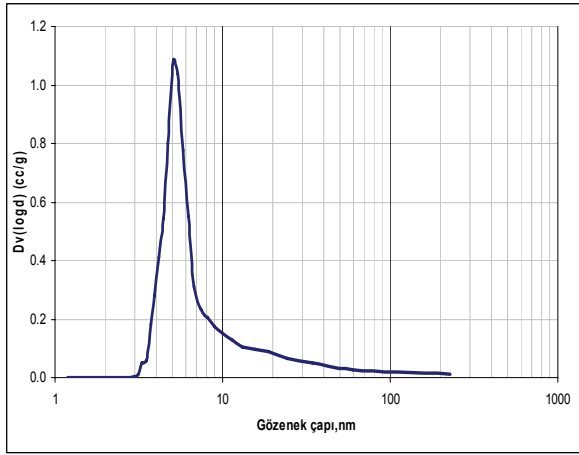
Şekil 1. X-ışını Kırınım Desenleri. a) Al₂O₃ b) 1% Ag/Al₂O₃ c) 2% Ag/Al₂O₃ (* : γ -Al₂O₃, # : Ag, o : AgO) (X-Ray Diffraction Patterns. a) Al₂O₃ b) 1% Ag/Al₂O₃ c) 2% Ag/Al₂O₃)



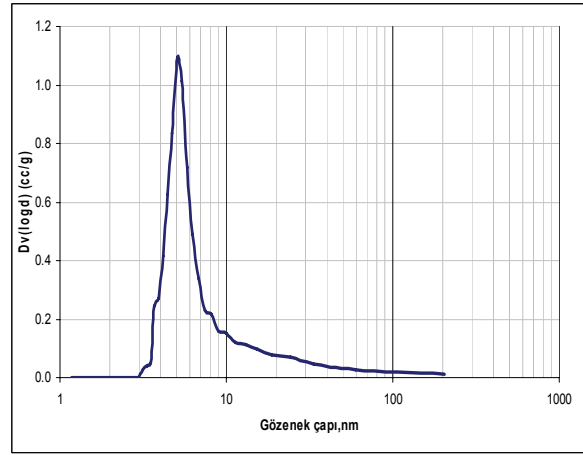
Şekil 2.a. %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (The adsorption-desorption isotherm of 1% Ag/Al₂O₃ catalyst)



Şekil 2.b. %2Ag/Al₂O₃ katalizörünün adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi (The adsorption-desorption isotherm of 2% Ag/Al₂O₃ catalyst)



Şekil 3.a. %1 Ag/Al₂O₃ katalizörünün gözenek çap dağılım grafiği (Pore size distribution graph of 1% Ag/Al₂O₃ catalyst)



Şekil 3.b. %2 Ag/Al₂O₃ katalizörünün gözenek çap dağılım grafiği (Pore size distribution graph of 2% Ag/Al₂O₃ catalyst)

oluşumu takip eder. $P/P_0=0,2$ noktası yaklaşık olarak tek tabakanın tamamlandığı nokta olarak ifade edilebilir. Her iki katalizöre ait azot adsorpsiyon-desorpsiyon eğrileri incelendiğinde katalizörlerin $P/P_0=0,55$ noktasında histeresis sergilemeye başladıkları gözlenmiştir. Literatür incelendiğinde histeresisin H3 tipi histerisise uyduğu görülmüştür. Bu da katalizörlerin dar aralıklı gözeneklere sahip olduğunu göstermektedir [26]. Şekil 3.a ve 3.b'de gümüş katalizörlerine ait gözenek çap dağılım grafikleri verilmiştir.

Azot adsorpsiyon-desorpsiyon grafiklerinden elde edilen sonucu destekler nitelikte, katalizörlerin

mezogözenekli malzeme sınıfına girdiği gözenek çap dağılım grafiklerinden de görülmüştür.

Tablo 1'de %1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörlerine ait bazı fiziksel özellikler verilmiştir. Sentezlenen katalizörlerin içerisindeki gümüş miktarı hakkında bilgi sahibi olmak amacıyla EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan EDS analizlerinden elde edilen sonuçlara göre kütlece % 1'lik sentezlenmek istenen %1 Ag/Al₂O₃ katalizörü kütlece % 0,996'lık, kütlece % 2'lik sentezlenmek istenen %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü ise kütlece % 1,70'lik olarak sentezlenmiştir. Değerler göz önüne alındığında sonuçların birbiriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür

Tablo 1. Sentezlenen katalizörlere ait bazı fiziksel değerler (Some physical data of synthesized catalysts)

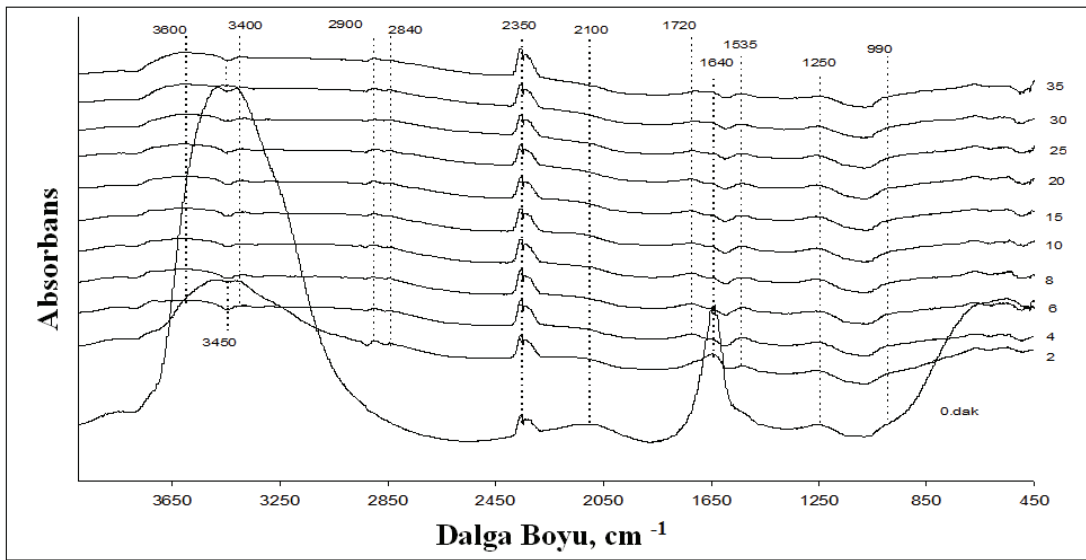
Katalizör	BET yüzey alanı, m ² /g	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ortalama Gözenek çapı, nm
%1 Ag/Al ₂ O ₃	241	0,276	5,07
%2 Ag/Al ₂ O ₃	238	0,274	5,06

3.2. Katalizörler üzerinde Ürenin Bozunmasının FTIR ile Analizi (Urea Decomposition Analysis over the Catalysts with FTIR)

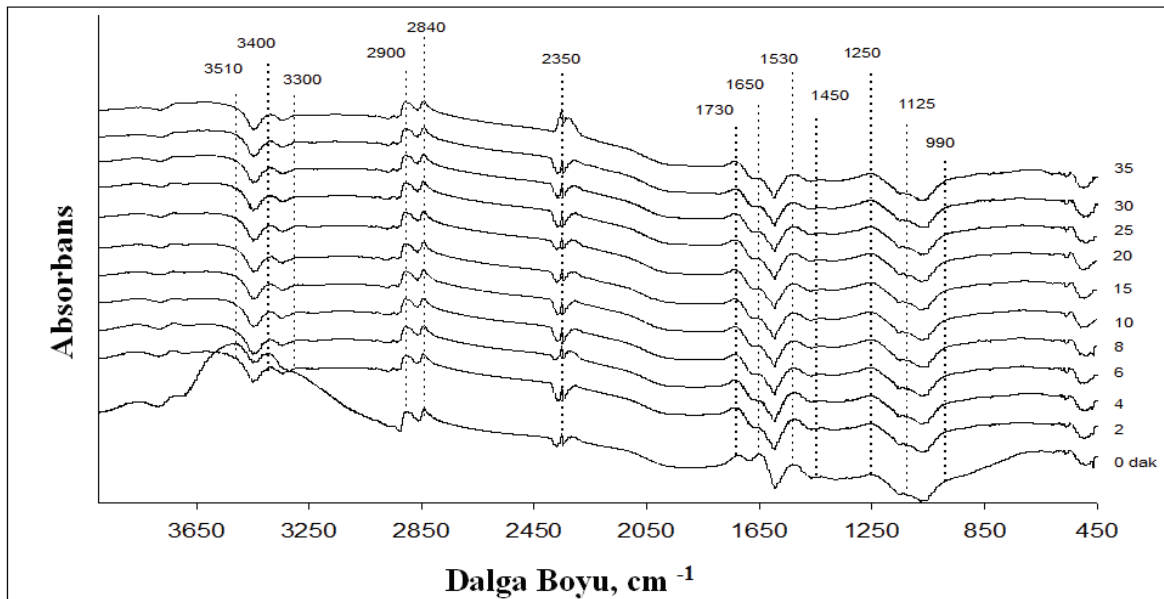
Şekil 4.a'da %1Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C sıcaklıktaki spektrumu gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta OH gerilme titreşim bandı 3400–3600 cm⁻¹ arasındaki dalga boylarında, C-H gerilme titreşim bandı çok hafif de olsa 2840–2900 cm⁻¹ dalga boyu aralığında tespit edilmiştir [27]. 1640–1720 cm⁻¹ dalga boyu aralığındaki pikin C=O gerilme titreşimine ait olduğu düşünülmektedir [28]. CO₂ gazına ait pik 2350 cm⁻¹ dalga boyunda çalışılan bütün zamanlarda gözlenmiştir. 2.dakikadan başlamak üzere 1535cm⁻¹ dalga boyunda görülen pikin melamin ve türevlerine ait bir pik olduğu düşünülmektedir. Başlangıç anında

2100 cm⁻¹ dalga boyunda güçlü bir şekilde gözlenen pikin de siyanit (-CN) pikine ait olduğu düşünülmektedir. Ürenin bozunma ve hidroliz bileşiği olan amonyağa (NH₃) ait pik 960–1250 cm⁻¹ dalga boyu aralığında gözlenmiştir. 2. dakikadan itibaren siyanat pikinin şiddetinin azalması ve melamin bileşiğine ait pikin gözlenmeye başlaması, bunun yanı sıra amonyak bileşiğine ait pikin çalışılan bütün sıcaklıklarda gözlenmesi ürenin bozunma ve hidroliz reaksiyonlarının yanı sıra (Reaksiyon 1–2) melamin oluşum reaksiyonunun da (Reaksiyon-6) meydana geldiğini düşündürmüştür.

Şekil 4.b'de %2 Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C sıcaklıktaki spektrumu gösterilmektedir. 3300–3500 cm⁻¹ dalga boyu aralığında NH gerilme titreşimine ait



Şekil 4.a. %1 Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C sıcaklıktaki FTIR spektrumları. (FTIR spectra of 1% Ag/Al₂O₃ catalyst at 100°C.)



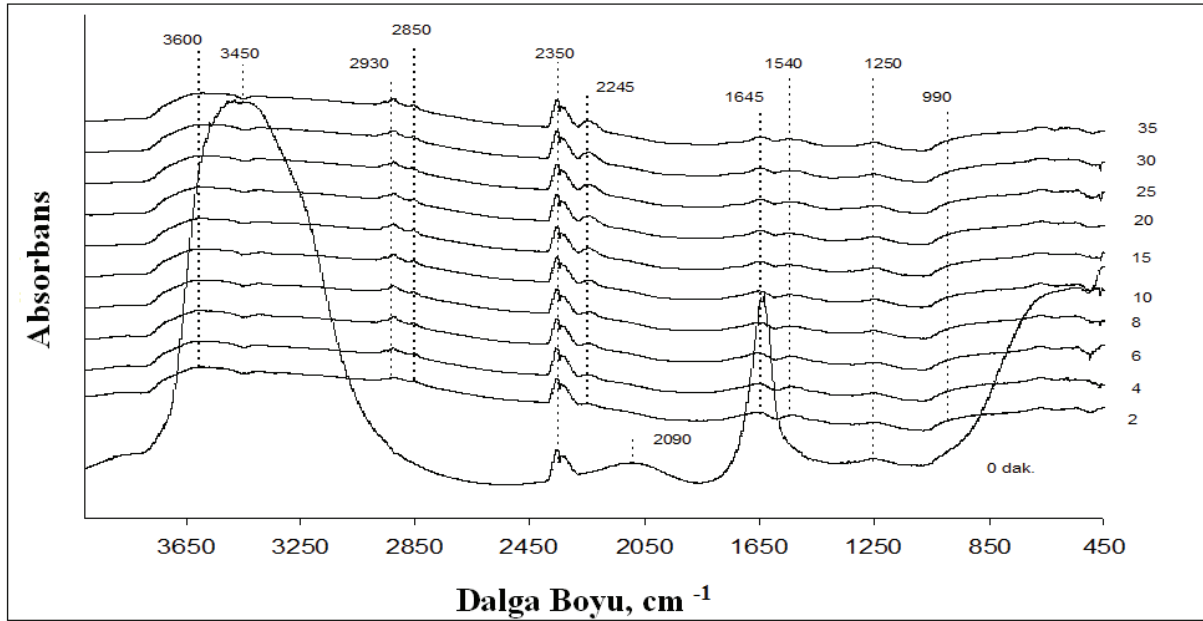
Şekil 4.b. %2 Ag/Al₂O₃ katalizörünün 100°C sıcaklıktaki FTIR spektrumları. (FTIR spectra of 2% Ag/Al₂O₃ catalyst at 100°C.)

olduğu düşünülen pikler gözlenirken, 2840–2900 cm^{-1} dalga boyu aralığında CH gerilme titreşim bandı, 1650-1730 cm^{-1} dalga boyu aralığında C=O gerilme titreşimi tespit edilmiştir. 1530 cm^{-1} dalga boyunda melamin ve türevlerine ait pik ile 1450 cm^{-1} dalga boyunda amonyuma (NH_4^+) ait pik görülmüştür. Yine 990–1250 cm^{-1} dalga boyları arasında NH_3 'e ait pikler tespit edilmiştir. %1 Ag/ Al_2O_3 katalizöründen farklı olarak amonyum (NH_4^+) bileşiği %2 Ag/ Al_2O_3 katalizörünün 100°C sıcaklıktaki spektrumunda şiddeti çok az da olsa gözlenmiştir.

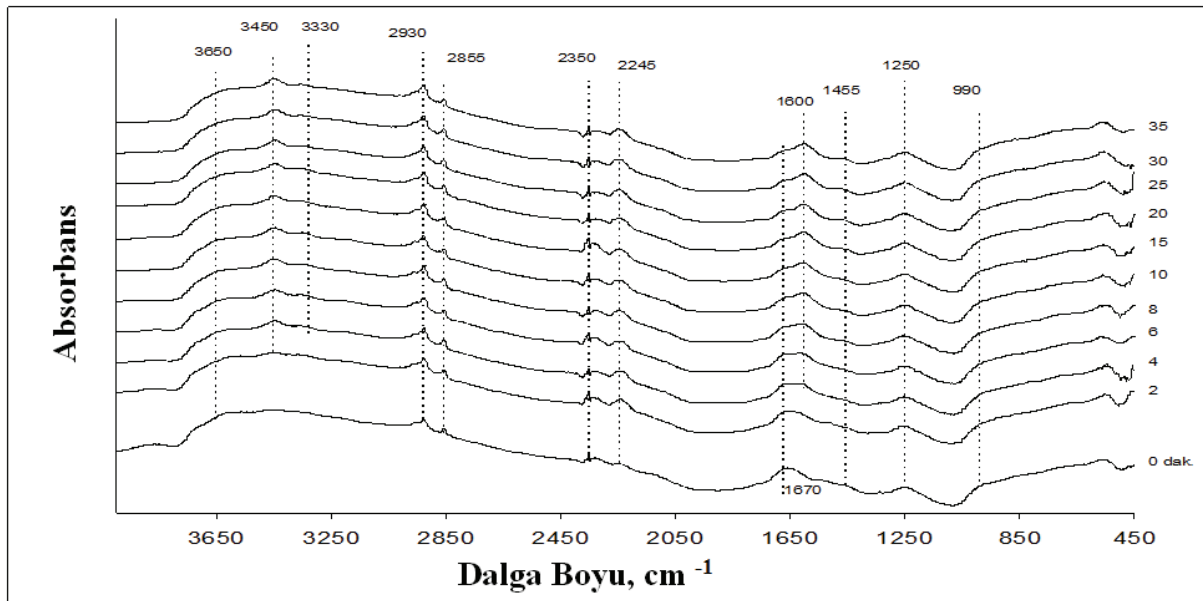
%1Ag/ Al_2O_3 katalizörünün 200°C sıcaklıktaki spektrumu Şekil 5.a'da görülmektedir. 100°C

sıcılıktakine benzer olarak bu sıcaklıkta da OH gerilme titreşim bandı, C-H gerilme titreşim bandı, C=O gerilme titreşimi, CO_2 , melamin, amonyak (NH_3) pikleri gözlendi. Bu sıcaklıkta ürenin bozunma bileşiklerinden olan izosiyanat ($-\text{CNO}$) 2245 cm^{-1} dalga boyunda gözlenmeye başlanmış ve bu katalizörde en şiddetli pikini bu sıcaklıkta vermiştir. 200°C'da bütün zamanlarda görülen izosiyanat bileşiğine ait pikin şiddeti 300°C (şekil verilmemiştir) sıcaklıkta zamanla azalmış ve 10.dakikadan itibaren tamamen kaybolmuştur.

Şekil 5.b'de %2 Ag/ Al_2O_3 katalizörünün 250°C sıcaklıktaki spektrumu gösterilmektedir. Bu katalizör



Şekil 5.a. %1 Ag/ Al_2O_3 katalizörünün 200°C sıcaklıktaki FTIR Spektrumları (FTIR spectra of 1% Ag/ Al_2O_3 catalyst at 200°C)



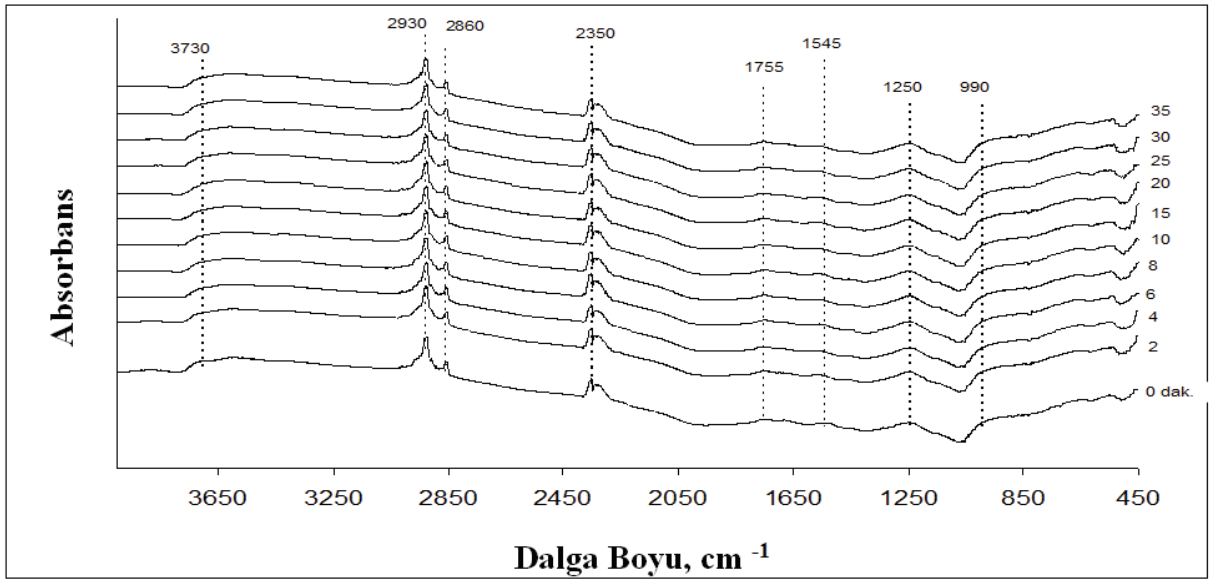
Şekil 5.b. %2 Ag/ Al_2O_3 katalizörünün 250°C sıcaklıktaki FTIR Spektrumları (FTIR spectra of 2% Ag/ Al_2O_3 catalyst at 250°C)

üzerindeki en şiddetli izosiyanat piki bu sıcaklıkta 2245 cm^{-1} dalga boyunda tespit edilirken, 150 ve 200°C sıcaklıkta (şekiller verilmemiştir) görülmeyen amonyum piki de bu sıcaklıkta tekrardan hafif şiddette gözlenmeye başlanmıştır. Diğer sıcaklıklardan farklı olarak 1600 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pikin adsorplanmış ürenin NH_2 eğilme gerilimine ait olduğu düşünülmektedir [29].

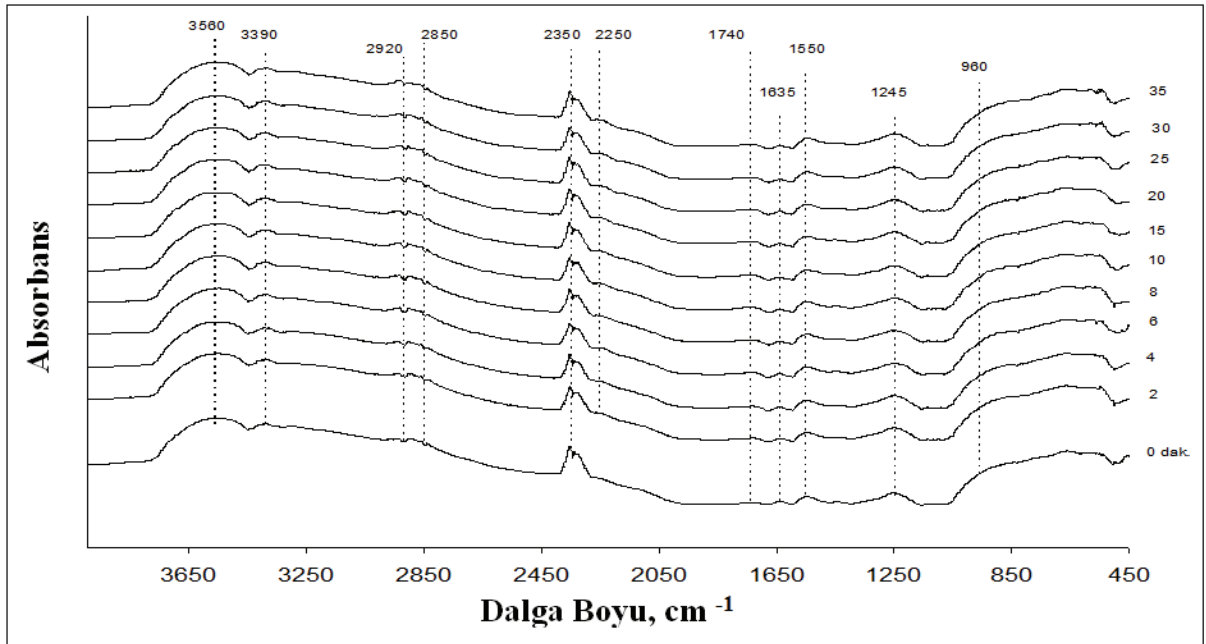
Şekil 6.a'da $1\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 400°C sıcaklıktaki spektrumu görülmektedir. 3730 cm^{-1} dalga boyunda gözlenen pik OH gerilme titreşim bandıdır. CH gerilme titreşim bandı en kuvvetli pikini bu sıcaklıkta sergilerken, melamin piki şiddeti az da olsa gözlenmiştir.

$2\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 400°C sıcaklıktaki spektrumu şekil 6.b'de verilmektedir. Diğer sıcaklıklara benzer olarak OH gerilme titreşim bandı, C-H gerilme titreşim bandı, C=O gerilme titreşimi, CO_2 , melamin, amonyak (NH_3) pikleri gözlenirken düşük şiddette de olsa izosiyanat piki de tespit edilmiştir.

$1\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörü üzerinde ürenin bozunma ve hidroliz bileşiği olan ve NO_x indirgenmesinde etkin rol alan NH_3 çalışılan bütün sıcaklık ve zamanlarda tespit edilmiştir. Diğer bir bozunma bileşiği olan izosiyanat ise en çok 200°C sıcaklıkta olmakla birlikte 250 ve 300°C sıcaklıklarda da az da olsa gözlenmiştir. Bunun yanı sıra NO_x indirgenmesinde istenmeyen bir



Şekil 6.a. $1\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 400°C sıcaklıktaki FTIR Spektrumları (FTIR spectra of $1\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 400°C)



Şekil 6.b. $2\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün 400°C 'daki FTIR Spektrumları (FTIR spectra of $2\% \text{ Ag/Al}_2\text{O}_3$ catalyst at 400°C)

yan ürün olan melamin ve türevlerine ait bileşikler bu katalizör üzerinde sadece 350°C sıcaklıkta tespit edilmemiştir.

%2 Ag/Al₂O₃ katalizöründe çalışılan sıcaklık ve zaman aralığında amonyak bileşiği gözlenirken, diğer önemli bir bozunma bileşiği olan izosiyanat bileşiği ise 250°C'da en şiddetli pikini vermiştir. İzosiyanata ait olan pik sadece 100°C sıcaklıkta görülmemiştir. NO_x indirgenmesinde istenmeyen bir ürün olan melamin ve türevlerine ait pikler 100, 300, 350 ve 400°C sıcaklıklarda görülmüştür.

Şeker ve ark. ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı durumda %1Cu/Al₂O₃ ve %2Pt/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde NO_x indirgenmesini incelemişlerdir [8,30]. Aynı yöntemle sentezlenen %1 Cu/Al₂O₃ ve %2 Pt/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde ürenin bozunma ve hidroliz bileşiklerini incelediğimiz önceki çalışmamızda, en yüksek NO_x dönüşüm elde edilen sıcaklıklarda, bozunma ve hidroliz bileşikleri olan izosiyanat ve amonyak bileşiklerinin tespit edildiği görülmüştür [23]. Bunun yanı sıra, izosiyanik asitin bozunmasıyla oluşan ve SCR reaksiyonlarında istenmeyen bir yan ürün olan melamin bileşiğinin bu sıcaklıklarda tespit edilmediği de ifade edilmiştir [23]. Shimizu ve ark. farklı gümüş oranlarında sentezledikleri Ag/Al₂O₃ katalizörleri üzerinde ürenin indirgen madde olarak kullanıldığı durumlarda NO_x dönüşümünü incelemişlerdir. Çalışmalarında, en iyi dönüşümü % 2 Ag/Al₂O₃ katalizöründe 250°C sıcaklıkta elde etmişlerdir[12]. Gerçekleştirdiğimiz bu çalışmada, %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde 250°C sıcaklıkta, bozunma bileşiği olan izosiyanat bileşiği en şiddetli pikini vermekle birlikte, istenmeyen bir yan ürün olan melamin bileşiğinin oluşmadığı tespit edilmiştir. Bu sonuçtan yola çıkarak, her iki katalizör üzerinde çalışılan bütün sıcaklık ve zamanlarda gözlenen amonyak bileşiğinin yanı sıra, izosiyanat ve melamin bileşiklerinin NO_x'in seçici katalitik indirgeme reaksiyonlarında etkin olduğu düşünülmektedir.

4.SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen önemli sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

- Hazırlanan bütün katalizörler alüminanın karakteristik piklerini verirken, sadece %2Ag/Al₂O₃ katalizöründe Ag ve/veya oksitlerine ait karakteristik pikler gözlenmiştir. %1Ag/Al₂O₃ katalizöründe gümüş ve/veya oksitlerine ait karakteristik piklerin gözlenmemesi gümüş partiküllerinin katalizör yüzeyindeki iyi dağılımı ve/veya çok küçük kristal boyutuna sahip olmasıyla açıklanabilir.
- %1 Ag/Al₂O₃ ve %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde ürenin bozunma ve hidroliz bileşikleri olarak NH₃, NH₄⁺, -CNO, melamin ve CO₂'nin yanı sıra OH, CH ve NH gerilme titreşim bantları ile C=O çift bağ gerilimi tespit edilmiştir.

- Sentezlenen her iki katalizörde de çalışılan bütün sıcaklık ve zamanlarda ürenin bozunma ve hidroliz bileşiği olan amonyağa ait pik gözlenmiştir.
- Önemli bir bozunma bileşiği olan izosiyanat (-CNO) %1 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde en şiddetli pikini 200°C'da, %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde ise 250°C'da vermiştir.
- Amonyum bileşiği (NH₄⁺) sadece %2 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde bozunma bileşiği olarak tespit edilmiştir.
- NO_x indirgeme reaksiyonlarında aktif rol oynayan izosiyanik asitin bozunmasıyla oluşan ve bu sebepten dolayı istenmeyen bir yan ürün olan melamin ve türevleri çalışılan her iki katalizör de gözlenmiştir. %1 Ag/Al₂O₃ katalizörü üzerinde sadece 350°C sıcaklıkta gözlenmemiştir.

TEŞEKKÜR (Acknowledgment)

Bu çalışma, 06–2007/53 ve 06–2012/44 kodlu Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Miyadera, T., "Alumina-Supported Silver Catalysts for the Selective Reduction of Nitric Oxide with Propene and Oxygen-Containing Organic Compounds", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 2, No 2-3, 199-205, (1993).
2. Bethke, K.A., and Kung, H. H."Supported Ag Catalysts for the Lean Reduction of NO with C₃H₆", **Journal of Catalysis**, Cilt 72, 93-102, 1997.
3. Ueda, A., Oshima, T., and Haruta, M., "Reduction of Nitrogen Monoxide with Propene in the Presence of Oxygen and Moisture over Gold Supported on Metal Oxides", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt12, No 2-3, 81-93, 1997.
4. Kramlich, J.C and Linak, W.P. "Nitrous Oxide Behavior in the Atmosphere, and in Combustion and Industrial Systems", **Progress in Energy and Combustion Science**, Cilt 20, No 2, 149–202, 1994.
5. Van Kooten, W.E.J, Krijnsen, H.C, Van Den Bleek, C.M, Calis, H.P.A, "Deactivation of Zeolite Catalysts Used for NO_x Removal", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 25, No 2–3, 125–135, 2000.
6. Long, R.Q., Yang, R.T, "Characterization of Fe-ZSM5 Catalyst for Selective Catalytic Reduction Nitric Oxide by Ammonia", **Journal of Catalysis**, Cilt 194, 80-90, 2000.
7. Richter, M., Trunschke, A., Bentrup, U., Brzezinka, K., Schreier, E., Schneider M., Pohl, M., Fricke, R. "Selective Catalytic Reduction of NO by Ammonia over Egg-shell MnO_x/NaY Composite Catalysts", **Journal of Catalysis**, Cilt 206, 98-113, 2002.

8. Seker, E. , Yasyerli, N. , Gulari, E. , Lambert, C. , Hammerle, R.H , “NO Reduction by Urea under Lean Conditions over Single Sol-Gel Cu/Alumina Catalyst” , **Journal of Catalysis**, Cilt 208, 15–20, 2002.
9. He, H., Li, Y., Zhang, X., Yu, Y., Zhang, C., “Precipitable Silver Compound Catalysts for Selective Catalytic Reduction of NO_x by Ethanol”, **Applied Catalysis A: General**, Cilt 375, 258-264,2010.
10. Dong, H., Shuai, S., Li, R., Wang, J., Shi, X., He, H., “Study of NO_x Selective Catalytic Reduction by Ethanol over Ag/Al₂O₃ Catalyst on a HD Diesel Engine”, **Chemical Engineering Journal**, Cilt 135, 195-201,2008.
11. Breen, J.P., Burch, R., Hill, C.J., “ NO_x Storage During H₂ Assisted Selective Catalytic Reduction of NO_x Reaction over a Ag/Al₂O₃ Catalyst”, **Catalysis Today**, Cilt 145, 34-37, 2009.
12. Shimizu, K., Satsuma, A., “Hydrogen Assisted Urea-SCR and NH₃-SCR with Silver-Alumina as Highly Active and SO₂- Tolerant De-NO_x Catalysis”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt77, 202-205, 2007.
13. Richter, M., Bentrup, U., Eckelt, R., Schneider M. , Pohl, M.M. , Fricke, R., “ The Effect of Hydrogen on the Selective Catalytic Reduction of NO in Excess Oxygen over Ag/Al₂O₃”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 51, 261-274, 2004.
14. Seker, E., Cavataio, J., Gulari, E., Lorpongpaiboon, P., Osuwan, S., “Nitric Oxide Reduction by Propene over Silver/Alumina and Silver-Gold/Alumina Catalysts: Effect of Preparation Methods”, **Applied Catalysis A: General**, Cilt 183, 121-134, 1999.
15. Zhang, C., He, H., Shuai, S., Wang, J., “Catalytic Performance of Ag/Al₂O₃-C₂H₅OH-Cu/Al₂O₃ System for the Removal of NO_x from Diesel Engine Exhaust”, **Environmental Pollution**, Cilt 147, 415-421, 2007.
16. Liu, Z., Li, J., Hao, J., “Selective Catalytic Reduction of NO_x with Propene over SnO₂/Al₂O₃ Catalyst”, **Chemical Engineering Journal**, Cilt 165, No 1, 420-425, 2010.
17. Eichelbaum, M., Farrauto, R. J., Castaldi, M.J.,” The Impact of Urea on the Performance of Metal Exchanged Zeolite for the Selective Catalytic Reduction of NO_x Part I. Pyrolysis and Hydrolysis of Urea over Zeolite Catalysts”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 97, No 1, 90-97, 2010.
18. Lundström, A., Snelling, T., Morsing, P., Gabrielson, P., Senar, E., Olsson, L., “Urea Decomposition and HNCO Hydrolysis Studied over Titanium Oxide, Fe-Beta and γ -Alumina”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 106, 273-279, 2011.
19. Bernhard, A.M., Peitz, D., Elsener, M., Wokaun, A., Kröcher, O., “Hydrolysis and Thermolysis of Urea and Its Decomposition Byproducts Biuret, Cyanuric Acid and Melamine over Anatase TiO₂”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 115-116, 129-137, 2012.
20. Şahin, A., Aktan, H., Balbaşı, M., Ar, İ., “Synthesis and Characterization of Phosphonated Poly(Vinyl Alcohol) Based Membrane with Silica Support” , **J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.**, Cilt 25, No 4, 693-699, 2010.
21. Şahin, A., Balbaşı, M., Ar, İ., “Synthesis and Characterization of Sulphonated Polystyrene/Polyvinyl Alcohol Composite Membrane with Boric Acid and Boron Phosphate Support” , **J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.**, Cilt 24, No 1, 137-144, 2009.
22. Yaşyerli, S., Aktaş, Ö., “MCF Supported V-Mo-Nb Catalysts Prepared by Direct Hydrothermal Synthesis and Impregnation Methods for Oxidative Dehydrogenation of Propane”, **J. Fac. Eng. Archit. Gazi Univ.**, Cilt 27, No 1, 49-58, 2012.
23. Yasyerli, N., Tasdemir, M., “ FTIR Studies of Urea Decomposition over Pt-Alumina and Cu-Alumina Catalysts”, **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, Cilt 8, No 1, A162, 2010.
24. Park, P.W., Boyer, C.L, “Effect of SO₂ on the Activity of Ag/ γ -Al₂O₃ Catalysts for NO_x Reduction in Lean Conditions”, **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 59, No 1-2, 27-34, 2005.
25. Lowell, S., Shield, J. “Powder Surface Area and Porosity”, Chapman and Hall, New York, A.B.D, 1984.
26. Sing, K.S.W, Haul, R.A.W, Pierotti, R.A., Siemieniowska, T., “Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity”, **Pure & App. Chem.**, Cilt 57, No 4, 603-619, 1985.
27. Chen, L.F., Gonzalez, G., Wang, J.A, Norena, L.E., Toledo, A., Castillo, S., Pineda, M.M., “Surfactant Control Synthesis of Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ Catalyst for NO Reduction by CO with Excess Oxygen”, **Applied Surface Science**, Cilt 243, 319-328, 2005.
28. Li, Q., Zhao, N., Wei, W., Sun, Y., “Catalytic Performance of Metal Oxide for the Synthesis of Propylene Carbonate from Urea and 1,2 Propanediol”, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Cilt 270, No 1-2, 44-49, 2007.
29. Li, G., Jones, C.A, Grassian, V.H, Larsen, S.C., “Selective Catalytic Reduction of NO₂ with Urea in Nanocrystalline NaY Zeolite”, **Journal of Catalysis**, Cilt 234, No 2, 401-413, 2005
30. Seker, E. , Yasyerli, N. , Gulari, E. , Lambert, C. , Hammerle, R.H , “NO_x Reduction by Urea under Lean Conditions over Single Sol-Gel Pt/Alumina Catalyst” , **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 37, No 1, 27–35, 2002.