

H₂S'ÜN ELEMENTEL KÜKÜRDE SEÇİCİ OKSİDASYONUNDA Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe KATALİZÖRLERİ

*H. Mehmet TAŞDEMİR**

Alınma:28.11.2017; düzeltme:27.03.2018; kabul:08.06.2018

Öz: Bu çalışmada kompleksleştirme yöntemiyle eşmolar oranda Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörleri sentezlenmiş ve H₂S'ün seçici oksidasyon reaksiyonuyla elementel kükürt eldesindeki aktiviteleri incelenmiştir. Katalizörlerin yapısal özellikleri N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon, XRD, TPR, SEM-EDS analizleri ile belirlenmiştir. Gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre sentezlenen katalizörlerin mezogözenekli yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ti-V-Cr katalizörünün kristal yapısı TiO₂'in rutile fazı ve Cr₂O₃ bileşiklerinden oluşurken, Ti-V-Fe katalizörü kompleks bir kristal yapı sergilemiştir. Bu katalizörün yapısında Fe₂TiO₅, V₂O₅, FeV₂O₄, rutile TiO₂ ve Fe₂O₃ bileşikleri görülmüştür. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde farklı sıcaklık (200°C, 250°C, 300°C) ve stokiometrik gaz (O₂/H₂S:0,5) bileşiminde incelenmiştir. Sentezlenen her iki katalizörle de 250°C reaksiyon sıcaklığında % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artış ve azalış katalizör yapısındaki kükürt birikiminin artmasından dolayı H₂S dönüşümünde azalmaya sebep olmuştur. Bunun yanı sıra çalışılan tüm şartlarda her iki katalizörle de oldukça yüksek (≥% 97) elementel kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Özellikle 200°C sıcaklıkta, yapısında kompleks bileşikler içeren Ti-V-Fe katalizörü ile (% 73 H₂S dönüşümü) Ti-V-Cr katalizörüne kıyasla (% 51 H₂S dönüşümü) daha yüksek dönüşüm elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Katalizör, H₂S, Seçici oksidasyon, Elementel kükürt

Ti-V-Cr and Ti-V-Fe Catalysts for H₂S Selective Oxidation to Elemental Sulfur

Abstract: In this study, Ti-V-Fe and Ti-V-Cr catalysts were synthesized by complexation method and their activities were investigated for H₂S selective oxidation reaction to elemental sulfur. Structural properties of the catalysts were determined by N₂ adsorption-desorption, XRD, TPR, SEM-EDS analyzes. According to the analysis results, it has been found that the synthesized catalysts have a mesoporous structure. Ti-V-Fe catalyst exhibits a complex crystal structure, while the crystal structure of the Ti-V-Cr catalyst is comprised of the rutile phase of TiO₂ and Cr₂O₃ compounds. In this catalyst structure, Fe₂TiO₅, V₂O₅, FeV₂O₄, rutile TiO₂ and Fe₂O₃ compounds were observed. The catalytic activities of the catalysts were investigated in a packed column reactor system at different temperatures (200°C, 250°C, 300°C) and stoichiometric gas composition (O₂/H₂S:0.5). 100% H₂S conversion was obtained at 250°C reaction temperature with both catalysts synthesized. The increase and decrease in the reaction temperature led to a decrease in the conversion of H₂S obtained with the catalysts due to the increase in sulfur deposition in the catalyst structure. In addition, under all conditions studied, elemental sulfur selectivity was high (≥ 97%) with both catalysts. Especially at 200°C, a higher conversion was obtained with Ti-V-Fe (73% H₂S conversion) catalyst which has complex compounds in the structure compared to Ti-V-Cr catalyst (51% H₂S conversion).

Keywords: Catalyst, H₂S, Selective oxidation, Elemental sulfur

*Gazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Ankara, Türkiye
İletişim Yazarı: H. Mehmet TAŞDEMİR (mtasdemir@gazi.edu.tr)

1. GİRİŞ

H₂S, petrol ve doğalgaz tesislerinde fosil yakıtların işlenmesi sırasında ortaya çıkan oldukça zehirli bir hava kirleticidir. İnsan sağlığına ve çevreye ciddi zararlar verebilen H₂S gazının giderilmesi için adsorpsiyon ve sulu çözeltilerle absorpsiyon gibi işlemler uygulanmıştır. Bu yöntemlerin maliyetli ve veriminin düşük olması H₂S giderimi için farklı yöntemlerin araştırılması zorunluluğunu ortaya çıkarmıştır.

Claus Prosesi, endüstriyel olarak H₂S gideriminde kullanılan en yaygın prosestir. Bu proseste H₂S gazı termal ve katalitik olmak üzere iki basamakta faydalı bir son ürün olan elementel kükürde dönüştürülmektedir. Termal basamakta, H₂S'ün bir kısmı yüksek sıcaklıkta (yaklaşık 1000°C) oksijenle yakılarak SO₂'ye dönüştürülür ($H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$; (R1)). Katalitik basamakta ise geriye kalan H₂S ve SO₂ gazları katalitik bir reaktörde 200-350°C sıcaklıklarda reaksiyona girerek elementel kükürt ve suyu oluşturur ($H_2S + SO_2 \leftrightarrow 1/nS_n + H_2O$; (R2)).

Claus prosesinin katalitik reaksiyon basamağında denge sınırlaması bulunmaktadır. Proseste katalitik reaktörlerdeki çalışma sıcaklık aralığında (200-350°C) sisteme gönderilen H₂S gazının termodinamik olarak maksimum % 96-97'si giderilebilmektedir. Geriye kalan yaklaşık % 3-4 H₂S dönüştürülemez (Kirk-Othmer, 1992). Zamanla zehirli gazların emisyonuna getirilen sınırlamalarla birlikte bu proseste dönüşmeden kalan H₂S'ün giderilmesi gerekliliği ortaya çıkmıştır. Geliştirilen SuperClaus prosesi ile % 99 H₂S dönüşümüne ulaşılabilmektedir (Kohl ve Nielsen, 1997). Bu proseste, Claus prosesinden dönüşmeden gelen % 3-4 H₂S, oksidasyon reaktöründe seçici katalitik oksidasyon reaksiyonuyla elementel kükürde dönüştürülebilmektedir ($H_2S + 1/2O_2 \rightarrow 1/nS_n + H_2O$; (R3)).

Seçici katalitik oksidasyon reaksiyonunun yüksek verimde gerçekleşmesi için en önemli basamak katalizör geliştirilmesidir.

Çünkü bu reaksiyonla birlikte oluşan kükürdün ($1/n S_n + O_2 \rightarrow SO_2$; (R4)) ve/veya H₂S'ün yanmasıyla ($H_2S + 3/2O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$; (R5)) birlikte bir diğer zehirli gaz SO₂ oluşabilmektedir.

Literatürde seçici oksidasyon reaksiyonu için birçok katalizör incelenmiştir. Titanyum esaslı katalizörler H₂S'ün giderilmesi için endüstriyel boyutta kullanılmaktadır. Geliştirilen proseslerden birisi olan Mobil Direct Oxidation Process'te (MODOP) titanyum esaslı katalizörler kullanılmaktadır. Bu katalizörlerin, seçici oksidasyon reaksiyonunda katalitik aktivite kaybının en önemli sebebi olarak gösterilen kükürt birikimine karşı yüksek dirence sahip oldukları belirtilmektedir (Tasdemir ve diğ., 2015). Besleme akımında su buharı bulunduğu durumda çok hızlı deaktivasyona uğramaları bu katalizörlerin en önemli dezavantajı olarak ortaya konmaktadır (Chun ve diğ., 1998). Yapılan çalışmalarda titanyum hem katalizör aktif metali hem de destek maddesi olarak kullanılmış ve yüksek aktivite sergilemiştir. Tasdemir ve ark. gerçekleştirdikleri bir çalışmada Ti esaslı eşmolar Ti-Fe, Ti-Cr ve Ti-Zr katalizörlerini kompleksleştirme yöntemiyle hazırlamışlar ve seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerini farklı sıcaklık (200-300 °C) ve besleme bileşiminde (O₂/H₂S: 0-2) incelemişlerdir. Yapısında Fe₂TiO₅ kompleks bileşiğini içeren eşmolar Ti-Fe katalizörünün yüksek katalitik aktivite sergilediğini belirtmişlerdir (Tasdemir ve diğ., 2015). TiO₂ ve SiO₂'in katalizör desteği olarak kullanıldığı bir çalışmada, sentezlenen V/TiO₂ ve V/SiO₂ katalizörlerinin katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Çalışma sonucunda V/TiO₂ katalizörünün seçici oksidasyon reaksiyonunda daha aktif olduğu belirtilmiştir (Park ve diğ., 2002). Vanadyum esaslı katalizörler H₂S'ün elementel kükürde seçici oksidasyonunda en çok kullanılan katalizörler olmuşlardır (Palma ve Barba, 2014; Shin ve diğ., 2000; Yasyerli ve diğ., 2006). Yaşyerli ve ark. (2006) vanadyumun değerliğinin seçici oksidasyon reaksiyonu için oldukça önemli olduğunu belirtmişlerdir. Yaptıkları çalışmada, katalizör yapısında bulunan V⁺⁴ değerliğinin elementel kükürde yüksek seçici olduğunu göstermişlerdir. Vanadyumun farklı metallerle birlikte kullanıldığı bir başka çalışmada ise (ZrV₂O₇, MnVO_x, CeVO_x, FeVO_x, CrVO_x, TiVO_x)

su buharı varlığında ve 230 °C sıcaklıkta katalizörlerin seçici oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri incelenmiştir. Gerçekleştirilen katalitik aktivite testleri sonucu aktivitesini kaybetmeyen tek katalizörün $TiVO_x$ olduğu belirtilmiştir (Shin ve diğ., 2000). Demir oksit katalizörü, bu reaksiyon için kullanılan en eski ve ucuz katalizör olarak öne çıkmıştır. Ancak aktivite gösterebilmesi için besleme gaz akımında stokiyometrik orandan ($O_2/H_2S:0,5$) daha fazla oksijene ihtiyaç duymaktadır. Bu da katalizörün elementel kükürt seçiciliğini azaltmaktadır. Katalizörün bu özelliğini geliştirmek için farklı elementler ile birlikte kullanılmışlardır (Eslek ve Yasyerli, 2009; Li ve diğ., 1997; Jung ve diğ., 2003; Keller ve diğ., 2001). Yapılan bir çalışmada demir oksit yapısına seryum ilave edilmiş ve katalizörün katalitik aktivitesi incelenmiştir. Çalışma sonunda katalizör yapısına ilave edilen seryumun katalitik aktiviteyi önemli ölçüde geliştirdiği, 250°C sıcaklık ve stokiyometrik oranda ($O_2/H_2S:0,5$) oksijen ve H_2S içeren besleme gazı bileşiminde eşmolar Fe2-Ce2 katalizörü ile %100 H_2S dönüşümü ve oldukça yüksek (%99) kükürt seçiciliği elde edildiği belirtilmiştir (Eslek ve Yasyerli, 2009). Literatürde ikili metal oksitlerin yanı sıra üçlü metal oksitleri içeren katalizörlerle de ilgili çalışmalar bulunmaktadır (Yasyerli ve diğ., 2004; Li ve diğ., 2001; 2006; 2011). Li ve ark. gerçekleştirdikleri bir çalışmada V-Sb ikili metal oksit katalizörünün katalitik aktivitesini geliştirmek için yapıya üçüncü bir element olarak samaryum (Sm), itriyum (Y) ve lantan (La) ilave ederek H_2S 'ün seçici oksidasyonunda incelemişlerdir. Çalışma sonucunda Sm-V-Sb katalizörünün en aktif katalizör olduğu, sentezlenen bütün üçlü metal oksit katalizörlerinin % 100 elementel kükürt seçiciliği sergilediğini belirtmişlerdir (Li ve diğ., 2011).

Bu çalışmada eşmolar oranda Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr üçlü metal oksit katalizörleri kompleksleştirme yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizörlerin H_2S 'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktiviteleri farklı sıcaklık (200-300 °C) ve stokiyometrik besleme gazı bileşiminde ($O_2/H_2S: 0,5$) dolgulu kolon rektör sisteminde incelenmiştir.

2. DENEYSEL YÖNTEM

2.1. Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr Katalizörlerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada, eşmolar oranda hazırlanan Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörleri geliştirilmiş kompleksleştirme yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. (Taşdemir ve diğ., 2017; Marcilly ve diğ., 1970). Katalizör sentezinde, titanyum izopropoksit ($C_{12}H_{28}O_4Ti$, %98, Merck), demir nitrat nanohidrat ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$, %99, Merck), amonyum monovanadat (NH_4VO_3 , %99, Merck) ve krom (III) nitrat nanohidrat ($Cr(NO_3)_3.9H_2O$), %98, Merck) metal tuzları, sitrik asit monohidrat ($C_6H_8O_7.H_2O$, 99,5%, Merck) kompleksleştirici ajan olarak kullanılmıştır. Yöntemin ilk basamağında 0,02 mol titanyum tuzu, 0,02 mol vanadyum tuzu ve 0,02 mol demir veya krom tuzu alınarak 60 mL çözücü içerisinde çözülür ve 1 M'lık çözelti elde edilir. Diğer yandan, aynı hacimde çözücü kullanılarak 1 M'lık sitrik asit çözeltisi de hazırlanır ve bu iki çözelti bir beherde karıştırılır. Çözelti viskoz bir hal alıncaya kadar 65°C sıcaklıkta yaklaşık 3 saat boyunca karıştırılmaya devam edilir. Elde edilen viskoz çözelti saat camlarına konur ve katı köpük oluşuncaya kadar 65°C sıcaklıktaki etüvde tutulur. Kurutulan katı formdaki köpük 550°C sıcaklıkta 8 saat süreyle kalsine edilir.

Sentezi gerçekleştirilen katalizörlerin fiziksel ve yapısal özelliklerinin belirlenmesi için karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerinin N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon (Quantachrome Autosorb-1), X-Işını Kırınım Deseni (XRD, Riguka D/MAX 2200, Cu $K\alpha$ radyasyonu; $\lambda:1,5406 \text{ \AA}$), taramalı elektron mikroskopisi ve enerji dispersif X-ışını (EDS, QUANTA 400F Field Emission SEM) ve sıcaklık programlı indirgeme (TPR, Quantachrome Chembet 3000) analizleri yapılmıştır. TPR analizleri, %5 H_2 - %95 N_2 gaz karışımı kullanılarak katalizör numunelerinin 10°C/dakika sıcaklık artışıyla oda sıcaklığından 800°C'a kadar ısıtılması ile gerçekleştirilmiştir.

2.2. Katalitik Aktivite Testleri (Catalytic Activity Tests)

Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörlerinin H₂S'ün elementel kükürde seçici katalitik oksidasyonundaki aktiviteleri dolgu kolon reaktör sisteminde belirlenmiştir. 6 mm iç çaplı, 80 cm uzunluğunda ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı quartz cam boru reaktör olarak kullanılmıştır. Reaktör çıkış akımındaki gazlar, Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR, Perkin-Elmer) ile analiz edilmiştir. Reaktör çıkışı ile kükürt yoğunlaştırıcısı arasındaki boru hattı reaksiyon sonucu oluşan kükürdün yoğunlaştırıcıda toplanması için 200°C sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Kükürt yoğunlaştırıcısı ve FTIR gaz hücresi arasındaki boru hattı reaksiyon sonucu oluşabilecek su buharının yoğunlaşmasını önlemek amacıyla 100°C'da tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı, sıcaklık kontrollü yatay tüp fırın ile sağlanırken, sistemde kullanılan gazların akış hızları kütle akış ölçerler ile ayarlanmıştır. Reaksiyon test çalışmalarında toplam gaz akış hızı 100 cm³/min (25°C) olacak şekilde sabitlenmiştir ve H₂S konsantrasyonu %1 değerindedir. Aktivite testleri farklı sıcaklıklar (200-300°C) ve sabit stokiometrik O₂/H₂S molar oranında (0,5) gerçekleştirilmiştir. Çalışmada H₂S dönüşümü ve elementel kükürt seçiciliği aşağıda verilen eşitlikler ile tanımlanmıştır.

$$\text{H}_2\text{S dönüşüm} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren}} \quad (1)$$

$$\text{Kükürt Seçiciliği} = \frac{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan} - [SO_2]_{çıkan}}{[H_2S]_{giren} - [H_2S]_{çıkan}} \quad (2)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

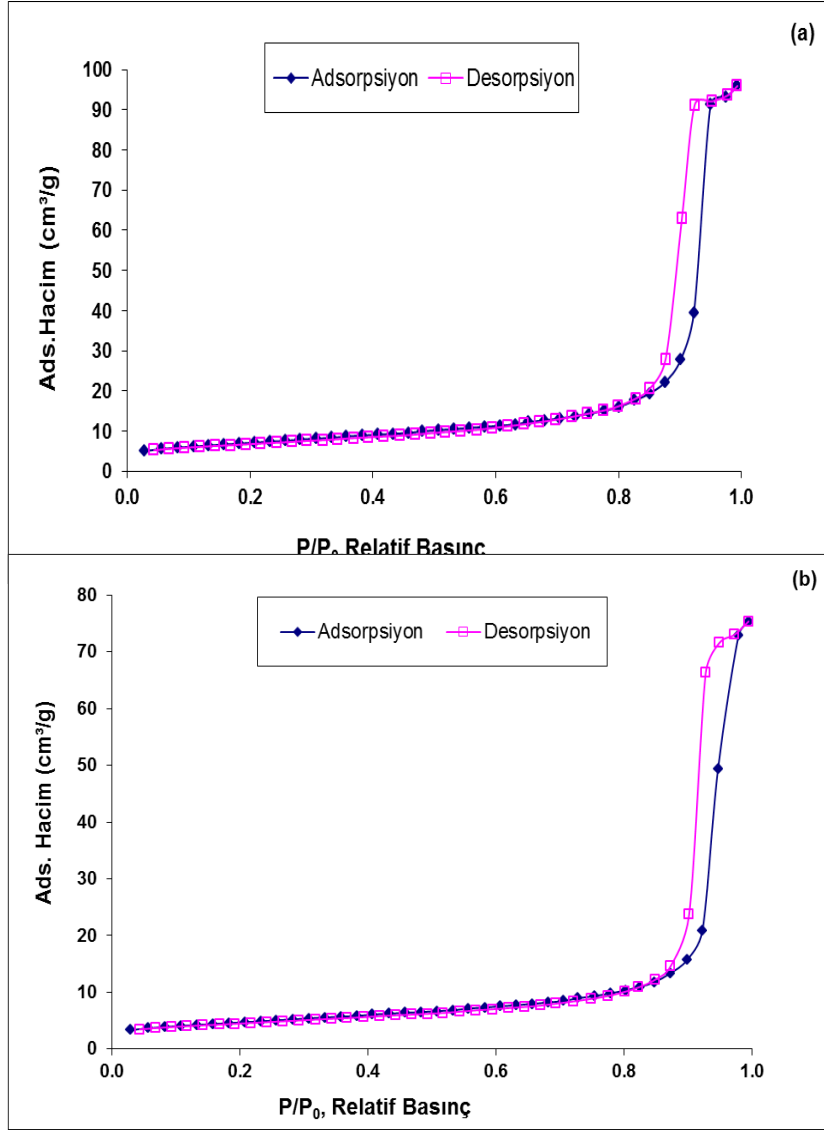
3.1. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Eşmolar oranda hazırlanan Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörlerinin yüzey alanı, adsorpsiyon davranışı, gözenek boyut dağılımı ve gözenek hacmi N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon analizi ile belirlenmiştir. Şekil 1'de bu katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi verilmektedir.

Sentezlenen her iki katalizörün de IUPAC sınıflandırmasına göre mezogözenekli yapıyı ifade eden Tip IV izotermiyle uyumlu olduğu gözlenmiştir (Lowell ve Shield, 1984). Eşmolar oranda sentezlenen Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe katalizörlerinin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi birbirine benzer histerisisler sergilemiştir. Bu histerisisler incelendiğinde dikey ve neredeyse birbirlerine paralel olduğu ve H1 tipiyle uyumlu olduğu görülmüştür. H1 tipi histerisisinin genellikle, benzer küreler içeren gözenekli malzemelerde gözlemlendiği ifade edilmiştir (Sing ve diğ., 1985). Şekil 2'de katalizöre ait gözenek çap dağılım grafiği verilmektedir. Sentezlenen her iki katalizörün de mezogözenek bölgesinde (2-50 nm) dağılım sergilediği, Ti-V-Cr katalizörünün ortalama gözenek çapının 19,2 nm ve Ti-V-Fe katalizörünün ise 24,8 nm olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ortalama gözenek çapları izotermle uyumlu olup yapıdaki mezogözenekliliği destekler niteliktedir. Tablo 1'de sentezlenen katalizörlere ait bazı fiziksel özellikler verilmektedir.

Tablo 1. Eşmolar Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe katalizörlerinin bazı fiziksel ve yapısal özellikleri

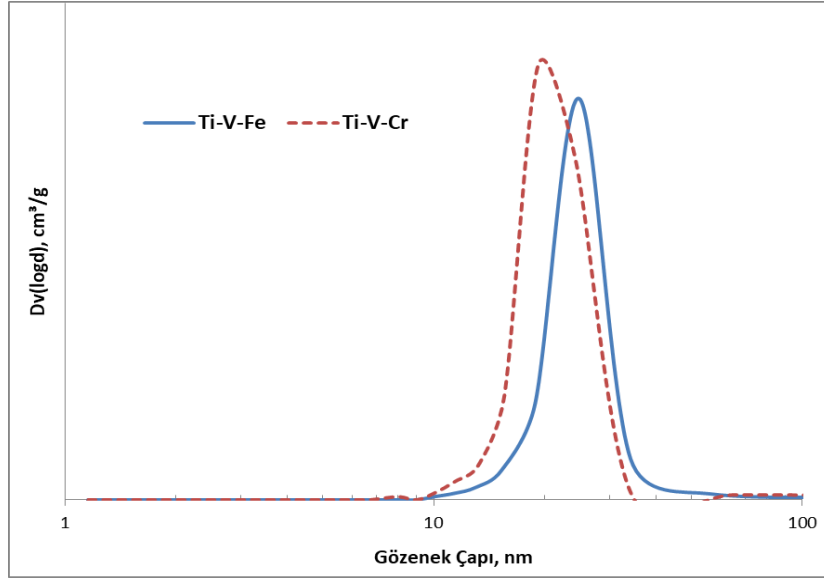
Katalizör	Molar Oran Sentez Çözültisi	Molar Oran EDS Analizi	BET Yüzey Alanı, m ² /g	Gözenek Hacmi, cm ³ /g	Ort. Gözenek Çapı, nm
Ti-V-Cr	1/1/1	1/1,01/1,08	25	0,149	19,2
Ti-V-Fe	1/1/1	1/0,89/1	16	0,121	24,8



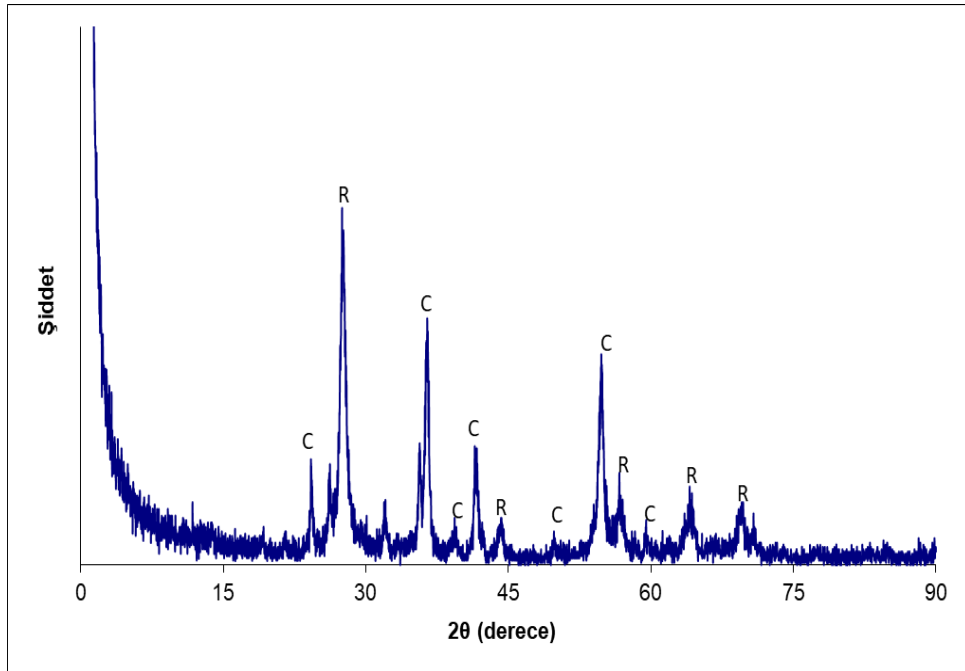
Şekil 1.
Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri
a) Ti-V-Cr b) Ti-V-Fe

EDS analizi metallerin katalizör yapısına istenilen oranda yerleştirildiğini göstermiştir. Ti-V-Cr katalizörünün yüzey alanı (25 m²/g) Ti-V-Fe katalizörüne göre (16 m²/g) biraz daha yüksek elde edilmiştir.

Şekil 3'te Ti-V-Cr katalizörünün X-ışını kırınım deseni verilmektedir. Ti-V-Cr katalizörünün XRD deseni incelendiğinde yapının Cr₂O₃ ve TiO₂'in rutile fazından oluştuğu gözlenmiştir (Smith ve diğ., 1974). Literatür incelendiğinde V₂O₅ bileşiğine ait 2θ piklerinin 20,26_{d100}, 26,2_{d90}, 31_{d65}, 15,4_{d40} ve 34,3_{d40} açılarında olduğu tespit edilmiştir (Smith ve diğ., 1974, File No: 9-387). Yine benzer şekilde V₂O₃ bileşiğine ait 2θ piklerinin 54,2_{d100}, 33,2_{d80}, 24,4_{d60} ve 36,4_{d60} açılarında olduğu tespit edilmiştir (Smith ve diğ., 1974, File No: 26-278). Ti-V-Cr katalizörünün XRD deseni incelendiğinde vanadyum oksit yapısına ait herhangi bir kristal yapı ise tespit edilmemiştir. Bu durumun, katalizördeki vanadyumun yapıya iyi dağılımını ve/veya kristal boyutunun XRD ile analiz edilemeyecek kadar küçük boyutlarda (<5 nm) olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

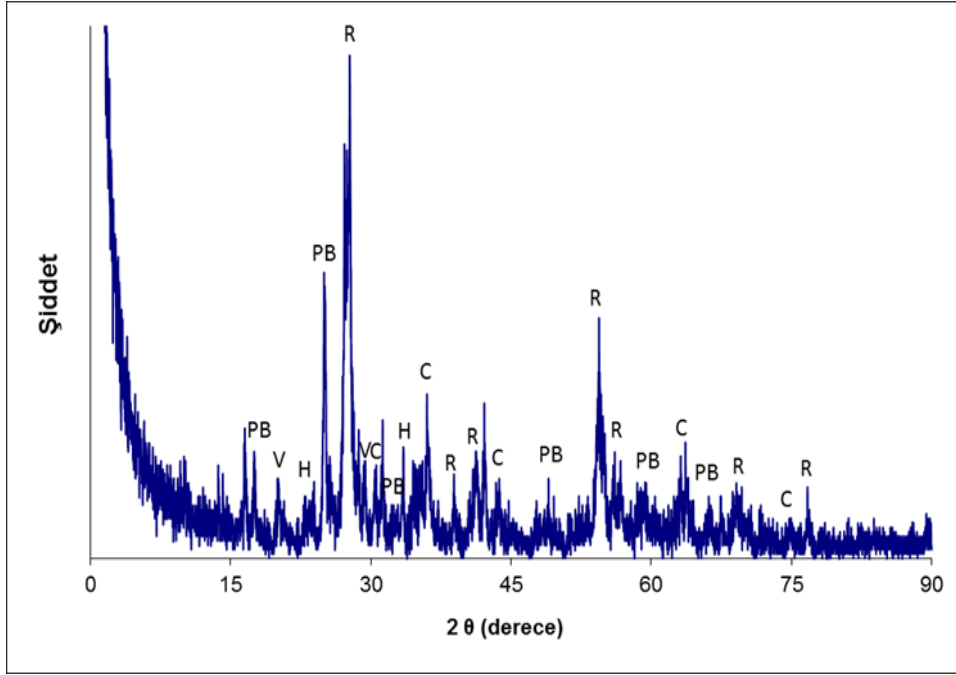


Şekil 2.
Katalizörlerin gözenek çap dağılım grafiği



Şekil 3.
Ti-V-Cr katalizörünün X-Işını kırınım deseni (C: Cr₂O₃, R:TiO₂ (rutile))

Bunun yanı sıra Ti-V-Fe katalizörü oldukça karmaşık bir kristal yapı sergilemiştir (Şekil 4).



Şekil 4.

Ti -V-Fe katalizörünün X-Işını kırınım deseni (PB: Fe_2TiO_5 (pseudobrookite), V: V_2O_5 , C: FeV_2O_4 (coulsonite), R: TiO_2 (rutile), H: Fe_2O_3 (hematite))

Ti-Fe-V katalizörünün kristal yapısında Ti, Fe ve V metallerinin oksit bileşiklerinin (V_2O_5 , TiO_2 (rutile) ve Fe_2O_3 (hematite)) yanı sıra Ti-Fe ve V-Fe ikili metal kombinasyonuna ait kompleks bileşikler (Fe_2TiO_5 (pseudobrookite) ve FeV_2O_4 (coulsonite)) de gözlenmiştir (Smith ve diğ., 1974).

Kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen katalizörlerin kristal boyutları aşağıda verilen Scherrer Eşitliği ile belirlenmiştir (Brundle ve Evans, 1992).

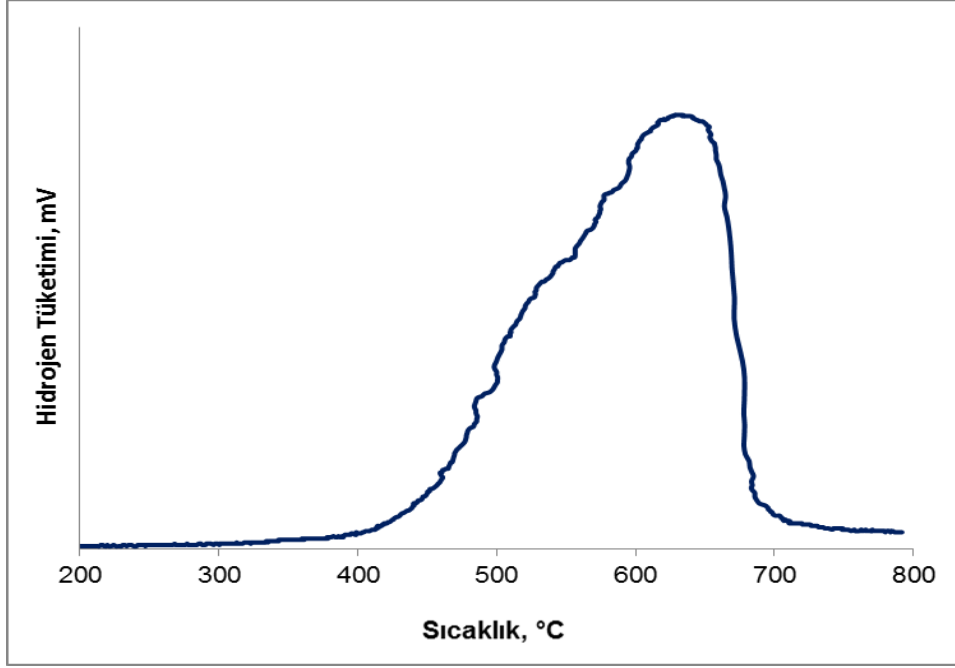
$$L = K \lambda / (B \cos \theta) \quad (K = 0,89, B = \text{Pik genişliği}) \quad (3)$$

Her iki katalizörde de en şiddetli pik olarak belirlenen yaklaşık $2\theta = 27,60$ açısındaki TiO_2 'in rutile fazına ait pik kullanılarak belirlenen kristal boyutların birbirine oldukça yakın olduğu (Ti-V-Cr katalizörü için 11,9 nm ve Ti-V-Fe katalizörü için 10,5 nm) görülmüştür.

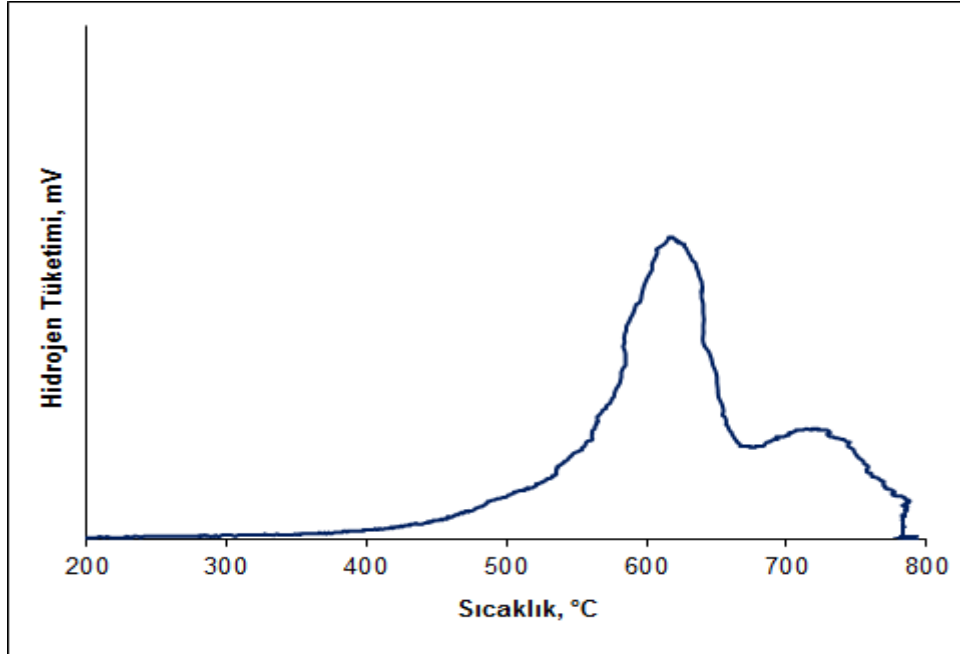
Katalizörlerin indirgenme sıcaklıklarının belirlenmesi için TPR analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5'te Ti-V-Cr katalizörüne ait TPR profili incelendiğinde katalizörün 400°C sıcaklıkta indirgenmeye başladığı, yaklaşık 650°C sıcaklıkta bir tane ana indirgenme piki sergilediği ve 700°C sıcaklıkta indirgenmesinin tamamlandığı görülmüştür.

Literatürde TiO_2 bileşiğinin $575-615^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında şiddeti oldukça düşük bir indirgenme piki sergilediği ifade edilmiştir [Zhu ve diğ., 2004; Kim ve diğ., 2006, Caceres ve diğ., 1990]. Cr_2O_3 'ün (Cr^{+3}) CrO 'ya (Cr^{+2}) indirgenmesinde ise 360°C sıcaklık civarında bir ana pik sergilediği belirtilmiştir (Ilieva ve Andreeva, 1995). V_2O_5 bileşiğinin indirgenmesi $620^\circ\text{C}-720^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasındadır [Nagaraju ve diğ., 2008]. Jiang ve ark. yaptıkları çalışmada hazırlamış oldukları yığın vanadyum-krom oksit katalizörünün TPR analizini gerçekleştirmişlerdir. TPR analizi sonucunda $VCrO$ katalizörünün $400-720^\circ\text{C}$ sıcaklıkları arasında indirgenmesini tamamladığı ve 643°C sıcaklıkta bir tane ana indirgenme piki sergilediğini tespit etmişlerdir (Jiang ve diğ., 2013). Şekil 5'teki Ti-V-Cr katalizörünün TPR

profili incelendiğinde 400-700°C arasında indirgendiği görülmüştür. Bu durum yapıda vanadyum ve kromun oluşturduğu V-Cr-O bileşiğinin indirgenliğini göstermektedir.



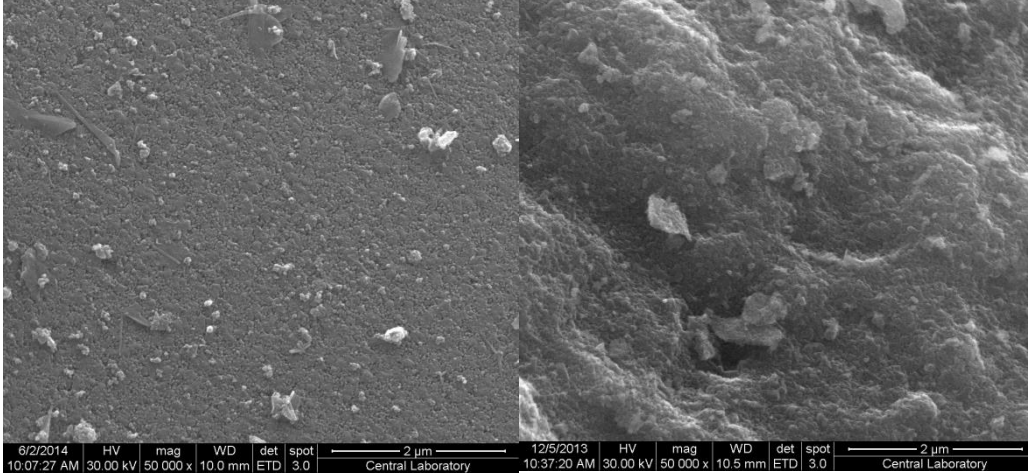
Şekil 5.
Ti-V-Cr katalizörünün TPR profili



Şekil 6.
Ti-V-Fe katalizörünün TPR profili

Kompleksleştirme yöntemiyle eşmolar oranda sentezlenen bir diğer katalizör Ti-V-Fe'nin TPR profili Şekil 6'da verilmiştir. Ti-V-Cr katalizörüne benzer olarak Ti-V-Fe katalizörünün de

indirgenmesi 400°C sıcaklıkta başlamıştır. Yaklaşık 620°C ve 700°C-750°C sıcaklık aralığında yayvan olmak üzere iki tane pik gözlenirken, indirgenmenin yaklaşık 780°C sıcaklıkta tamamlandığı görülmüştür. Literatürde $Fe_2O_3 \rightarrow FeO \rightarrow Fe$ indirgenmesinin 350°C-660°C arasında gerçekleştiği belirtilmiştir [Liao ve diğ., 2008]. Nagaraju ve ark. yaptıkları çalışmada vanadyum katkılı demir fosfat katalizörlerinin özelliklerini incelemiştir. Yaptıkları TPR analizi sonucunda yaklaşık 620°C sıcaklıkta elde ettikleri pikin $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, 690°C sıcaklıktaki pikin $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4$ ve 750°C sıcaklıktaki pikin $V_2O_4 \rightarrow V_2O_3$ indirgenmelerine ait olduklarını belirtmişlerdir [Nagaraju ve diğ., 2008]. Şekil 7’de katalizörlerin SEM fotoğrafları verilmiştir.



a) *Ti-V-Fe*

b) *Ti-V-Cr*

Şekil 7.

Sentezlenen katalizörlerin SEM fotoğrafları

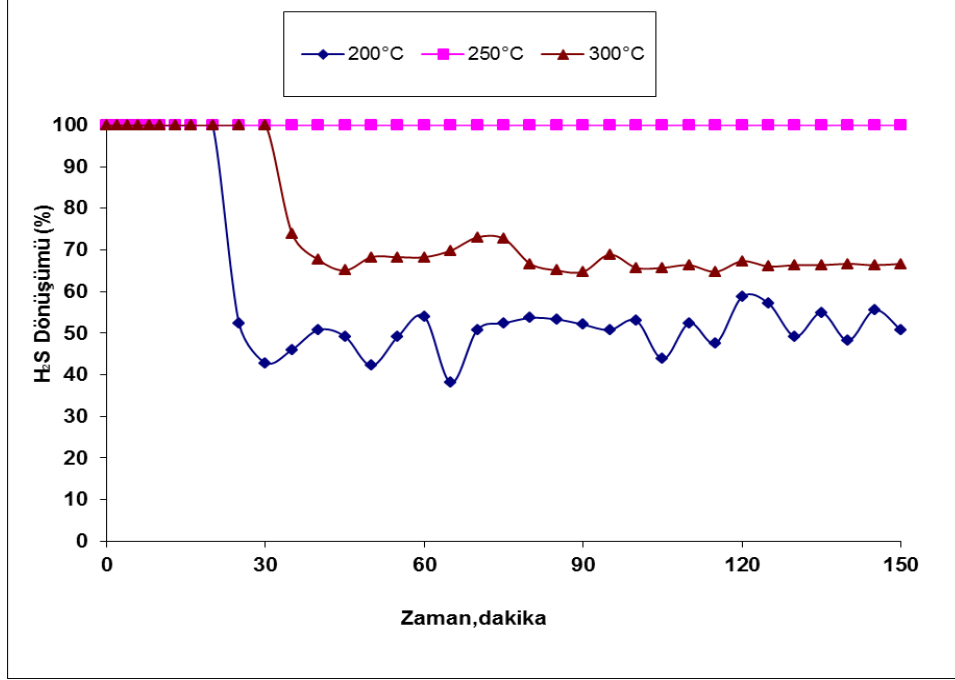
Eşmolar oranda kompleksleştirme yöntemi ile sentezlenen Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe katalizörlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde her iki katalizörün de benzer morfolojik yapı sergiledikleri gözlenmiştir. Literatürde kompleksleştirme yöntemiyle sentezlenen bazı katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe katalizörleriyle benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir (Yasyerli ve diğ., 2003, 2006)

3.2. Katalitik Aktivite Test Sonuçları (Catalytic Activity Test Results)

Kompleksleştirme yöntemiyle eşmolar oranda hazırlanan Ti-V-Cr ve Ti-V-Fe katalizörlerinin H_2S 'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktiviteleri farklı sıcaklık (200°C, 250°C ve 300°C) ve sabit stokiometrik ($O_2/H_2S:0,5$) gaz bileşiminde dolgu kolon test sisteminde incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testlerinde Ti-V-Cr katalizörüyle elde edilen H_2S dönüşümlerinin zamana göre değişimi Şekil 8’de verilmektedir.

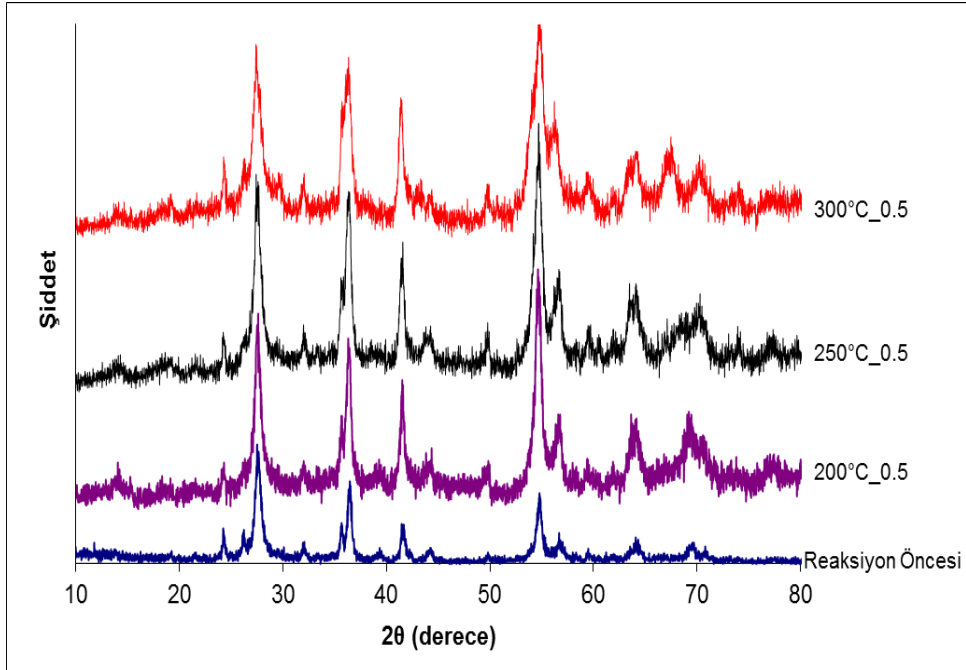
Ti-V-Cr katalizörüyle gerçekleştirilen aktivite testlerinde 250°C sıcaklıkta reaksiyon süresi boyunca (150 dakika) reaktör çıkışında H_2S gözlenmemiş olup % 100 H_2S dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 200°C’a azaltılması ve 300°C artırılması sonucunda katalitik aktivitede azalma meydana geldiği görülmüştür. 200°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite testinin 20. dakikası ve 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen aktivite testinin 30. dakikasından itibaren H_2S gözlenmeye başlamıştır. Reaksiyon süresi sonu dikkate alındığında Ti-V-Cr katalizörü ile 200°C sıcaklıkta % 51 ve 300°C sıcaklıkta % 67 H_2S dönüşümleri elde edilmiştir. Çalışılan bütün sıcaklıklarda Ti-V-Cr katalizörü ile oldukça yüksek (\geq % 98) elementel kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Bu durum kükürdün (R4) ve H_2S 'ün (R5) yanma reaksiyonlarının engellenebildiğini göstermiştir.

Ti-V-Cr katalizörünün katalitik aktivite davranışını açıklayabilmek için reaksiyon sonrası karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 9'da Ti-V-Cr katalizörüne ait reaksiyon sonrası XRD analizi sonuçları verilmektedir.



Şekil 8.

Eşmolar Ti-V-Cr katalizörüyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H₂S dönüşüm değerlerinin zaman ile değişimleri (O₂/H₂S: 0,5, Gaz akış hızı: 100 cm³/min, Katalizör miktarı: 0,2 g)



Şekil 9.

Eşmolar Ti-V-Cr katalizörünün reaksiyon öncesi ve sonrası XRD analizi

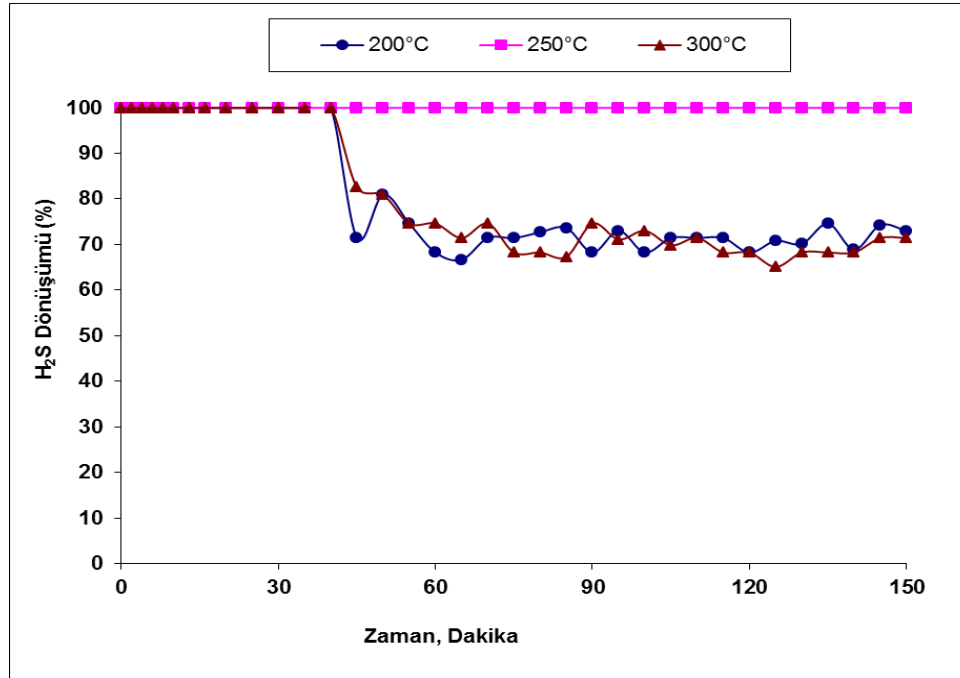
Katalizörün XRD analiz sonuçları incelendiğinde önemli bir değişikliğin olmadığı ve Cr_2O_3 ve Rutile TiO_2 kristal yapısının korunduğu gözlenmiştir. Tablo 2’de Ti-V-Cr katalizörüyle elde edilen H_2S dönüşüm, elementel kükürt seçiciliği ve reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları verilmektedir.

Tablo 2. Ti-V-Cr katalizörüyle elde edilen H_2S dönüşüm, elementel kükürt seçiciliği ve reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	H_2S Dönüşümü, %	Elementel Kükürt Seçiciliği, %	EDS, % S (wt)
200	51	100	0,56
250	100	98	0,39
300	67	100	1,05

Katalizörün reaksiyon sonrası yapısında biriken kükürt miktarları dikkate alındığında en az birikimin % 100 dönüşüm elde edilen 250°C sıcaklıkta olduğu gözlenmiştir. Aktivite kaybının yaşandığı sıcaklıklarda (200°C ve 300°C) ise kükürt birikimin daha fazla olduğu belirlenmiştir. Literatürde H_2S ’ün seçici oksidasyon reaksiyonundaki katalitik aktivite kaybının en önemli sebeplerinden birinin katalizör yapısında biriken kükürt olduğu ifade edilmiştir (Zhang ve diğ., 2014).

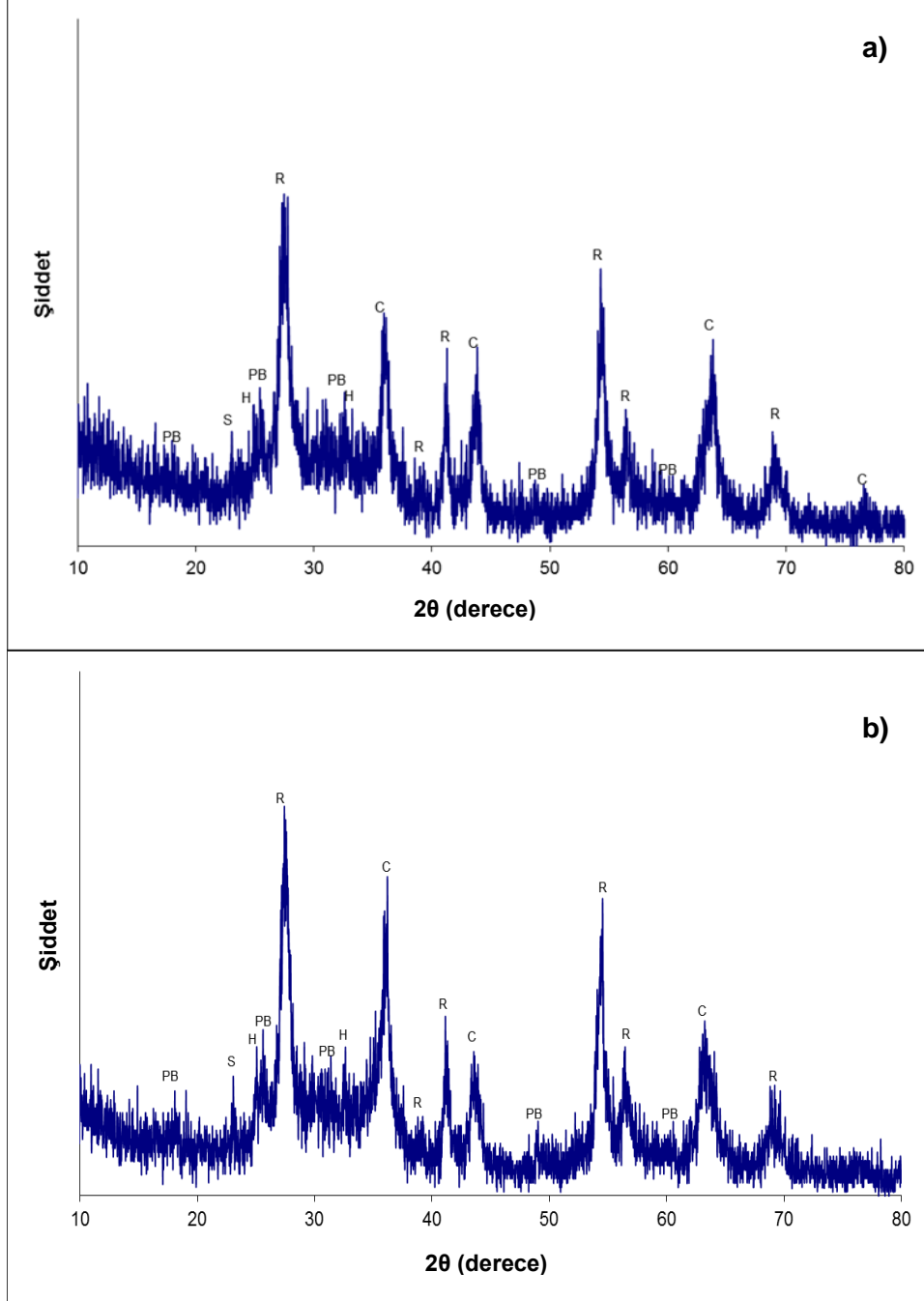
Çalışmanın devamında sentezlenen bir diğer katalizör olan Ti-V-Fe katalizörüyle de aynı reaksiyon şartlarında (200°C, 250°C, 300°C sıcaklık ve $\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}:0,5$) aktivite testleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 10).



Şekil 10.

Eşmolar Ti-V-Fe katalizörüyle farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen H_2S dönüşüm değerlerinin zaman ile değişimleri ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{S}: 0,5$, Gaz akış hızı: $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, Katalizör miktarı: 0,2 g)

Ti-V-Fe katalizörü de Ti-V-Cr katalizörüne benzer şekilde 250°C sıcaklıkta reaksiyon süresi boyunca % 100 H₂S dönüşümü sergilemiştir. Ti-V-Fe katalizörüyle 200°C ve 300°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen aktivite testlerinde 40 dakika süreyle % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Bu dakikadan itibaren reaktör çıkışında H₂S gazı gözlenmeye başlamıştır. Reaksiyon süresi sonu dikkate alındığında 200°C sıcaklıkta % 73, 300°C sıcaklıkta % 71 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Bununla birlikte her iki sıcaklıkta da % 100 kükürt seçiciliği elde edilmiştir. Ti-V-Fe katalizörünün yapısındaki değişimleri incelemek için reaksiyon sonrası XRD analizleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 11 ve Şekil 12).

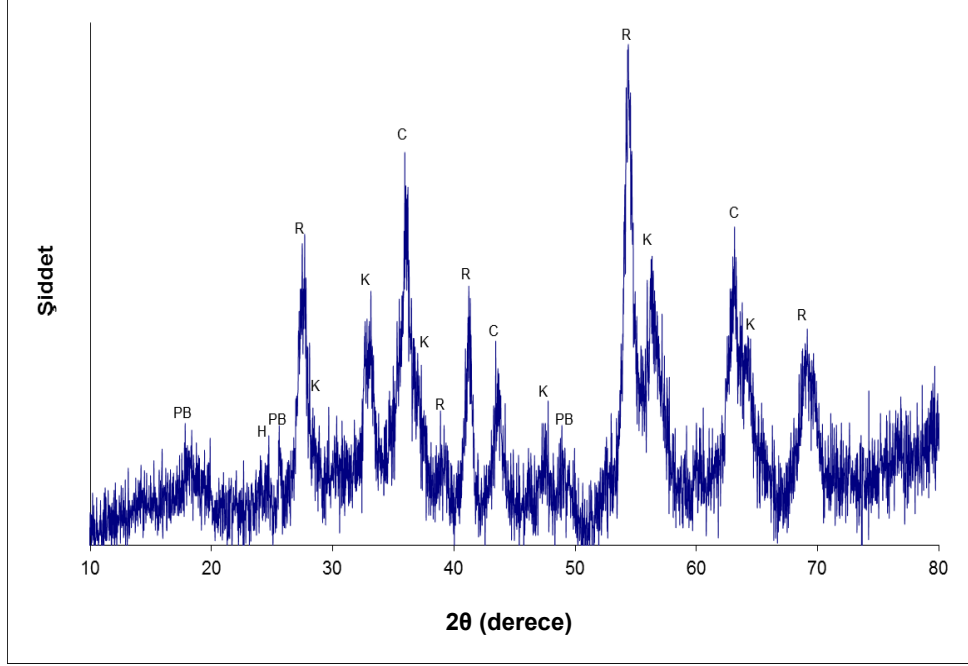


Şekil 11.

Eşmolar Ti-V-Fe katalizörünün reaksiyon sonrası XRD analizi: a) 200°C b) 250°C

Şekil 11’de Ti-V-Fe katalizörünün 200°C ve 250°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen reaksiyon sonrası numunelerine ait XRD desenleri verilmiştir. Her iki numunede de yaklaşık $2\theta = 23^\circ$ açısında elementel kükürde ait pik gözlenirken, reaksiyon öncesi numunelerinde bulunan V_2O_5 ’e ait pikler kaybolmuştur. Bunun yanı sıra diğer bileşiklere ait pikler genel olarak varlıklarını korumuşlardır.

Şekil 12’de Ti-V-Fe katalizörünün 300°C sıcaklıktaki numunesine ait XRD deseni verilmektedir.



Şekil 12.

Eşmolar Ti-V-Fe katalizörünün 300°C sıcaklıktaki numunesine ait XRD analizi

Katalizörün 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında kristal yapısında önemli değişikliklerin gerçekleştiği gözlenmiştir. Katalizör yapısında reaksiyon öncesinde bulunan Fe_2TiO_5 (PB), FeV_2O_4 (C), TiO_2 (R) ve Fe_2O_3 (H) bileşikleri 300°C sıcaklıkta gerçekleştirilen reaksiyon sonrasında da kristal yapıda tespit edilmiştir. Bununla birlikte yapıda önemli ölçüde FeS_2 (K) bileşiğinin de oluştuğu görülmüştür (Smith ve diğ., 1974).

Tablo 3’te Ti-V-Fe katalizörüyle elde edilen H_2S dönüşüm, elementel kükürt seçiciliği ve reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları verilmektedir. Ti-V-Fe katalizörünün yapısında biriken kükürt miktarları incelendiğinde en az birikimin % 100 H_2S dönüşümü elde edilen 250°C sıcaklıktaki numunede, en fazla birikimin ise FeS_2 bileşiğinin oluştuğu 300°C sıcaklıktaki numunede olduğu tespit edilmiştir. Literatürde demir içerikli katalizörlerdeki FeS_2 oluşumunun katalizörün aktivite kaybında önemli rol oynadığı ifade edilmektedir (Zhang ve diğ., 2014).

Tablo 3. Ti-V-Fe katalizörüyle elde edilen H_2S dönüşüm, elementel kükürt seçiciliği ve reaksiyon sonrası EDS analiz sonuçları

Sıcaklık, °C	H_2S Dönüşümü, %	Elementel Kükürt Seçiciliği, %	EDS, % S (wt)
200	73	100	3,27
250	100	97	1,66
300	71	100	11,29

Kompleksleştirme yöntemiyle eşmolar oranda hazırlanan Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörleriyle 250°C sıcaklıklarda % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Katalizör yığın fazında biriken en düşük kükürt miktarı % 100 dönüşüm elde edilen bu sıcaklıkta tespit edilmiştir. Katalizörlerle 300°C sıcaklıkta elde edilen dönüşüm değerleri kıyaslanabilir seviyede iken 200°C sıcaklıkta yapısında kompleks bileşikler içeren (Fe₂TiO₅ ve FeV₂O₄) Ti-V-Fe katalizörü ile daha yüksek aktiviteye ulaşılmıştır. Taşdemir ve ark.'larının daha önce gerçekleştirdikleri çalışmada Fe₂TiO₅ bileşiğini içeren Ti-Fe katalizörü sentezlenmiş ve 200°C gibi düşük bir sıcaklıkta bile tam dönüşüm (% 100) elde edilmiştir. Elde edilen yüksek aktivitede kompleks bileşiğin etkisini belirtmişlerdir (Taşdemir ve diğ., 2015).

4. SONUÇLAR (CONCLUSION)

Bu çalışmada H₂S'ün seçici katalitik oksidasyon reaksiyonundaki aktivitelerinin belirlenmesi amacıyla kompleksleştirme yöntemiyle eşmolar oranda Ti-V-Fe ve Ti-V-Cr katalizörleri sentezlenmiştir. Mezogözenekli bir yapıya sahip olan katalizörlerin yüzey alan değerlerinin birbirine yakın ve Ti-V-Cr katalizörü için 25 m²/g ve Ti-V-Fe katalizörü için 16 m²/g olduğu tespit edilmiştir. Gerçekleştirilen XRD analizleri Ti-V-Cr katalizörünün kristal yapısının Cr₂O₃ ve TiO₂'nin rutile fazından oluştuğunu göstermiştir. Ti-V-Fe katalizöründe ise Fe₂TiO₅ ve FeV₂O₄ kompleks bileşiklerinin yanı sıra titanyum, demir ve vanadyumun metal oksit yapıları olan TiO₂, Fe₂O₃ ve V₂O₅ bileşikleri de belirlenmiştir. Yapılan EDS analizi metallerin yapıya istenilen oranda yerleştirildiğini göstermiştir. Katalizörlerin katalitik aktiviteleri farklı sıcaklık ve sabit (0,5) stokiometrik O₂/H₂S oranında dolgu kolon reaktör sisteminde incelenmiştir. Gerçekleştirilen aktivite testleri sonucunda her iki katalizör ile 250°C sıcaklıkta % 100 H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artması (300°C) ve azalmasıyla (200°C) birlikte katalizörlerin aktivitelerinde azalma meydana gelmiştir. Katalizörlerin reaksiyon sonrası analizlerinde özellikle aktivitenin azaldığı 200°C ve 300°C sıcaklıklarda katalizör yapısındaki kükürt birikiminin 250°C'a göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bu durumun katalitik aktivitedeki azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Ti-V-Cr katalizörüne göre yapısında kompleks bileşikler barındıran Ti-V-Fe katalizörü ile özellikle 200°C reaksiyon sıcaklığında daha yüksek (% 73) H₂S dönüşümü elde edilmiştir. Çalışılan bütün şartlarda oldukça yüksek (≥% 97) elementel kükürt seçiciliği sağlanmıştır. Sentezlenen katalizörlerle kükürdün oksidasyon (R4) ve H₂S'ün aşırı oksidasyon (R5) reaksiyonlarıyla diğer bir zehirli gaz olan SO₂ oluşumunun engellendiği görülmüştür.

TEŞEKKÜR: Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (Proje No: BAP 06/2016-06) ve katkılarından dolayı Gazi Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof.Dr. Nail Yasyerli'ye teşekkür edilir.

KAYNAKLAR

1. Brundle, C.R., Evans, C.A. (1992) *Materials characterization series, In: I.E. Wachs (ed.), Characterization of catalytic materials*, Boston.
2. Caceres, C.V., Fierro, J.L., Agudo, A.L., Soria, J. (1990) Effect of support on the surface characteristics of supported molybdena catalysts, *Journal of Catalysis*, 122,113-125. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90265-L](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90265-L)
3. Chun, S.W., Jang, J.Y., Park, D.W., Woob, H.C., Chung, J.S. (1998) Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over TiO₂/SiO₂ catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16, 235–243. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(97\)00078-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(97)00078-7)
4. Eslek, D.D., Yasyerli, S. (2009) Selectivity and stability enhancement of iron oxide catalyst by ceria incorporation for selective oxidation of H₂S to sulfur, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 5223–5229. DOI: 10.1021/ie8017059

5. Ilieva, L.I., Andreeva, D.H. (1995) Investigation of the chromium oxide system by means of temperature-programmed reduction, *Thermochim Acta*, 265,223-31. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(95\)98772-Q](https://doi.org/10.1016/0040-6031(95)98772-Q)
6. Jiang, F., Wei, X., Niu, L., Xiao, G. (2013) Vanadium-chromium oxide: Effective catalysts for ammoxidation of 3-picoline, *Advanced Materials Research*, 634-638, 624-627. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.624
7. Jung, S.J., Kim, M.H., Chung, J.K., Moon, M.J., Chung, J.S., Park, D.W., Woo, H.C. (2003) Catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over mesoporous Nb/Fe mixed oxides, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 146, 621–624. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(03\)80460-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(03)80460-3)
8. Keller, N., Huu, C.P., Ledoux, M.J. (2001) Continuous process for selective oxidation of H₂S over SiC-supported iron catalysts into elemental sulfur above its dewpoint, *Applied Catalysis A: General*, 217, 205–217. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00601-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00601-9)
9. Kim, M., Ju, W.D., Kim, K.H., Park, D.W., Hong, S.S. (2006) Selective oxidation of hydrogen sulfide to elemental sulfur and ammonium thiosulfate using VO_x/TiO₂ catalysts, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 225-228. DOI:10.1016/S0167-2991(06)81574-0
10. Kirk-Otmer. (1992) *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4.Basım, New York.
11. Kohl, A.L., Nielsen, R.B. (1997) *Gas Purification*, 5.Basım, Texas.
12. Li, K.T., Wu, K.S. (2001) Selective oxidation of hydrogen sulfide to Sulfur on vanadium-based catalysts containing tin and antimony, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 40, 1052-1057. DOI: 10.1021/ie0007015
13. Li, K.T., Huang, C.H. (2006) Selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur over LaVO₄ catalyst: Promotional effect of antimony oxide addition, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 45, 7096-7100. DOI: 10.1021/ie060384n
14. Li, K.T., Huang, C.H. (2011) Hydrogen sulfide oxidation on RE (RE = Sm, Y, La)–V–Sb catalysts: Effects of RE size and electronegativity, *Catalysis Today*, 174, 25–30. doi:10.1016/j.cattod.2011.03.070
15. Li, K.T., Yen, C.S., Shyu, N.S. (1997) Mixed-metal oxide catalysts containing iron for selective oxidation of hydrogen sulfide to sulfur, *Applied Catalysis A: General*, 156, 117–130. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00417-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00417-6)
16. Liao, S.J., Chen, T., Miao, C.X., Yang, W.M., Xie, Z.K., Chen, Q.L. (2008) Effect of TiO₂ on the structure and catalytic behavior of iron-potassium oxide catalyst for dehydrogenation of ethylbenzene to styrene, *Catalysis Communication*, 9, 1817-1821. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.02.009>
17. Lowell, S., Shield, J. (1984) *Powder surface area and porosity*, 2. Basım, New York.
18. Marcilly, C., Courty, P., Delmon, B. (1970). Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous precursors, *Journal of the American Ceramic Society*, 53, 56-57. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12003.x
19. Nagaraju, P., Lingaiah, N., Balaraju, M., Sai Prasad, P.S. (2008) Studies on vanadium-doped iron phosphate catalysts for the ammoxidation of methylpyrazine, *Applied Catalysis A: General*, 339, 99–107. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.032>

20. Palma, V., Barba, D. (2014) Low temperature catalytic oxidation of H₂S over V₂O₅/ CeO₂ catalysts, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 39, 21524-21530. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.09.120>
21. Park, D.W., Park, B.K., Park, D.K., Woo, H.C. (2002) Vanadium-antimony mixed oxide catalysts for the selective oxidation of H₂S containing excess water and ammonia. *Applied Catalysis A: General*, 223, 215–224. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00760-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00760-8)
22. Shin, M.Y., Park, D.W., Chung, J.S. (2000) Vanadium-containing catalysts for the selective oxidation of H₂S to elemental sulfur in the presence of excess water, *Catalysis Today*, 63, 405–411. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00485-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00485-5)
23. Sing, K.S.W, Haul, R.A.W, Pierotti, R.A., Siemieniewska, T. (1985) Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure and Applied Chemistry*, 57, 603–619. DOI: <https://doi.org/10.1515/iupac.57.0007>
24. Smith, D.K., Mrose, M.E., Berry, L.G., Bayliss, P. (1974) *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*, 1.Basım, Pennsylvania.
25. Tasdemir, H.M., Yasyerli, S., Yasyerli, N. (2015) Selective catalytic oxidation of H₂S to elemental sulfur over titanium based Ti-Fe, Ti-Cr and Ti-Zr catalysts, *Int. J. of Hydrogen Energy*, 40, 9989-10001. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.056>
26. Taşdemir, H.M., Yağızatlı, Y., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G. (2017) Ce-O catalysts for elemental sulfur production via selective oxidation of H₂S, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 32(3), 831-841. DOI: 10.17341/gazimmfd.337632
27. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ., Dogu, T. (2003) Breakthrough analysis of H₂S removal on Cu-V-Mo, Cu-V and Cu-Mo mixed oxides, *Chemical Engineering Communication*, 190, 1055-1072, DOI: 10.1080/00986440390207602
28. Yasyerli, S., Dogu, G., Ar, İ., Dogu, T. (2004) Dynamic analysis of removal and selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Cu–V and Cu–V–Mo mixed oxides in a fixed bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 59, 4001 – 4009. DOI: 10.1016/j.ces.2004.03.045
29. Yasyerli, S., Dogu, G., Dogu, T. (2006) Selective oxidation of H₂S to elemental sulfur over Ce–V mixed oxide and CeO₂ catalysts prepared by the complexation technique. *Catalysis Today*, 117, 271–278. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.030>
30. Zhang, X., Tang, Y., Qu, S., Da, J., Hao, Z. (2014) H₂S-selective catalytic oxidation: Catalysts and processes, *ACS Catalysis*, 5, 1053-1067. DOI: 10.1021/cs501476p
31. Zhu, H., Qin, Z., Shan, W., Shen, W., Wang, J. (2004) Pd/CeO₂-TiO₂ catalyst for CO oxidation at low temperature: a TPR study with H₂ and CO as reducing agents, *Journal of Catalysis*, 225, 267-277. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.006>