

A COMPARATIVE STUDY OF SILVER – COBALT AND SILVER – MANGANESE COMPOSITE OXIDE CATALYSTS: PREPARATION, CHARACTERIZATION AND TESTING FOR THE OXIDATION OF CO

Filiz BALIKÇI*

Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Bilimleri A.B.D, 06570 Maltepe,
Ankara, TÜRKİYE e-mail: filizb@gazi.edu.tr

Çiğdem GÜLDÜR

Gazi Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Kimya Mühendisliği Böl., 06570 Maltepe,
Ankara, TÜRKİYE

ABSTRACT

Silver-cobalt and silver-manganese composite oxides were prepared by co-precipitation method at different metal/metal oxide molar ratio and by different rates of preparation. The catalysts were characterised by X-Ray diffraction, BET and TGA. The CO oxidation studies were carried out in a micro reactor and reaction was formed under dry and wet atmospheres for a binary CO + air and CO + CO₂ + H₂O + air gas mixtures. 1:1 Ag/Co prepared by the slow precipitation and 1:1 Ag/Mn prepared by the opposite slow precipitation gave the best performance for the dry conditions. Activity of these catalysts significantly decreased when the water vapor and CO₂ was added to the feed. Silver-cobalt composite oxide catalyst shows a higher performance than the silver-manganese composite oxide catalyst for the wet atmospheres.

Keywords: CO oxidation, catalyst, co-precipitation, low-temperature

GÜMÜŞ-KOBALT VE GÜMÜŞ-MANGAN KOMPOZİT OKSİT KATALİZÖRLERİNİN KARŞILAŞTIRMALI ÇALIŞMASI: HAZIRLAMA, KARAKTERİZASYON VE CO OKSİDASYONU İÇİN TEST EDİLMESİ

ÖZET

Gümüş-kobalt ve gümüş mangan kompozit oksit katalizörleri birlikte çöktürme yöntemi ile farklı metal/metal oksit molar oranlarında ve farklı çöktürme hızlarında hazırlandılar. Katalizörlerin X-Ray difraksiyonu, BET yüzey alan ve TGA çalışmaları ile karakteristik özellikleri belirlendi. CO oksidasyonu için katalitik aktivite çalışmaları bir mikroreaktörde gerçekleştirildi ve reaksiyon kuru ve ıslak atmosferde CO+hava ve CO+CO₂+H₂O gaz karışımıyla test edildi. Yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış 1:1 Ag/Co katalizörü ve üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış 1:1 Ag/Mn katalizörü kuru hava koşulları altında en iyi performansı gösterdiler. Besleme gazına CO₂ ve H₂O eklendiği zaman katalizörlerin aktivitelerinde gözle görülür bir azalma meydana geldi. Ama ıslak atmosferde gümüş-kobalt kompozit oksit katalizörü gümüş-mangan kompozit oksit katalizöründen daha yüksek aktivite verdi.

Anahtar Kelimeler: CO oksidasyonu, katalizör, birlikte çöktürme, düşük sıcaklık

1. GİRİŞ

Karbonmonoksit, zehirli bir gaz olması nedeniyle doğayı ve insan yaşamını tehdit etmektedir. Karbonmonoksit düşük sıcaklıklarda (T<100⁰C) katalitik olarak oksidasyonu çok önemli uygulama alanlarından biridir. Otomobil egzoz gazındaki CO' in CO₂ olarak uzaklaştırılması katalitik konvertörlerde bulunan soy

1. INTRODUCTION

The carbon monoxide which is a poisoning gas damages nature and human life. The catalytic oxidation of carbon monoxide at low temperatures (T< 100⁰C) is very important. The removing of the CO as CO₂ in egzoz gases were made by nobel metal (Pt, Pd, Rh) supported catalysts in the catalytic convertor. But these catalysts are active at

metallerle (Pt, Pd, Rh) desteklenmiş katalizörlerle gerçekleştirilmektedir ama bu katalizörlerin hepsi yüksek sıcaklıklarda aktiftirler. Bu nedenle oda sıcaklığında havada bulunan düşük miktardaki karbon monoksit uzaklaştırılması için katalizör geliştirilmesi son yıllarda en fazla çalışılan araştırma konularından biridir. Düşük sıcaklıklarda işleyebilen karbon monoksit oksidasyonu katalizörlerinin geniş kullanım alanlarının bulunması bu katalizörlerin yüksek performansı ve iyi kararlılıkları olmalarından dolayıdır. Kullanılacak malzemelerde gerekli olan özellikler, karbon monoksit oksidasyonunda iyi performansa sahip olmak, uzun bir süre boyunca performansını korumak, nem varlığında çalışabilecek ve çalışmadığı zamanda kararlı olması gibi sıralanabilir.

Son yıllarda destekli indirgenabilir metal oksit katalizörler ile CO' in katalitik oksidasyonu bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Gardner ve ark. (1) çalışmalarında düşük gümüş yüklü ($Ag < 1\%$) gümüş mangan oksit katalizörü ile çalışmışlar ve stokiometrik gaz karışımında CO oksidasyonu için aktif olduklarını elde etmişlerdir. Tanielyan ve Augustine (2) $\approx 10\%$ gümüş-kobalt katalizörünün aktivitesini fazla O_2 ortamında test etmişlerdir ve gümüş kobalt oksidin düşük sıcaklıkta aktif olduğunu gözlemişlerdir. Güleri ve ark. (3) bire bir molar oranda gümüş-kobalt içeren katalizör ile CO oksidasyonunu çalışmışlardır. Katalizörün düşük sıcaklıklarda aktif olduğunu ve düşük sıcaklıklarda ($T < 80^\circ C$) CO_2 ve H_2O ' un aktiviteyi düşürdüğünü ve $100^\circ C$ ' nin üzerinde beslemede CO_2 ve H_2O ' un bulunmasının aktiviteyi değiştirmediğini elde etmişlerdir. Thormahlen ve ark. (4) tarafından üç monolith katalizör ile (Pt/Al_2O_3 , CoO_x/Al_2O_3 and $Pt/CoO_x/Al_2O_3$) düşük sıcaklık CO oksidasyonunu çalışılmıştır. Önceden oksitlenmiş kobalt oksit içeren katalizörlerin 200 K gibi düşük sıcaklıkta CO oksidasyonunda aktif olduğu ve aktivitenin platin' den bağımsız olduğu gözlenmiştir. Jansson ve ark. (5) çalışmalarında $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ katalizörü üzerinden oksitleyici ve indirgeyici ön işlemler ile sürekli-akış reaktör sisteminde $^{18}O_2$ izotopunu kullanarak farklı stokiometrik oranlarda CO' in oda sıcaklığında ($21^\circ C$) oksidasyonunu çalışmışlardır. CO' in oksitlenmiş katalizörü deaktive ettiği ve izotop çalışması CO oksidasyonuna oksijenin kobalt oksit yüzeylerindeki bağlardan gelen oksijen ile katıldığını göstermiştir. Lopez ve ark. (6) tarafından $Pt-Sn/Al_2O_3$ katalizörü sol-gel tekniği ile sentez edilmiş ve katalizörün termal yatışkınlığından sonra bile hidroksil formunda kaldığı ve hidrojen akımı olduğu zaman Pt' in oda sıcaklığında duyarlı egzotermik pikini vermeyi azalttığı belirlenmiştir. Akın ve ark. (7) tarafından $Pt-SnO_2/\gamma-Al_2O_3$ katalizörü ile CO oksidasyonuna hazırlama parametrelerinin etkileri çalışılmıştır. Katalitik aktivitenin fazla O_2 ile yükseldiğini; stokiometrik oranda ($CO/O_2=2$) deaktivasyon ve düşük aktivite elde etmişlerdir. Venezia ve ark. (8) tarafından pumik ile desteklenmiş Pd-Ag katalizörü ile CO oksidasyonu gerçekleştirilmiştir ve tek metali Pd ve Ag katalizörleri ile kıyaslanmasını yapmışlardır. Katalizörün aktivitesinin Ag/Pd oranının yükselmesiyle düştüğünü, monometalik Pd katalizörünün en iyi katalitik performansı gösterdiğini elde etmişlerdir. Thormahlen ve ark. (9) tarafından $Co_{1.66}Al_{1.34}O_4$ katalizörü ile CO oksidasyonu aktivitesini sadece O_2 varlığında ve O_2 ' nin yanında egzoz gazlarında bulunan CO_2 , C_3H_6 , NO , H_2 , H_2O , SO_2

high temperatures. Therefore the removing of carbon monoxide in air at low concentrations and at room temperatures is one of the major research topics in recent years. The low temperature carbon monoxide oxidation catalysts have a wide usage area because of the high performance and good stability of the catalysts. The characteristics of the materials used in these reactions are good performances for the carbon monoxide oxidation, keeping performance for a long time, working under humidity conditions and good stability.

Catalytic CO oxidation by silver supported on reducible metal oxides has been intensively studied by a number of investigators in recent years. Gardner et. al. (1) used low loading ($Ag < 1\%$) silver manganese oxide catalysts and found out that these catalysts are active for low temperature CO oxidation catalysts with a stoichiometric mixture. Tanielyan and Augustine (2) tested the activities of $\approx 10\%$ silver cobalt oxide catalysts in an excess of O_2 , to show that silver cobalt oxide was an active low temperature catalyst. Güleri et. al. (3) studied the CO oxidation with one to one molar ratio silver and cobalt. They found out that the catalyst was active at low temperature. CO_2 and H_2O decreased the activity at low temperatures ($T < 80^\circ C$) and the activity didn't change over $100^\circ C$ although there was CO_2 and H_2O in the feed. Thormahlen et.al. (4) studied the low temperature CO oxidation activity of the three monolith catalysts (Pt/Al_2O_3 , CoO_x/Al_2O_3 and $Pt/CoO_x/Al_2O_3$). They found out that preoxidized cobalt-oxide-containing catalysts highly active for CO oxidation at low temperatures as low as 200 K and activity is independent of platinum. Jansson et. al. (5) showed that oxidation of CO over $Co_3O_4/\gamma-Al_2O_3$ at room temperature ($21^\circ C$) in a continuous-flow reactor system with oxidising and reducing pretreatment, at varying stoichiometric ratios, and by using isotope-labeled $^{18}O_2$. CO deactivates the oxidised catalyst and the isotope study showed that the oxygen participating in the oxidation of CO comes from oxygen bound to the cobalt oxide surface. Lopez et.al. (6) synthesized $Pt-Sn/Al_2O_3$ catalysts by sol-gel method. It was found that the catalysts remain hydroxylated after having been thermally stabilised and when under a hydrogen flux, Pt reduces producing an intense exothermic peak at room temperature. Akın et. al. (7) studied the effect of the preparation conditions on the activity of the $Pt-Sn/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. The catalytic activity increased with high O_2 concentration and deactivation and low activity were observed at stoichiometric ratios ($CO/O_2=2$). Venezia et. al. (8) investigated the oxidation of carbon monoxide with pumice supported Pd-Ag catalysts. They found that the activity of the catalysts decreased with increasing Ag/Pd ratios. The monometalik Pd catalysts performed the best catalytic activity. Thormahlen et. al. (9) studied the CO oxidation activity of the $Co_{1.66}Al_{1.34}O_4$ catalyst at only O_2 feed conditions and the feed involved the egzoz gases (CO_2 , C_3H_6 , NO , H_2 , H_2O , SO_2) besides O_2 . 100% conversion was observed at the feed conditions that include only O_2 . They observed that the other components decreased the CO oxidation. Xiaoyua et. al. (10) studied the pore structure, microstructure and TPR measurements of the CuO/CeO_2 catalyst. Although the surface area and pore volume decreased with the increasing of the CuO/CeO_2 loading, the average pore diameter stayed

bileşenlerinin bulunması durumunda belirlemiştir. Sadece O₂ ile yapılan aktivite deneylerinde oda sıcaklığında %100 dönüşüm elde etmişlerdir. Diğer bileşenlerin varlığının CO oksidasyonunu yavaşlattığını ve iyi dönüşüm elde edilemediğini belirlemiştir. Xiaoyu ve ark. (10) tarafından CuO/CeO₂ katalizörünün gözenek yapısı, TPR performansları ve mikroyapısı çalışılmıştır. CuO yüklemesinin artmasıyla CuO/CeO₂ katalizörünün yüzey alanı ve gözenek hacminin düştüğünü ama ortalama gözenek çapının sabit kaldığını elde etmişlerdir. Yüksek sıcaklıkta kalsine olmuş CuO/CeO₂ katalizöründe katı faz reaksiyonu oluştuğunu, mikrogözenek, gözenek hacmi ve yüzey alan değerlerinin düşmesinden dolayı CO oksidasyonu için aktivitenin düştüğünü elde etmişlerdir. Arias ve ark. (11) tarafından mikroemülsiyon tekniği ile hazırlanmış Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ üç yollu katalizörü ile CO oksidasyonu ve stokiometrik CO+NO+O₂ besleme koşullarında NO indirgemesi çalışılmıştır. Zr-Ce karışık oksidinin her iki reaksiyonda güçlendirici etkisi olduğunu gözlemlemiştir. Thammachart ve ark. (12) tarafından sol-jel tekniği ile hazırlanmış CeO₂-ZrO₂ karışık oksidinin CO oksidasyonu için aktivitesi test edilmiştir. Aktivitenin Ce/Zr oranına bağlı olduğunu ve bu oranın azalmasıyla aktivitenin düştüğünü gözlemlemiştir. Jansson ve ark. (13) tarafından Co₃O₄ katalizörünün düşük sıcaklık CO oksidasyonu için aktivitesini incelenmiştir. Katalizörün reaksiyon sırasında deaktivasyona uğradığını, deaktivasyon hızının CO ya da CO₂ konsantrasyonunun yükselmesiyle arttığını, O₂ konsantrasyonu ve sıcaklığın yükselmesiyle düştüğünü elde etmişlerdir. Kung ve ark. (14) tarafından desteklenmiş Au katalizörünün düşük sıcaklık CO oksidasyonu için aktivitesi incelenmiştir ve katalizörün çok aktif olduğu elde edilmiştir.

Bu çalışmada birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmış Ag-bazlı metal oksit katalizörler ile CO oksidasyonu çalışıldı. Su buharı, CO₂ ve O₂ konsantrasyonunun reaksiyona etkisi çalışıldı.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1. Katalizör Hazırlanması

2.1.1. Yavaş ekleme

AgNO₃ (Aldrich, % 99,8) ve Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka, % 99,0) ve Mn(NO₃)₂.4H₂O (Riedel, % 97,0) istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0.1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlandı. Bu çözeltiye belirli akış hızında (2-3 ml/dk) 1 M Na₂CO₃ çözeltisi eklenerek çöktürme gerçekleştirildi. Çökeleğin pH' ı 8 olacak şekilde yaklaşık 3 saat yaşlandırıldı. Daha sonra çökelek süzülür ve fazla iyonları uzaklaştırmak için sıcak deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen çökelek bir gece boyunca 110°C de kurutuldu. Çökelek kurutulduktan sonra 200°C' de 3 saat kalsine edildi.

2.1.1. Üstten ekleme

AgNO₃ (Aldrich, %99,8) ve Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka, %99,0) ve Mn(NO₃)₂.4H₂O (Riedel, %97,0) istenilen molar oranda toplam sulu çözeltinin konsantrasyonu 0,1 M olacak şekilde deiyonize su kullanılarak hazırlandı. 1M' lık Na₂CO₃ çözeltisi karıştırıcıya kondu. Karıştırıcıya

constant. Since the solid phase reactions occurred and micropore, pore volume and surface area values decreased, the activity of the CO oxidation decreased. Arias et. al. (11) studied the NO reduction and CO oxidation at stoichiometric CO+NO+O₂ feed conditions with Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three way catalyst prepared by microemulsion technique. The Zr-Ce mixed oxide have promoting effect on both the NO reduction and CO oxidation reaction. Thammachart et. al. (12) tested the activity of the CeO₂-ZrO₂ mixed oxide prepared by sol-gel technique for the CO oxidation. It was obtained that the activity depended on the Ce/Zr ratio and decreased with decreasing this ratio. Jansson et. al. (13) investigated the low temperature CO activity of the Co₃O₄ catalyst. It was observed that the catalyst was deactivated under reaction conditions, the rate of deactivation raised with increasing CO and CO₂ concentrations and increased with temperature and O₂ concentration. Kung et. al. (14) investigated the low temperature CO activity of the supported Au catalyst. They observed the catalyst was very active.

In this study Ag- based metal oxide catalysts have been examined for the CO oxidation. The effect of water vapor, CO₂ and O₂ concentration were investigated for the reaction.

2. EXPERIMENTAL STUDIES

2.1. Catalyst preparation

2.1.1. Slow Precipitation

AgNO₃ (Aldrich,99.8%) , Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka , 99.0%) and Mn(NO₃)₂.4H₂O (Riedel, 97.0%) at desired molar ratios were dissolved in distilled water. The total concentration of the metals in the combined aqueous solution was 0.1 M. The 0.1 M Ag/Co (or 0.1 M Ag/Mn) solutions put in to the stirrer. A sodium carbonate solution (1M) was added to this solution with a stirring at a rate of 2-3 ml/min to make its pH 8. After making the pH of the solution 8, the precipitate was aged for 3h. And then the precipitate was filtered and washed with hot distilled water several times to remove the excess ions. The precipitate was then dried at 110 °C overnight. After drying the catalysts were calcined at 200°C for 3 hours .

2.1.2. Opposite Slow Precipitation

AgNO₃ (Aldrich,99.8%) , Co(NO₃)₂.6H₂O (Fluka, 99.0%) and Mn(NO₃)₂.4H₂O (Riedel, 97.0%) at desired molar ratios were dissolved in distilled water. The total concentration of the metals in the combined aqueous solution was 0.1 M. The sodium carbonate solution (1M)

0.1M'lık ($\text{AgNO}_3 + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çözeltisi karışımın pH'ı 8 olacak şekilde üstten eklenerek çöktürme gerçekleştirildi. Çökeleğin pH'ı 8 olacak şekilde yaklaşık 3 saat yaşlandırıldı. Daha sonra çökelek süzülür ve fazla iyonları uzaklaştırmak için sıcak deiyonize su ile yıkandı. Elde edilen çökelek bir gece boyunca 110°C 'de kurutuldu. Çökelek kurutulduktan sonra 200°C 'de 3 saat kalsine edildi.

2.2. Katalizör Karakterizasyonu

$\text{CuK}\alpha$ radyasyonlu (1.5406 \AA) üreten Rigaku dönen anodlu X-Ray difraktometre sistemi kullanılarak örneklerdeki fazlar belirlendi. 110°C 'de bir gün boyunca gazları ve nemi uzaklaştırılan örneklerin Monosorb (Quantochrome) sisteminde 77 K sıcaklığındaki sıvı azot kullanılarak BET yüzey alanları elde edildi. Üretilen katalizörlerin ısıl bozunma davranışını incelemek için Linseis L81 TGA (Termogravimetrik Analiz) cihazı kullanılarak TGA ölçümleri yapıldı.

2.3. Aktivite Çalışmaları

Katalitik aktivite deneyleri 50°C - 200°C sıcaklıkları arasında sabit yataklı quartz tüp reaktörde cam yünüyle desteklenmiş $\approx 25 \text{ mg}$ katalizör kullanılarak yapıldı. Aktivite çalışmalarına başlamadan önce katalizör hava ile 200°C 'de gözeneklerinde su kalmadığından emin oluncaya kadar kalsine edildi. Reaktant gazlarının tasarlanan konsantrasyonu %2 CO +% 98 N_2 ile birlikte % 100 N_2 ile karıştırılarak elde edildi. Reaktant gazlarının konsantrasyonu % 1 CO hava ile dengede olmak üzere toplam akış hızı 25 ml/min ($\text{SV} = 45000 \text{ h}^{-1}$) olacak şekilde reaksiyon yatağından geçirildi. Reaktör sistemi Şekil 1' de şematik olarak görülmektedir. Ürün gaz bileşimi termal kondaktivite dedektörlü (TCD) GC 350 gaz kromatografi ile belirlendi. Carposphere ile doldurulmuş kolon kullanıldı ve kolon sıcaklığı 75°C 'de sabit tutuldu. Su buharının etkisini görebilmek için yapılan deneylerde, reaktant gazları humidifiyerin içinden geçirildi.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Katalizör Karakterizasyonu

3.1.1. BET yüzey alanı

Çizelge 1' de bu çalışmada farklı hazırlama yöntemi ve farklı metal/metal oksit molar oranlarında hazırlanmış gümüş-kobalt ve gümüş-mangan kompozit oksit katalizörlerinin BET yüzey alan sonuçları görülmektedir. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün en yüksek yüzey alanına sahip olduğu elde edilmiştir. Çöktürme yönteminin değişmesiyle yüzey alan değerlerinin çok fazla olmasa da düştüğü elde edilmiştir. Çökeltmenin farklı yöntemle yapılması sonucunda fazlar birbirine farklı yapıda, farklı bağlarla bağlandığından yüzey alan değerlerinde değişime gözlenmiştir. Metal/metal oksit molar oranının azalmasıyla yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizöründe yüzey

was put in to the stirrer and a 0.1 M Ag/Co (or 0.1 M Ag/Mn) solution was added to this solution with a stirring at a rate of 2-3 ml/min to make its pH 8. After making the pH of the solution 8, the precipitate was aged for 3h. And then the precipitate was filtered and washed with hot distilled water several times to remove the excess ions. The precipitate was then dried at 110°C overnight. After drying, the catalysts were calcined at 200°C for 3 hours .

2.2. Catalyst characterization

X-Ray diffraction was used to identify the phases present in our samples as well as measuring the average crystallite sizes from observed line broadening through the use of Debye-Scherrer equation. A Rigaku rotating anode X-Ray diffractometer system generating Cu $\text{K}\alpha$ radiation was used to obtain the XRD patterns. All samples BET surface area, pore volume, average pore radius and pore size distribution was determined using Micromeritics-ASAP 2010 gas sorption system. Thermal analysis of the catalysts was conducted in the nitrogen atmosphere using Linseis 81 TGA analyzer.

2.3. Activity studies

The catalytic activity measurements were carried out in a fixed bed quartz tube reactor using catalyst packed between two quartz wool plugs. Before starting the activity studies, the catalysts were purged with air at 200°C for several hours to make the desired concentration. The reactant gases were obtained by blending 2%CO in N_2 and air. The reactant gases containing 1%CO in air were passed through the bed at a total flow rate of 25 ml/min ($\text{SV}=45000\text{h}^{-1}$). The reactor system is shown schematically in Figure 1. Carbon monoxide and carbon dioxide concentrations were determined by using GC 350 gas chromatograph equipped with a thermal conductivity detector (TCD). The column packing was carbosphere, and the column temperature was maintained at 60°C . For the water vapor effect, reactant gases were passes through a humidifier.

3. RESULTS and DISCUSSION

3.1. Catalyst characterization

3.1.1. BET surface areas

Table 1 shows the surface areas of the silver-cobalt and silver-manganese composite oxide catalysts which were synthesized by different preparation methods and at different metal/ metal oxide molar ratio. The best results were obtained in the catalysts 1:1 Ag/Co composite oxide prepared by the slow precipitation method. The surface area results showed small decreases as a result of preparing the catalyst with different precipitation methods. As a result of usage of the different preparation techniques, phases present in the catalyst formed at different structures so therefore a decrease in surface area results were obtained. The surface areas of the Ag/Co composite oxide catalysts prepared by slow precipitation decreased with decreasing metal/metal oxide molar ratio.

alan değerleri düşerken, üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizöründe yüzey alan değerlerinin yükseldiği elde edilmiştir.

However the surface areas of the Ag/Mn composite oxide catalysts prepared by the opposite slow precipitation increased with decreasing metal/metal oxide molar ratio.

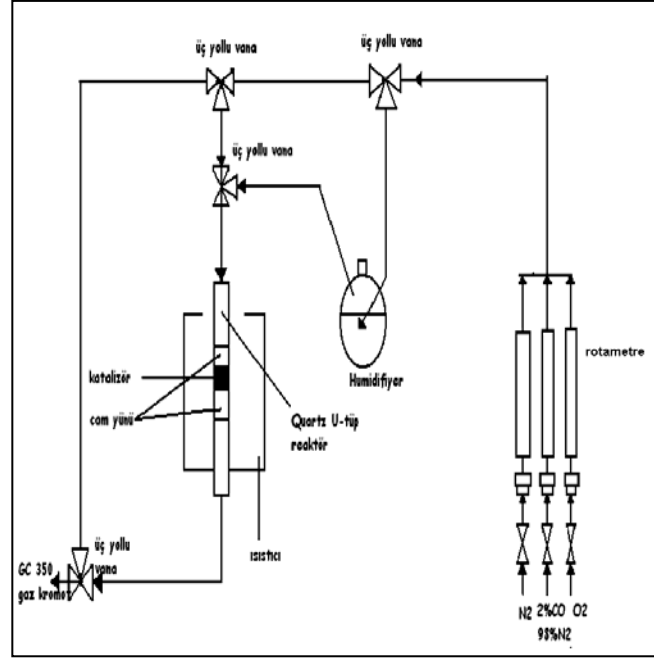


Figure 1. Schematic diagram of the CO oxidation reactor used in this study
Şekil 1. Katalitik aktivite deney sistemi akım şeması

3.1.2. X-Ray sonuçları

XRD analizleri katalizörlerde yer alan fazları belirlemek için kullanıldı. Diyagramlar incelendiğinde örneklerde belirlenen en şiddetli piklerin AgCoO_2 ve Co_3O_4 fazlarından kaynaklandığı görülmektedir. Gümüş mol oranının azalmasıyla bu piklere ek olarak Ag_2O fazına da rastlanmaktadır. Şekil 2' de farklı hazırlama yöntemi ve farklı metal/metal oksit molar oranlarında hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün XRD diyagramları görülmektedir. AgCoO_2 pikleri yaklaşık olarak en fazla $2\theta = 37,604^\circ$, $39,241^\circ$, $44,34^\circ$, $59,13^\circ$ ve $65,9^\circ$ ' da rastlandı. Co_3O_4 fazının pikleride $2\theta = 36,853^\circ$, $59,13^\circ$ ve $65,2387^\circ$ frekanslarında görüldü. Genel olarak bakıldığında katalizörün amorf bir yapıya sahip olduğu ve farklı iki şekilde çöktürmenin fazların oluşumunda bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır.

3.1.2. X-Ray Results

XRD were used to identify the phases present in our catalysts. All of the catalysts gave the same peaks which were due to the AgCoO_2 and Co_3O_4 . Due to the decreasing of Ag molar ratio Ag_2O peaks were obtained. Figure 2 shows the XRD spectra of the Ag/Co composite oxide catalysts prepared by the different preparation methods at different metal/metal oxide molar ratio. The silver cobalt oxide (AgCoO_2) peaks were observed at $2\theta = 37.604^\circ$, 39.241° , 44.34° , 59.13° and 65.19° and cobalt oxide (Co_3O_4) peaks observed at $2\theta = 36.853^\circ$, 59.13° and 65.238° . Preparing the catalysts by different preparation methods has no effect on the catalysts phases and catalysts have amorphous structure.

Table 1. The BET surface areas of the Ag/Co ad Ag/Mn composite oxide catalysts synthesized by different preparation method and at different metal/metal oxide molar ratio

Çizelge 1. Farklı hazırlama yöntemi ve farklı metal/metal oksit molar oranlarda hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn kompozit oksit katalizörünün BET yüzey alanları

Catalysts/ Katalizör	BET Surface Area, m ² /g
1:1 Ag/Co, slow precipitation, after dried 110 ⁰ C / 1:1 Ag/Co, yavaş ekleme, 110 ⁰ C de kurutulduktan sonra	149
1:1 Ag/Co, slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:1 Ag/Co, yavaş ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	182,6
1:1 Ag/Co, opposite slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:1 Ag/Co, üstten ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	166,9
1:4 Ag/Co, slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:4 Ag/Co, yavaş ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	144,4
1:1 Ag/Mn, slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:1 Ag/Mn, yavaş ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	46,61
1:1 Ag/Mn, opposite slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:1 Ag/Mn, üstten ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	44,37
1:4 Ag/Mn, opposite slow precipitation, calcined at 200 ⁰ C for 3 hour/ 1:4 Ag/Mn, üstten ekleme, 200 ⁰ C de 3 saat kalsine olmuş	86,38

Şekil 3' de farklı molar oranlarda farklı hazırlama yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörünün XRD spektrum sonuçları görülmektedir. Diyagramlar incelendiğinde Ag/Mn katalizörlerinin Ag/Co katalizörlerinden daha karmaşık bir yapıda faz oluşturduğu elde edilmiştir. Katalizörlerde genel olarak $2\theta=28,67^{\circ}$, $44,17^{\circ}$, 47° , $54,44^{\circ}$ ve $54,28^{\circ}$ frekanslarında MnO ve Mn₂O₃ fazlarına; $2\theta=28,67^{\circ}$ de Mn₃O₄ fazına; $2\theta=60^{\circ}$ ve $64,52^{\circ}$ de Mn₃O₄ ve Mn₂O₃ fazlarına ve $2\theta=32,64^{\circ}$, $38,66^{\circ}$ de Ag₂O fazına rastlanmaktadır. Buda Ag/Mn kompozit oksidin Mn' in değişik oksit türlerini içerdiğinden çok karmaşık yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

3.1.3. Termogravimetri sonuçları

Şekil 4' de farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 molar oranda gümüş-kobalt kompozit oksit ve 1:1 molar oranda gümüş-mangan kompozit oksit katalizörünün 110⁰C' de kurutulduktan sonra elde edilmiş örneklerin termogramları görülmektedir. 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemiyle elde edilen Ag/Co kompozit oksit katalizöründe oda sıcaklığından 366⁰C' ye kadar % 9' luk bir madde kaybı söz konusudur. 366⁰C-545⁰C arasında % 4,9' luk bir madde kaybı da olduktan sonra numunede 545⁰C ve 800⁰C' da % 1,8' lik bir madde kaybı olmaktadır. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemiyle elde edilmiş Ag/Co kompozit oksit katalizöründe 20⁰C ile 371⁰C arasında % 5,6' lik bir madde kaybı gözlenmiştir. 371⁰C ile 551⁰C arasında da % 3,9' luk bir madde kaybı olduktan sonra 551⁰C ile 802⁰C arasında da % 3,8' lik bir madde kaybı daha olmaktadır. Yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizöründe toplam olarak % 15,7' lük madde kaybı olurken üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizöründe toplam olarak % 13,3' lük madde kaybı oluyor.

1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemiyle elde edilen Ag/Mn kompozit oksit katalizöründe oda sıcaklığından 495⁰C' ye kadar % 14' lük bir madde kaybı olduktan sonra bu sıcaklıktan 800⁰C' ye kadar da % 10,3' lük bir madde kaybı daha oluyor. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemiyle elde edilen Ag/Mn kompozit oksit katalizöründe oda sıcaklığından 180⁰C' ye kadar % 14'

Figure 3 shows the XRD spectra of the Ag/Mn composite oxide catalysts synthesized by the different preparation methods at different calcination temperatures. It was obtained that the Ag/Mn catalysts more performed complex structures than the Ag/Co catalysts. The MnO and Mn₂O₃ peaks observed at $2\theta=28,67^{\circ}$, $44,17^{\circ}$, 47° , $54,44^{\circ}$ and $54,28^{\circ}$; Mn₃O₄ peak was observed at $2\theta=28,67^{\circ}$; Mn₂O₃ and Mn₃O₄ peaks observed at $2\theta=60^{\circ}$ and $64,52^{\circ}$; Ag₂O peaks were observed at $2\theta=32,64^{\circ}$ and $38,66^{\circ}$.

3.1.3 Thermogravimetry results

Figure 4 shows the thermograms of the 1:1 silver-cobalt composite oxide and 1:1 silver-manganese composite oxide catalyst after drying at 110⁰C. 1:1 Ag/Co composite oxide prepared by the opposite slow precipitation showed a gradual weight loss of $\approx 9\%$ in heating from room temperature to 360⁰C, most likely corresponding to loss of adsorbed water and carbonate which was not removed in drying. Between 360⁰C and 545⁰C $\approx 4,9\%$ weight loss was observed and finally 545⁰C to 800⁰C 1.8% weight loss was observed. 1:1 Ag/Co composite oxide prepared by the slow precipitation showed a weight loss of 5.6% from room temperature to 371⁰C. Between 371⁰C and 551⁰C 3.9% weight loss was observed and from 551⁰C to 802⁰C 3.8% weight loss was observed. Total weight loss observed at Ag/Co composite oxide catalysts prepared by slow precipitation is 15.7% and at Ag/Co composite oxide catalyst by prepared opposite slow precipitation is 13.3%.

The 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared by opposite slow precipitation showed a weight loss 14% from room temperature to 495⁰C. Between 495⁰C and 800⁰C 10.3% weight loss was observed. 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared by slow precipitation showed a weight loss 14% from room temperature to 180⁰C; between 180⁰C and 232⁰C 15.4% weight loss; from 232⁰C to 715⁰C 4.5% weight loss was observed. Although Ag/Mn composite oxide catalysts prepared by slow precipitation gave the total weight loss of 33.3%, Ag/Mn composite oxide

lük bir madde kaybı oluyor, 180°C ile 232°C sıcaklıkları arasında % 15,4' lük bir madde kaybı olduktan sonra 232°C ile 715°C sıcaklıkları arasında % 4,5' lik bir madde kaybı daha oluyor. Yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe toplam olarak % 33,9' luk madde kaybı olurken üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe toplam olarak % 24,3' lük madde kaybı oluyor. Bu sonuçlar incelendiğinde hemen hemen aynı sıcaklıklarda madde kayıplarının meydana geldiği görülmektedir. Şekil 2 ve Şekil 3 incelendiğinde Ag/Mn katalizörlerinin Ag/Co katalizörlerinden daha farklı yapıda oksitler içermesinden dolayı oda sıcaklığından 800°C' ye kadar daha fazla madde kaybı gösteriyor.

Alkali çözeltinin (sodyum karbonat) farklı eklenmesinin madde kaybını değiştirdiği görülmektedir. Katalizörlerde daha sonra ~230°C civarında ilk olarak madde kaybı gümüş kobalt oksitdeki (AgCoO₂) oksijen bağının parçalanıp kobalt oksit (Co₃O₄) ve gümüş okside (Ag₂O) dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. İkinci madde kaybı ~500°C Ag₂O deki oksijen bağının parçalanıp metalik fazdaki gümüşe dönüşmesinden kaynaklanmaktadır.

prepared by opposite slow precipitation gave the total weight loss of 24.3%. Weight loss was observed at almost the same temperatures. The Ag/Mn composite oxide catalyst performed more weight loss than Ag/Co composite catalyst since the Ag/Mn composite oxide involve different type of oxide. The first weight loss step seen at ≈200°C is due to the removing of carbonate ions and water. Different addition methods of alkali solution (Na₂CO₃) to the Ag-salt solution, changes the weight loss. The second weight loss was observed at ≈230°C by decomposition of AgCoO₂ to Co₃O₄ and Ag₂O. The third weight loss was observed at ≈500°C by decomposition of Ag₂O to metallic Ag.

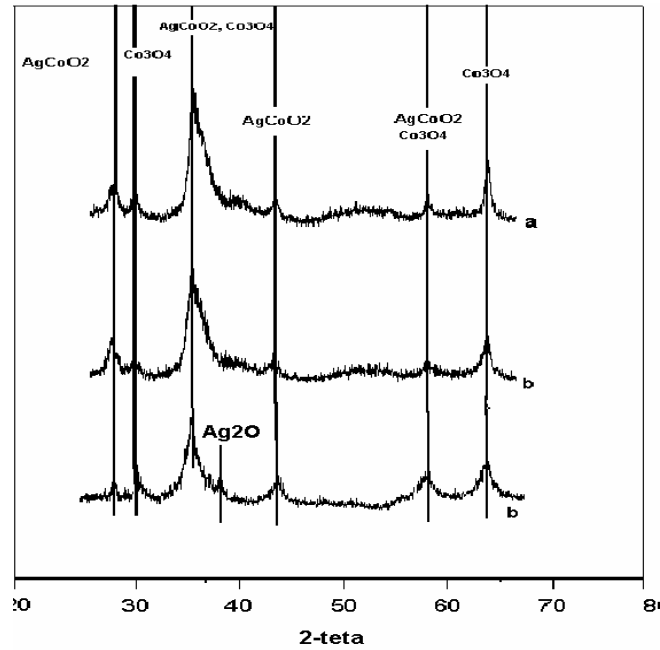


Figure 2. XRD spectra of the Ag/Co composite oxide catalysts synthesized by different preparation methods and at different metal/metal oxide molar ratio, a: 1:1 slow precipitation, b: 1:1 opposite slow precipitation, c: 1:4 slow precipitation
Şekil 2. Farklı hazırlama yöntemi ve farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün XRD diyagramları: a:1:1 yavaş ekleme, b: 1:1 üstten ekleme, c: 1:4 yavaş ekleme)

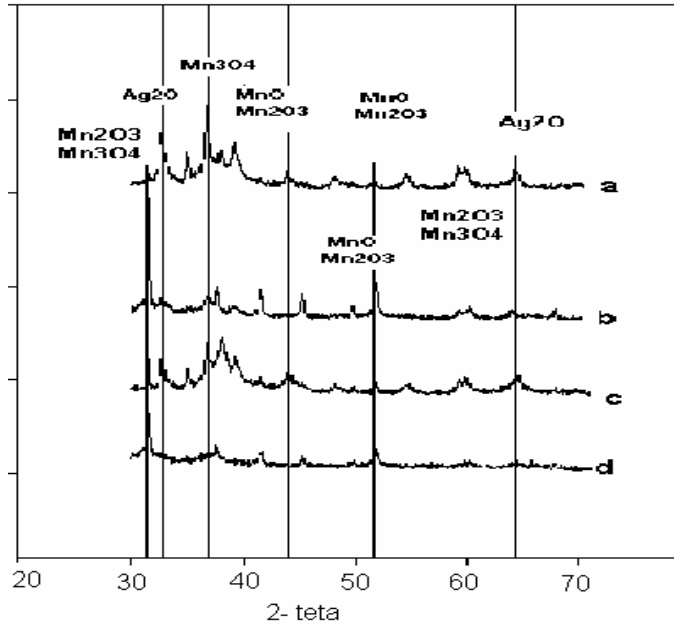


Figure 3. XRD spectra of the Ag/Mn composite oxide catalysts synthesized by different preparation methods and at different metal/metal oxide molar ratio, a: 1: 1 slow precipitation, b: slow precipitation, c: 1:1 opposite slow precipitation, d: 1:4 opposite slow precipitation

Şekil 3. Farklı hazırlama yöntemi ve farklı metal/metal oksit oranlarında hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörünün XRD diyagramları: (a: 1:1 yavaş ekleme, b: 1:4 yavaş ekleme, c: 1:1 üstten ekleme, d: 1:4 üstten ekleme)

3.2. Katalitik aktivite testleri

Katalitik aktivite deneyleri oda sıcaklığı ile 200°C arasında yapılmıştır. % 1 CO ve % 99 hava kompozisyonunda olan besleme karışımıyla 25 ml/min akış hızında 25 mg katalizör ile Şekil 1' deki deney sistemi kullanılarak yapılmıştır. Reaksiyon sonunda reaktörden çıkan gaz karışımından 1 ml' lik bir örnek bir enjektör vasıtası ile alınarak gaz kromatografa verilmiştir ve bu ürün içindeki gaz bileşimi ölçülmüştür. Şekil 5' de farklı metal/metal oksit oranlarında farklı hazırlama yöntemiyle hazırlanmış gümüş-kobalt ve gümüş-mangan kompozit oksit katalizörlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları görülmektedir. Bu katalizörler arasında 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün %50 dönüşüm sıcaklığı $T < 50^{\circ}\text{C}$ olarak sahip olduğu ve %100 dönüşümü 120°C ' de verdiği elde edilmiştir. 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün %50 dönüşüm sıcaklığı $T < 78^{\circ}\text{C}$ olarak sahip olduğu ve %100 dönüşümü 120°C ' de verdiği elde edilmiştir. 1:4 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün %50 dönüşüm sıcaklığı 105°C olarak sahip olduğu ve %100 dönüşümü 141°C ' de verdiği gözlenmiştir. Farklı metal/metal oksit oranlarında yürütülen çalışmalarda katalitik aktivitenin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gümüş mol oranının azalması ile azaldığı görülmüştür. 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizörünün %50 dönüşüm sıcaklığının 30°C ' den düşük sıcaklıklarda olduğu ve % 100 dönüşümü 110°C ' de verdiği; 1:4 molar oranda üstten ekleme

3.2. Catalytic Activity Testing

The catalytic activity measurements were carried out in a fixed bed quartz tube reactor using 25-45 mg of catalysts at different reaction temperatures in the range of 20-200°C. The concentration of the reactant gases containing 1% CO in air were passed through the bed at a total flow rate of 25 ml/min. The reactor system is shown schematically in Figure 1. The product gas composition was determined by using a gas chromatograph. Figure 5 shows the catalytic activity of the Ag/Co and Ag/Mn composite oxide catalyst synthesized at different preparation methods and at different metal/metal oxide molar ratio as a function of temperature. Among the catalysts 1:1 Ag/Co prepared by slow precipitation has the 50 % conversion temperature of $T < 50^{\circ}\text{C}$ and gave the 100% conversion at 120°C . 1:1 Ag/Co prepared by opposite slow precipitation has the 50% conversion temperature of 78°C and a 100% conversion temperature of 120°C . It was obtained that the 1:4 Ag/Co composite oxide prepared slow precipitation has the 50% conversion temperature of 105°C and a 100% conversion temperature of 141°C . It was shown that the catalytic activity as a function temperature of the catalyst prepared at different metal/metal oxide molar ratio decreased with decreasing the silver molar ratio. 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared by opposite slow precipitation has the 50% conversion temperature below 30°C and has the 100% conversion temperature of 110°C . 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared by opposite slow precipitation has the 50% conversion temperature of 78°C and has the 100% conversion temperature of 137°C .

According to the catalytic measurements 1:1 Ag/Co

yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe %50 dönüşüm verme sıcaklığının 78°C olduğu ve %100 dönüşüm sıcaklığının da 137°C olduğu elde edilmiştir.

Aktivite deney sonuçları incelendiğinde katalizörler arasında 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ve üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörü ile 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin en iyi sonuçları verdiği görülmektedir. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizörünün yüzey alanının 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizöründen daha yüksek olduğu için diğer çalışmalarda, karbondioksit, su buharı ve farklı oksijen konsantrasyonunun etkisini incelemek için yapılan deneylerde 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co katalizörü ve 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn katalizörü kullanıldı.

3.2.1. Karbondioksit ve su buharının katalitik aktiviteye etkisi

Karbon monoksit oksidasyon katalizörleri yanmadan kaynaklanan havanın kirlenmesini kontrol için tasarlanan aletlerde, hava temizleme maskelerinde, hava temizleyici katalitik filtrelerde kullanıldığı için bu katalizörler CO' in yanında hava içinde bulunan CO₂ ve H₂O ile sürekli aynı yerde bulunmaktadır. Aynı zamanda seçici olarak karbon monoksit oksidasyon katalizörlerinin yeni ve potansiyel olarak kullanıldığı yer gazolin ve metanolün katalitik reforming'i ile elde edilen ürün içindeki CO' in giderilmesidir. Bu katalizörler H₂, CO₂, H₂O, CO kompozisyonundaki karışımı hidrojen zengin bir karışım verecek şekilde okside etmektedir.

composite oxide catalysts prepared at slow and opposite slow precipitation methods and 1:1 Ag/Mn composite oxide catalyst prepared at opposite slow precipitation gave the best results. Since the 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by slow precipitation has a higher surface area than 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by opposite slow precipitation method, 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by slow precipitation and 1:1 Ag/Mn composite oxide catalysts prepared by opposite slow precipitation are used to study the effect of the CO₂, water vapor and different O₂ concentration for the CO oxidation reaction.

3.2.1. Effect of carbon dioxide and water vapor on the catalyst activity

Since the carbon monoxide oxidation catalyst are used at the design of the air purification devices, air cleaning masks and air cleaning catalytic filters, these catalysts are found with CO₂ and H₂O conditions along with CO. At the same time newly and potentially selective CO oxidation catalysts are used to remove CO in the catalytic removing production gases at gasoline and methanol. These catalyst can oxidize the feed gas which includes H₂, CO₂, H₂O, CO to produce a hydrogen rich stream.

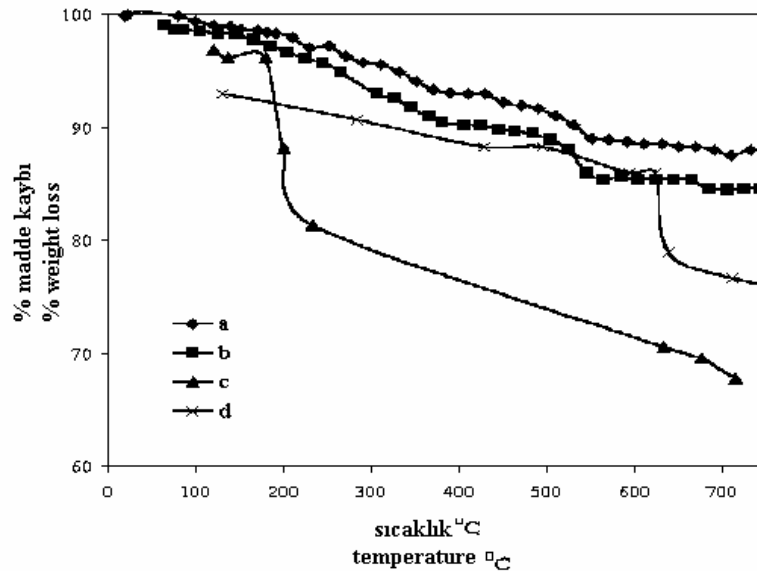


Figure 4. Thermogram of the 1:1 Ag/Co and 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared at different preparation methods dried at 110°C . a: 1:1 Ag/Co slow precipitation, b: 1:1 Ag/Co opposite slow precipitation, c: 1:1 Ag/Mn slow precipitation, d: 1:1 Ag/M opposite slow precipitation

Şekil 4. Farklı hazırlama yöntemiyle sentez edilmiş 1:1 Ag/Co ve 1:1 Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin 110°C ' de kurutulduktan sonra elde edilmiş örneklerinin termogramları: (a) 1:1 Ag/Co yavaş ekleme, (b) 1:1 Ag/Co üstten ekleme, (c) 1:1 Ag/Mn yavaş ekleme, (d) 1:1 Ag/Mn üstten ekleme

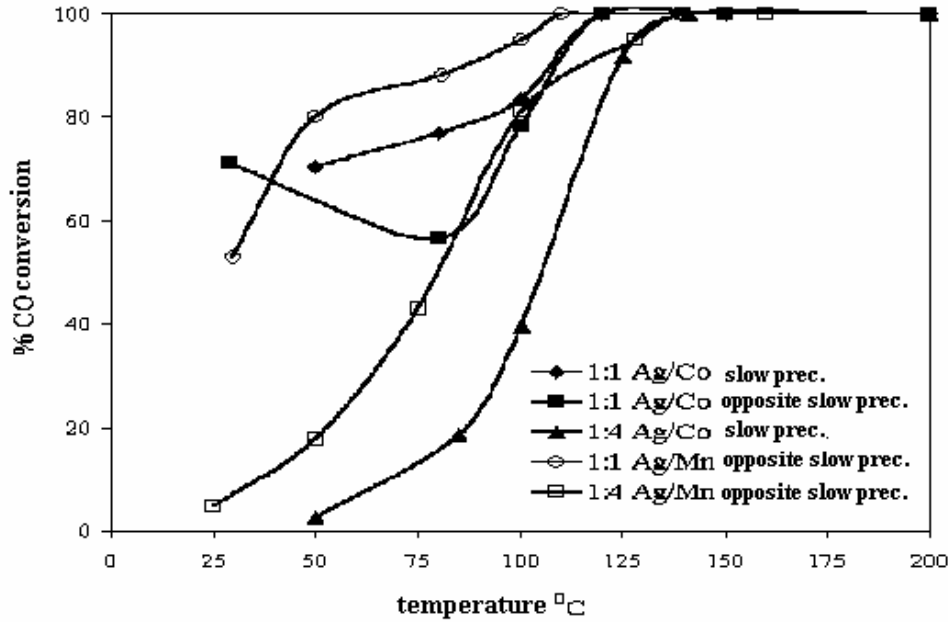


Figure 5. The catalytic activity as a function of temperature for the Ag/Co and Ag/Mn composite oxide catalysts synthesized by different preparation methods and at different metal/metal oxide molar ratio.

Şekil 5. Farklı metal/metal oksit molar oranında ve farklı hazırlama yöntemine göre hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn kompozit oksit katalizörlerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları (%1 CO, %99 hava, 45000h⁻¹, 25mg katalizör)

Dolayısıyla CO₂ ve H₂O' un üretilen karbon monoksit oksidasyonu katalizörlerinin aktivitesine nasıl etki ettiğinin bilinmesinin çok büyük bir önemi vardır.

Şekil 6' da beslemede CO₂ bulunması halinde katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları görülmektedir. Beslemede CO₂ bulunması halinde % 50 dönüşüm sıcaklıkları yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 1:1 Ag/Co katalizöründe 100°C' ye; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 1:1 Ag/Mn katalizöründe 149°C' ye yükseldiği görülmektedir. Kirlenici olarak nitelendirilen karbon dioksit beslemede bulunması durumunda; CO₂ katalizörün aktif merkezleri üzerinde adsorplanabilir ve dolayısıyla aktivite düşebilir.

Beslemede CO₂ ve H₂O bulunması halinde katalizörlerin sıcaklığın fonksiyonu olarak elde edilen katalitik aktivite deney sonuçları Şekil 6' da görülmektedir. Katalitik aktivite deney sonuçlarına bakıldığında yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış 1:1 Ag/Co katalizöründe 156°C' ye; üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış 1:1 Ag/Mn katalizöründe 118°C' ye yükseldiği görülmektedir. Beslemede CO₂ ve su buharı bulunması durumunda üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co ve Ag/Mn katalizörlerinde 180°C' den sonra; yavaş ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Co katalizöründe 200°C' den sonra %100 dönüşüm elde edilmiştir. Ortamda su buharı bulunduğu için gözencikler su buharı ile kapandığından dolayı suyun kaynama noktasından düşük sıcaklıklarda aktivite de düşme elde edilmiştir ve bu nedenle de karbon monoksit aktif merkezlere fazla etkileşemediğinden dolayı katalitik aktivite de bozulma gözlenmiştir. Ama su buharının 110°C' den sonra uzaklaşmasından dolayı aktivite de yükselme beklenmekte fakat beslemede reaksiyon sonucu

Therefore the effect of CO₂ and water vapor on the catalytic activity of the catalyst is very important.

Figure 6 shows the catalytic activity as a function of the catalyst when the feed includes CO₂. It was shown that when the feed includes CO₂, the 50% conversion temperature of the 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by opposite slow preparation method increased to 100°C, 1:1 Ag/Mn composite oxide catalyst prepared by opposite slow preparation method increased to 149°C. If CO₂ occur in the feed composition as a impurity it may be adsorbed on the active site of the catalyst so the activity of the catalyst may decrease.

The effect of CO₂ and H₂O on the catalyst activity is shown in Figure 6 as a function of temperature. The 50% conversion temperature of the 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by slow precipitation increased to 156°C; 1:1 Ag/Mn composite oxide catalyst prepared by opposite slow precipitation increased to 118°C as shown in Figure 6. The 100% conversion of the 1:1 Ag/Co and 1:1 Ag/Mn prepared by opposite slow precipitation were obtained at after 180°C and 100% conversion of 1:1 Ag/Co prepared by slow precipitation obtained after 200°C. At temperatures below the boiling point of water, our catalyst lost activity in the presence of large amounts of water with CO₂. It was possible between pore blockage due to condensation and blockage of carbondioxide adsorption due to adsorbed water.

The 50% conversion temperature and 100% conversion temperature of the catalysts decreased at the two conditions (CO₂ and CO₂ with H₂O) in contrast with the normal feed condition which consist of only 1% CO in air. However the activity of the 1:1 Ag/Mn composite oxide catalyst prepared by slow precipitation method has good activity in the feed condition which included

oluşan ürünlerden CO_2 ' in aktif merkezler üzerinde adsorplanabileceğinden dolayı aktivite de düşme elde edilmiştir.

Her iki durumda normal besleme şartlarına göre % 50 dönüşüm sıcaklıklarının ve % 100 dönüşüm sıcaklıklarının yükseldiği yani aktivitenin düştüğü görülmektedir. Ama üstten ekleme yöntemiyle hazırlanmış Ag/Mn katalizöründe CO_2 ve sulu beslemenin sadece CO_2 ' li besleme şartlarındaki aktivitesine göre daha iyi olduğu görülmektedir. Yani ortamda CO_2 ' in yanında su buharının olmasının katalitik aktivitesi üzerinde pozitif bir etki yaptığı görülmektedir. Ag/Co oksit katalizörlerinde 100°C ' den sonra dönüşümün arttığı gözlenmiştir. Ag/Mn için ise CO_2 zehirleyici etki göstermekte, katalizör aktivitesini kaybetmektedir. Her iki durumda CO_2 ve H_2O buharının aktiviteyi düşürücü etki yaptığı gözlenmiştir.

$\text{CO}+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}+$ air than the feed condition which included $\text{CO}+\text{CO}_2$ +air only. For the Ag/Co catalyst, conversions increased at 100°C . The Ag/Mn catalysts lost activity because of the poisoning effect of CO_2 . As a result it was obtained that activity decreases at both conditions.

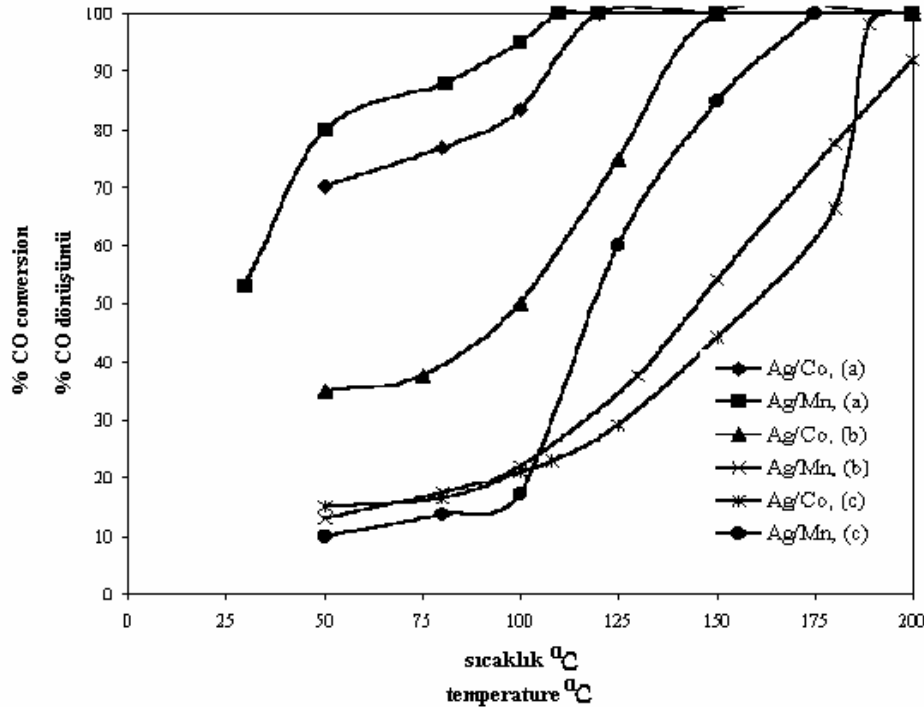


Figure 6. Effect of the CO_2 and H_2O on the activity of the catalysts (1:1 Ag/Co slow precipitation and 1:1 Ag/Mn opposite slow precipitation) as a function of temperature for the CO oxidation (a: 1% CO, 99% air, b: 1% CO, 15% CO_2 , 84% air, c: 1% CO, 15% CO_2 , 2.5% H_2O , 81.5% air)

Şekil 6. Beslemede CO_2 ve H_2O olması halinde katalizörlerin (1:1 Ag/Co yavaş ekleme ve 1:1 Ag/Mn üstten ekleme) sıcaklığın fonksiyonu olarak CO oksidasyonu için aktivitesi: a: (%1 CO, %99 hava), b: (%1 CO, %15 CO_2 , %84 hava), c: (%1 CO, %15 CO_2 , %2.5 H_2O , %81.5 hava)

3.2.2. Katalizör aktivitesine oksijen konsantrasyonunun etkisi

Şekil 8' de düşük oksijen konsantrasyonunun CO oksidasyonuna etkisi görülmektedir. Besleme %1 CO, %6 O_2 ve geri kalan N_2 karışımından oluşmaktadır. 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün %50 dönüşüm verme sıcaklığı $T < 50^\circ\text{C}$ den $T < 80^\circ\text{C}$ ye yükselmiştir ve %100 dönüşümü 150°C ' de vermektedir. 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörünün %50 dönüşüm verme sıcaklığı $T < 78^\circ\text{C}$ den 100°C ' ye yükselmiştir. 1:1 molar oranda üstten ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Mn kompozit oksit katalizörü

3.2.2. Effect of the oxygen concentration on the catalyst activity

Figure 7 shows the effect of the low concentration of oxygen and low concentration oxygen with CO_2 on the CO oxidation. The feed consists of 1% CO, 6% O_2 and the remaining N_2 . The light of temperature of the 1:1 Ag/Co composite oxide catalysts prepared by slow precipitation increased from $T < 50^\circ\text{C}$ to $T < 80^\circ\text{C}$ and has the 100% conversion at 150°C . The $T_{1/2}$ temperature of the 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by opposite slow precipitation increased from $T < 78^\circ\text{C}$ to 100°C . The 1:1 Ag/Mn composite oxide catalyst prepared by opposite slow precipitation gave the 50% conversion at 124°C . The

%50 dönüşümü 124°C de vermiştir. Şekil 8'de beslemede düşük oksijen konsantrasyonu ile CO₂' in CO oksidasyonuna etkisi görülmektedir. Katalitik aktiviteye farklı oksijen konsantrasyonu ile CO₂ etkisi için deneylerde %1 CO, %6 O₂, %23 CO₂ ve geri kalan N₂ olan besleme gaz karışımı ile çalışıldı. Her üç katalizörde de %50 dönüşüm verme sıcaklığı 110°C' nin üzerine yükseldiği ve %100 dönüşüm verme sıcaklığının da 195°C' nin üzerinde olduğu elde edildi. Oksijen konsantrasyonunun düşmesi sonucu düşük sıcaklıklarda aktivitenin çok düşük olduğu gözlenmiştir. Katalizörlerin yüksek O₂ konsantrasyonunda düşük sıcaklık ortamında oldukça uygun ve aktif olduğu gözlenmiştir.

4. SONUÇLAR

Katalitik aktivite deneylerinde elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde Çizelge 2' de verildiği gibidir. 1:1 yavaş ekleme Ag/Mn katalizörü A sütunundaki reaksiyon şartlarında en iyi katalitik aktiviteyi verirken, reaksiyon koşullarının değişmesiyle (B,C,D,E) aktivitesinde önemli ölçüde değişme meydana gelmiştir. 1:1 yavaş ekleme Ag/Co katalizörü A ve D reaksiyon koşulları için istenilen bir aktivite vermiştir. Genel olarak incelendiğinde oda sıcaklığı ile 200°C arasında 1:1 molar oranda yavaş ekleme yöntemi ile hazırlanmış Ag/Co kompozit oksit katalizörü fazla O₂ ve stokiometrik oksijen içeren reaksiyon koşulları için çok iyi aktivite verirken ortamda su buharı ve CO₂ bulunması aktivitesini düşürmüştür.

experiments were made to investigate the effect of the low concentration oxygen with CO₂ in the feed conditions that consists of 1% CO, 6% O₂, 23% CO₂ and the remaining N₂. The 50% conversion temperature increase above 110°C and the 100% conversion temperature increased above 195°C for the three catalysts. It was obtained that the catalytic activity of the catalyst decreased at low temperatures in the low oxygen concentration. All catalysts have good activity in excess oxygen concentration and at high temperatures.

4. CONCLUSION

The catalytic activity results are shown in Table 2. The 1:1 Ag/Mn composite oxide prepared by slow precipitation gave the best activity in the reaction condition (called A) but activity of the catalyst changed strongly by changing reaction condition (B, C, D, E). For the reaction condition A and D, 1:1 Ag/Co composite oxide catalyst prepared by slow precipitation gave good activity. Generally, 1:1 Ag/Co composite oxide prepared by slow precipitation catalyst performed good activity in an excess of O₂ and stoichiometric feed conditions, but the activity of the catalyst decreased when the feed gas consisted of CO₂+H₂O.

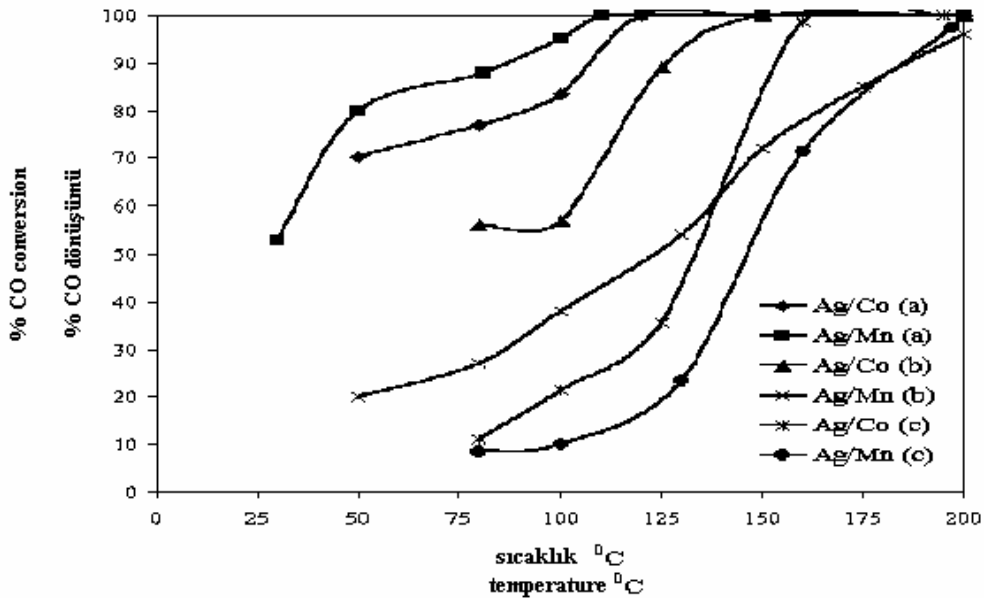


Figure 7. Activity of the catalysts at different oxygen concentrations as a function of temperature, a: (1% CO, 99% air), b: (1% CO, 6% O₂, and remaining N₂), c: (1% CO, 6% O₂, 23% CO₂ and remaining N₂)

Şekil 7. Farklı oksijen konsantrasyonunun olması halinde sıcaklığın fonksiyonu olarak CO oksidasyonu için aktivitesi: a: (%1 CO, %99 hava), b: (%1 CO, %6 O₂, geri kalan N₂), c: (%1 CO, %6 O₂, %23 CO₂, geri kalan N₂)

Table 2. Results of the catalytic activity
Çizelge 2. Katalitik aktivite deney sonuçları

	50% conversion temperature, $T_{1/2}$ ($^{\circ}$ C) %50 dönüşüm sıcaklığı, $T_{1/2}$ ($^{\circ}$ C)				
	A	B	C	D	E
Catalysts/ Katalizör	%1 CO, %99 air	%1CO,%15 CO ₂ ,%84 air	%1 CO, %15 CO ₂ ,%2.5 H ₂ O, %81.5 air	%1 CO, %6 O ₂ , remain N ₂	%1 CO, %6 O ₂ , % 23 CO ₂ , remain N ₂
1:1 Ag/Co slow precipitation/ 1:1 Ag/Co yavaş ekleme	<50 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C	156 $^{\circ}$ C	<80 $^{\circ}$ C	110 $^{\circ}$ C>
1:1 Ag/Co opposite slow precipitation/ 1:1 Ag/Co üstten ekleme	<78 $^{\circ}$ C				
1:4 Ag/Co slow precipitation/ 1:4 Ag/Co yavaş ekleme	105 $^{\circ}$ C				
1:1 Ag/Mn opposite slow precipitation/1:1 Ag/Mn üstten ekleme	<30 $^{\circ}$ C	149 $^{\circ}$ C	118 $^{\circ}$ C	124 $^{\circ}$ C	110 $^{\circ}$ C>
1:4 Ag/Mn opposite slow precipitation/1:4 Ag/Mn üstten ekleme	78 $^{\circ}$ C				

REFERENCES/ KAYNAKLAR

- Gardner, S., Hoflund, G.B., Upruch, B.T., Schryer, D.R., Kielin, E.J. ve Sryer, J., "Comparison of the performance characteristics and Pt/SnO_x and Au/MnO_x catalysts for the low temperature CO oxidation", *Journal Of Catalysis*, 129: 114-120 (1991).
- Tanielyan, H.S. ve Augustine, R.L., "Effect of catalyst pretreatment on the Oxidation of CO₂ over coprecipitated gold catalysts", *Applied catalysis*, 85: 73-87 (1992).
- Güldür, Ç., Güleri, E., Srivannovit, S. ve Osuwan, S., "CO oxidation by silver cobalt composite oxide", *Applied Catalysis A: General*, V:182(1): 147-163 (1999).
- Thormahlen, P., Skoglundh, M., Fridell, E. ve Andersson, B., "Low temperature CO oxidation over platinum and cobalt oxide catalysts", *Journal of Catalysis*, 188: 300-310 (1999).
- Jansson, J., "Low temperature CO oxidation over Co₃O₄/Al₂O₃", *Journal of Catalysis*, 194: 55-60 (2000).
- Lopez, T., Asomoza, M. ve Gomez, R., "Novel Pt-Sn/Al₂O₃ sol-jel catalysis: synthesis and thermal characterization", *Materials Letters*, 19: 193-190 (1994).
- Akın, A.N., Kılaz, G., İşli, A.İ., Önsen, Z.İ., "Development and characterization of Pt-SnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts", *Chemical Engineering Science*, 56: 881-888 (2001).
- Venezia, A. M., Liottas, L. F., Deganello, G., Schay, Z., Horvath, D., Gucci, L., "Catalytic CO oxidation over pumice supported Pd-Ag catalysts", *Applied Catalysis A: General*: 211: 167-17 (2001).
- Thormahlen, P., Fredell, E., Cruise, N., Skoglundh, M., Palmqvist, A., "The influence of CO₂, C₃H₆, NO, H₂, H₂O or SO₂ on the low temperature oxidation of CO on a cobalt-aluminate spinel catalyst (Co_{1.66}Al_{1.34}O₄)", *Applied Catalysis B: Environmental*, 31: 1-12 (2001).
- Xiaoyuan, J., Cuanglie, L., Renxian, Z., Jianxin, M., Yu, C., Xiaoming, Z., "Studies of pore structure, temperature-programmed reduction performance and microstructure of CuO/CeO₂ catalysts", *Applied Surface Science*, 173: 208-220 (2001).
- Arias, A. M., Garcia, M. F., Juez, A. I., Hungria, A. B., Anderson, J. A., Conesa, J. C., Soria, J., "New Pd/Ce_xZr_{1-x}O₂/Al₂O₃ three way catalysts prepared by microemulsion Part 2. In situ analysis of CO oxidation and NO reduction under stoichiometric CO+NO+O₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, 31: 51-60 (2001).
- Thammachart, M., Meeyoo, V., Risksamboon, T., Osuwan, S., "Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-jel technique: CO oxidation", *Catalysts Today*, 68: 53-61 (2001).

13. Jansson, J., Palmqvist, A. E. C., Fridell, E., Skoglundh, M., Österlund, L., Thormahlen, P., Loger, V., “On the catalytic activity of Co_3O_4 in low temperature CO oxidation”, *Journal of Catalysis*, 211: 387-397 (2002).
14. Kung, H. H., Kung, M. C., Costello, C. K., “Supported Au catalysts for low temperature CO oxidation”, *Journal of Catalysis*, 216: 425-432 (2003).

Received/ Geliş Tarihi: 14.03.2003 Accepted/Kabul Tarihi: 16.12.2003