

# PROPANIN OKSİDATİF DEHİDROJENASYONU İÇİN DOĞRUDAN SENTEZ VE EMDİRME YÖNTEMLERİYLE HAZIRLANMIŞ MCF DESTEKLİ V-Mo-Nb KATALİZÖRLERİ

Sena Yaşyerli\*, Özge Aktaş

Gazi Üniv., Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Böl., 06570, Maltepe-Ankara; TURKEY

\* [svasyerli@gazi.edu.tr](mailto:svasyerli@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 14.12.2010; Kabul/Accepted: 09.01.2012)

## ÖZET

Propanın oksidatif dehidrojenasyonu (PODH) ile propilen eldesi için MCF ("Mesocellular Silica Foams") destekli vanadyum (V), molibden (Mo) ve niyobyum (Nb) içeren katalizörler doğrudan hidrotermal (V-Mo-Nb-MCF) ve emdirme (V-Mo-Nb@MCF) yöntemleri ile hazırlanmıştır. Ayrıca, farklı oranlarda vanadyum (V/Si mol oranı: 0,031, 0,062, 0,124) içeren MCF destekli V-MCF katalizörleri doğrudan hidrotermal yöntem ile hazırlanarak PODH reaksiyonunda test edilmiştir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-MCF ve V-Mo-Nb-MCF katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinde, V, Mo ve Nb metallerine ait pik gözlenmemiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün XRD desenlerinde MoO<sub>3</sub> yapısına ait pikler gözlenmektedir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı değerleri (664-996 m<sup>2</sup>/g) emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin yüzey alanı değerlerinden (270 m<sup>2</sup>/g) yüksek bulunmuştur. Sabit yatak reaktör sisteminde yürütülen PODH reaksiyonu katalitik test çalışmalarında (550°C; O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He:3/6/21) V ile beraber Mo-Nb metallerinin kullanılmasının emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizöründe propan dönüşümünü arttırdığı (%12), propilen seçiciliğini azalttığı gözlenmiştir. Ayrıca, hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizörünün propan dönüşümünün düşük ancak, oldukça yüksek (%81) propilen seçiciliği olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu, MCF, Vanadyum, Molibden, Niyobyum

## MCF SUPPORTED V-Mo-Nb CATALYSTS PREPARED BY DIRECT HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND IMPREGNATION METHODS FOR OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE

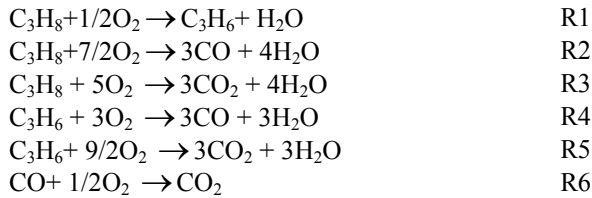
### ABSTRACT

Vanadium (V), molybdenum (Mo) and niobium (Nb) incorporated MCF ("Mesocellular Silica Foams") supported catalysts were prepared by direct hydrothermal (V-Mo-Nb-MCF) and impregnation (V-Mo-Nb@MCF) methods for oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) to produce propylene. Also, different amounts of V (V/Si mole ratios: 0.031, 0.062, 0.124) incorporated MCF supported V-MCF catalysts were synthesized by direct hydrothermal method and tested for ODHP reaction. The XRD patterns of V-MCF and V-Mo-Nb-MCF catalysts showed that there was no peak corresponding to V, Mo and Nb metals at high 2θ region. MoO<sub>3</sub> peak was observed in the XRD pattern of V-Mo-Nb@MCF catalyst prepared by the impregnation method. BET surface areas of the catalysts synthesized by hydrothermal method (664-996 m<sup>2</sup>/g) were found to be higher than the surface area of the catalyst prepared by impregnation method (270 m<sup>2</sup>/g). Using Mo and Nb metals together with V in the V-Mo-Nb@MCF catalyst prepared by impregnation increased propane conversion (up to 12%) and decreased propylene selectivity on ODHP catalytic test studies (550°C; O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He:3/6/21) in the fixed bed reactor system. The propane conversion value of V-Mo-Nb-MCF catalysts synthesized by hydrothermal route was low while the propylene selectivity (81%) of this catalyst was found to be significantly high.

**Key Words:** Propane Oxidative Dehydrogenation, MCF, Vanadium, Molybdenum, Niobium

## 1.GİRİŞ (INTRODUCTION)

Propilen petrokimya sanayinde polipropilen ve akrilonitril grubu gibi birçok ürün için hammadde olabilen önemli bir olefindir [1]. Propilen, buhar kraking ve direkt propanın dehidrojenasyonu yöntemleri ile elde edilebilir. Bu yöntemlerin büyük bir kısmı, propilenin proses yan ürünü olarak elde edilmesi veya düşük propilen verimi, yüksek sıcaklıkta gerçekleşen üretim tekniklerinden dolayı yüksek enerji ihtiyacının olması, kok oluşumu gibi dezavantajlara sahiptir [2-3]. Katalitik seçici oksidasyon reaksiyonu olan propanın oksidatif dehidrojenasyonu (PODH) ile propilen üretimi, araştırmacıların son yıllarda ilgisini çekmektedir. Ekzotermik olan PODH reaksiyonu [R1], termodinamik olarak avantajlı ve düşük sıcaklıklarda gerçekleşebilmektedir. Ancak, oksidasyon reaksiyonu sırasında paralel [R2,R3] ve/veya ardışık [R4-R6] yanma reaksiyonları ile istenmeyen ürünler, CO ve CO<sub>2</sub>, oluşabilmekte ve propilen verimi azalmaktadır [4-5].



Seçici ve aktif bir katalizör yardımıyla propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile propilen üretiminin verimi artırılabilir. Literatürde propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile yapılan çalışmalarda oksitleyici ve kolay indirgenme-yükseltgenme özelliklerinden dolayı yoğun olarak Cr, V ve Mo metalleri katalizör aktif maddesi olarak kullanılmaktadır [6-11]. Ancak bu metaller ile hazırlanan katalizörlerde genel olarak seçici oksidasyon reaksiyonlarında dönüşüm yüksek değerlerde iken, seçicilik düşük olmaktadır. Ayrıca, literatürde katalizör özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla alkali metallerin (K, Li vb) kullanıldığı belirtilmektedir [11]. Ancak, alkali metallerin kullanımı ile propilen seçiciliğinin yükseldiği ve aktifliğin azaldığı rapor edilmiştir. Viparelli ve Ark.'nın, 1999 [7], yaptıkları propanın oksidatif dehidrojenasyon çalışmasında V ve Nb arasındaki etkileşimin yüzey asitliğini modifiye ederek aktif merkezlerin oluşumuna sebep olduğu rapor edilmiştir. Karamullaoglu ve Doğu, 2003 [12], Mo, V, Nb, metallerini içeren katalizörler ile etan ve izobütanın katalitik seçici oksidasyonunu çalışmışlardır. Ayrıca, oksidatif dehidrojenasyon ile olefinlerin eldesinde Mo-V-Nb katalizörlerinin yapısındaki oksijen atomlarının katılımı ile gerçekleşen indirgenme-yükseltgenmenin önemli olduğu vurgulanmıştır. Katalitik aktivitenin geliştirilmesinde metal seçimi kadar destek madde kullanımı da araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Fiziksel özellikleri iyi tanımlanabilen MCM-41 ("Mobil Corporation of Matter"), SBA-15 ("Santa Barbara Amorphous"), MCF ("Mesocellular Silica Foams") gibi silikat esaslı yüksek yüzey alanına sahip mezogözenekli destek maddelerle katalizör hazırlanması ile ilgili yapılan çalışmalar son yıllarda yoğunluk kazanmaktadır [13-17]. MCF malzemesi propan ve propilenin kolay difüzyonuna izin veren üç-boyutlu yapıya sahiptir. MCF yapısında sentez sırasında kullanılan gözenek büyütücü (1,3,5-Trimetil Benzen, TMB) ile hücre ve pencere olmak üzere iki farklı gözenek boyutu bulunmaktadır. MCF yapısındaki hücre boyutu N<sub>2</sub>-adsorpsiyon izotermi, pencere boyutu ise N<sub>2</sub>-desorpsiyon izotermi verisi ile elde edilmektedir. Seçici oksidasyon reaksiyonlarında katalizör aktivitesini yükseltebilen, yüksek yüzey alanına (600-1000 m<sup>2</sup>/g) sahip MCF malzemesinin kalın duvar yapısı (4-6 nm) ile termal kararlılığı diğer silikat yapılarına göre daha yüksektir [18,19].

Bu çalışmada, vanadyum (V), molibden (Mo), niyobyum (Nb) içeren MCF destekli katalizörler doğrudan hidrotermal ve emdirme yöntemleri ile hazırlanmış ve propanın oksidatif dehidrojenasyonu için sabit yataklı reaktör sisteminde test edilmiştir. Ayrıca, farklı V/Si oranına sahip V içeren MCF destekli katalizörler doğrudan sentez yöntemi ile hazırlanmışlardır. Malzemelerin katalitik aktivite testleri sonucunda en yüksek performans gösteren katalizör ile farklı O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> besleme bileşimlerinde (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: 1/2; 2/1; 1/1; 1/4) katalitik testler yürütülmüştür. Malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla karakterizasyon çalışmaları (XRD, N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon analizi, FT-IR ve piridin adsorpsiyonu) yürütülmüştür.

## 2.DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL METHOD)

### 2.1. Saf MCF ve V, Mo, Nb İçerikli MCF Malzemelerinin Hazırlanması (Preparation of Pure MCF and V, Mo, Nb Incorporated MCF Materials)

Silikat yapıları MCF malzemesi hidrotermal yöntem ile hazırlanmıştır [15,19]. MCF malzemesinin sentezinde, yüzey aktif madde (EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>, "triblockcopolymer"), silika kaynağı (TEOS), HCl ve H<sub>2</sub>O malzemeleri EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>: HCl: TEOS: H<sub>2</sub>O: 2:60:4,25:15 kütle oranında kullanılarak çözelti hazırlanmıştır. Yüzey aktif madde deiyonize su içerisinde çözdürüldükten sonra oluşan homojen çözeltiye, HCl (2 M) ve 1,3,5-trimetil benzen (TMB/EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>: 0,5 kütle oran) eklenmiştir. Çözelti karıştırıldıktan sonra silika kaynağı ilave edilmiş ve tekrar karıştırılmıştır (35°C, 20 saat). Çözelti otoklavda 100°C sıcaklıkta 24 saat bekletilmiştir. Sonra, çözelti süzülüş ve deiyonize su ile yıkanmıştır. Katı ürün kurutulmuş ve kalsinasyonu (1 °C/dak; 600 °C) yapılmıştır. V-MCF katalizörleri, farklı V/Si mol oranlarında V-MCF-I (V/Si:0,031), V-

MCF-II (V/Si:0,062) ve V-MCF-III (V/Si:0,124) doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmışlardır. V-Mo-Nb içeren MCF katalizörleri ise doğrudan hidrotermal sentez [20] ve emdirme yöntemleri ile V/Si: 0,062, Mo/Si: 0,220 ve Nb/Si: 0,028 mol oranlarında hazırlanmışlardır. Doğrudan hidrotermal sentez yönteminde metal kaynağı MCF sentezi sırasında ilave edilirken, emdirme yönteminde MCF malzemesi üzerine sonradan ilave edilmiştir. Emdirme yönteminde, saf MCF+H<sub>2</sub>O karışımına metal kaynağı (amonyum monovanadat, amonyum tetramolibdat heptahidrat ve amonyum niyobyum okzalot) ve metanol çözeltisi ilave edilerek karıştırılmıştır (60°C). Kurutulan malzemenin aynı şartlarda kalsinasyonu yapılmıştır.

## 2.2. Katalizör Karakterizasyonu (Catalyst Characterization)

Katalizörlerin yapısal tayini için XRD analizi (Rigaku D/MAX 2200; Cu K<sub>α</sub> radyasyonu; λ:1.5406 Å) yapılmıştır. Malzemelerin N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermelerinin, gözenek boyut dağılımının, gözenek boyutunun, gözenek hacminin ve yüzey alanının belirlenmesi amacıyla N<sub>2</sub> adsorpsiyon cihazı ("QuantoChrome Autosorb 1") kullanılmıştır. FT-IR (Perkin Elmer) ve piridin adsorpsiyonu ile malzemelerin yüzey özellikleri ve asitlikleri incelenmiştir. Malzemelerin FT-IR spektrumları, 100 cm<sup>3</sup>/dak. akış hızında, He gazı ortamında, oda sıcaklığında, 400-4000 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında alınmıştır.

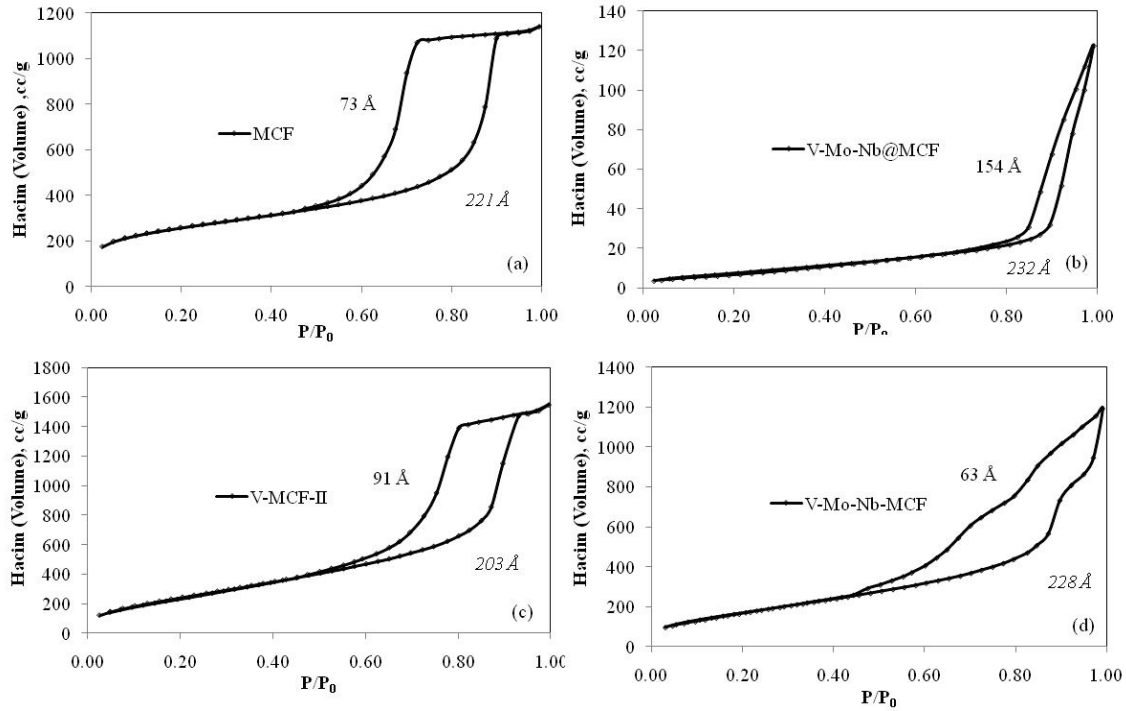
## 2.3. Katalitik Aktivite Testi (Catalytic Activity Test)

Propanın oksidatif dehidrojenasyonu ile propilene dönüşüm reaksiyonu için katalitik aktivite testleri sabit yatak reaktör sisteminde atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Katalizörlerin katalitik testleri O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He: 3/6/21 besleme bileşiminde ve 550 °C sıcaklıkta (alıkonma süresi: 0,4 s g cm<sup>-3</sup>) gerçekleştirilmiştir ve He, gaz bileşimini ayarlamak amacıyla taşıyıcı gaz olarak kullanılmıştır. V-MCF-II (V/Si: 0,062) katalizörü ile farklı besleme bileşimlerinde (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>: 1/2; 2/1; 1/1; 1/4) katalitik testler tekrarlanmıştır. Reaktör çıkışındaki gaz bileşimi TCD detektör (SRI 8610C; "Molecular Sieve 13X ve Hayesep D") ile analiz edilmiştir. Deneysel metod ile ilgili ayrıntılı bilgi Aktaş ve Ark.'nın, 2010, yaptıkları çalışmada rapor edilmiştir [15].

## 3. BULGULAR VE SONUÇLAR (RESULTS AND DISCUSSION)

### 3.1. V, Mo ve Nb İçeren MCF Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu (Characterization Studies of MCF Supported Catalysts Containing V, Mo and Nb)

V, Mo ve Nb içeren MCF destekli katalizörler doğrudan hidrotermal (V-Mo-Nb-MCF) ve emdirme (V-Mo-Nb@MCF) yöntemleri ile hazırlanmışlardır. MCF yapısına metal ilave edilmesi ile oluşabilecek değişimleri görebilmek amacıyla saf MCF malzemesi de hidrotermal sentez ile hazırlanmıştır. Şekil 1'de katalizörlerin ve MCF malzemesinin N<sub>2</sub>-adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri verilmektedir. MCF ve V-MCF katalizörünün IUPAC sınıflandırmasına göre tip IV azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi ile uyumlu



**Şekil 1.** Katalizörlerin N<sub>2</sub> Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermeleri, hücre (*italik*) ve pencere boyutları a) MCF b) V-Mo-Nb@MCF c) V-MCF-II (V/Si: 0,062) d) V-Mo-Nb-MCF (N<sub>2</sub> Adsorption/Desorption Isotherms of the Catalysts, cell (*italic*) and window sizes a) MCF b) V-Mo-Nb@MCF c) V-MCF-II (V/Si: 0,062) d) V-Mo-Nb-MCF)

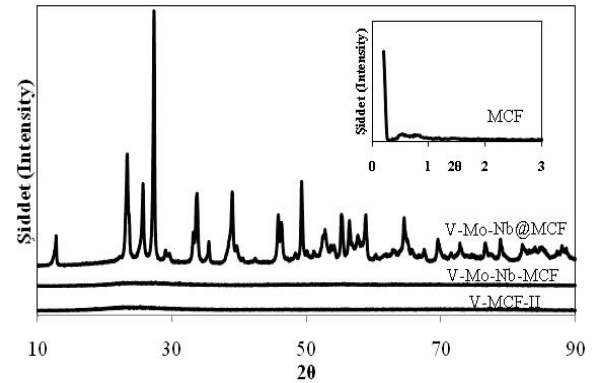
olduğu ve yüksek bağıl basınçta tip H1 histerisine sahip olduğu görülmektedir [21]. Bu malzemelerde dik ve birbirine paralel adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi izlenmektedir. V-Mo-Nb-MCF katalizörünün, iki basamaklı bir adsorpsiyon/desorpsiyon izotermine ve Tip H2 ve H4 özelliği gösteren histerisise sahip olduğu gözlenmektedir. Bu gözlem, malzemenin küçük ağızlı, silindirik, farklı boyut ve şekildeki karmaşık gözeneklerden meydana geldiğini göstermektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün izotermi (Şekil 1b) MCF malzemesinin gözenek yapısının oldukça değiştiğini göstermektedir. Bu katalizörün N<sub>2</sub> adsorplama kapasitesi düşmüş ve yüksek bağıl basınçlardaki desorpsiyon eğrisindeki paralellik kaybolmuştur. Katalizörün, Tip III N<sub>2</sub> adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi ve H3 tip histeris ile uyumlu olduğu gözlenmektedir.

Yapısında farklı oranlarda yalnızca vanadyum bulunduran MCF katalizörleri ile diğer katalizörlerin özellikleri Tablo 1'de özetlenmektedir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün yüzey alanı değerinde (270 m<sup>2</sup>/g) ise doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizörüne (664 m<sup>2</sup>/g) göre ciddi bir azalma gözlenmektedir. Emdirme yönteminde üç metalin aynı anda ilavesi sonucunda MCF yapısında değişim meydana geldiği ve mikrogözeneklerin kapandığı N<sub>2</sub>-adsorpsiyon ve desorpsiyon eğrisi ile gözlenmektedir (Şekil 1b). Hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-MCF-I ve V-MCF-II katalizörlerinin yüzey alanları birbirine yakın bulunurken, V-MCF-III katalizörünün yüzey alanında ciddi bir azalma gözlenmiştir. N<sub>2</sub> adsorpsiyon desorpsiyon analizleri ile belirlenen gözenek boyutları V-MCF-II ve V-MCF-III katalizörleri için sırasıyla, pencere çapları 9,1 nm ve 5,9; hücre çapları 20,3 ve 15,1 nm değerlerindedir (Tablo 1).

V-MCF-II (V/Si:0,062) ve V-Mo-Nb-MCF katalizörlerinin pencere çapları 91 ve 63 Å olarak belirlenmiştir (Şekil 1). Hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizörünün pencere

çapı, hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-MCF-II katalizörünün pencere çapına göre azalma gösterirken hücre çapında artış meydana gelmiştir. Metal ilavesi ile gözenek boyutunda meydana gelen bu artışın mezogözenekli yapının korona bölgesindeki metal varlığından kaynaklandığı literatürde belirtilmiştir [15, 22, 23]. Kalsinasyon basamağı sırasında, hidrotermal sentez ile yüzey aktif maddenin silindirik kümeleşmesi sonucu oluşan korona bölgesi mikro gözeneğe dönüşmektedir. Hidrotermal sentez yöntemi ile katalizör hazırlanmasında, metallerin MCF yapısındaki korona bölgesine yerleştiği literatürde belirtilmiştir [15, 22, 23].

V, Mo, Nb içeren MCF destekli katalizörlerin ve MCF malzemesinin X-ışını kırınım desenleri Şekil 2'de verilmektedir. MCF malzemesinin 2θ: 0-2,5° ve metallerin 2θ: 10-90° açı aralığında pik vermesi beklenmektedir. Saf MCF malzemesi beklenildiği gibi yaklaşık 2θ: 0,2° değerinde karakteristik pik vermektedir.



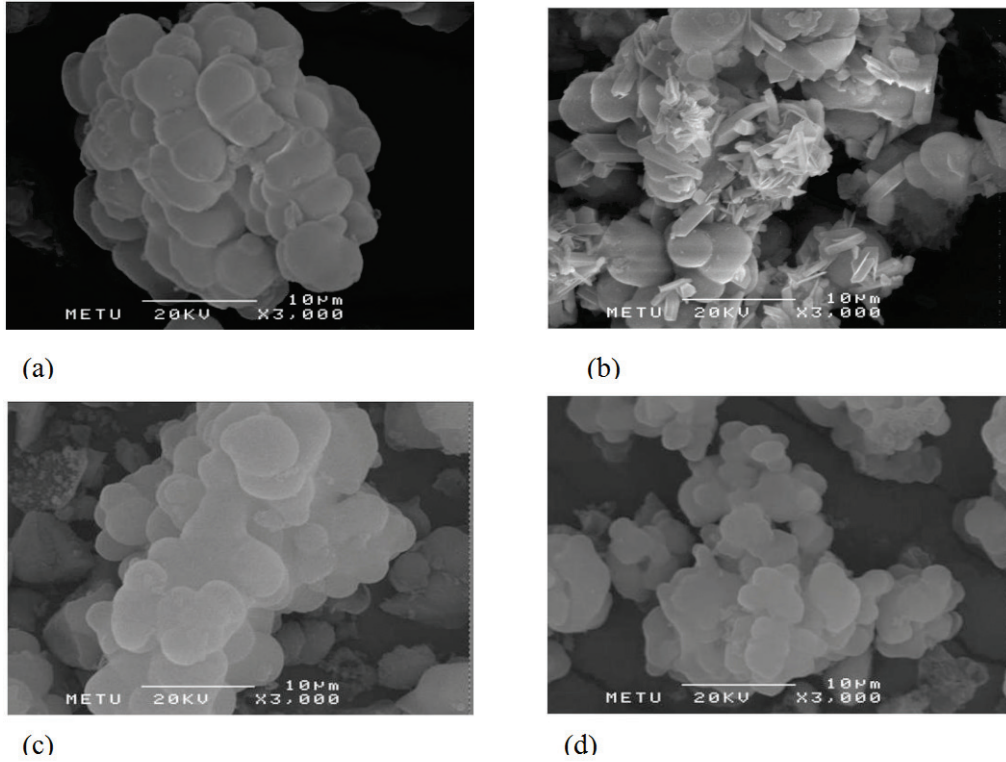
Şekil 2. V-MCF-II (V/Si: 0,062), V-Mo-Nb-MCF, V-Mo-Nb@MCF ve MCF katalizörlerinin X-ışını Kırınım Desenleri (XRD Patterns of V-MCF-II (V/Si: 0,062), V-Mo-Nb-MCF, V-Mo-Nb@MCF and MCF catalysts)

Doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan katalizörlerin 10-90° 2θ geniş açı aralığında V, Mo ve Nb metallerine veya metal oksit kristal yapılarına ait pikler XRD desenlerinde görülmemiştir. MCF destekli katalizörlerde, 2θ:15-30° açı aralığındaki

Tablo 1. V, Mo, Nb İçeren MCF Destekli Katalizörlerin Özellikleri (The Properties of V, Mo, Nb Incorporated MCF Supported Catalysts)

Katalizör	Hazırlama Yöntemi	Molar Oranlar			S <sub>BET</sub> <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>m</sub> <sup>(b)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>3</sub> <sup>(c)</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	d <sub>p</sub> <sup>(d)</sup> (Å)	d <sub>H</sub> <sup>(e)</sup> (Å)
		V/Si	Mo/Si	Nb/Si					
MCF	Hidrotermal	-	-	-	890	0,44	1,54	73	221
V-Mo-Nb-MCF	Doğrudan	0,062	0,220	0,028	664	0,31	1,99	63	228
V-Mo-Nb@MCF	Hidrotermal	-	-	-	-	-	-	-	-
V-Mo-Nb@MCF	Emdirme	0,062	0,220	0,028	270	0,01	0,19	154	232
V-MCF-I	Doğrudan	0,031	-	-	985	-	-	-	-
V-MCF-I	Hidrotermal	-	-	-	-	-	-	-	-
V-MCF-II	Doğrudan	0,062	-	-	942	0,44	2,60	91	203
V-MCF-II	Hidrotermal	-	-	-	-	-	-	-	-
V-MCF-III	Doğrudan	0,124	-	-	664	0,36	1,58	59	151
V-MCF-III	Hidrotermal	-	-	-	-	-	-	-	-

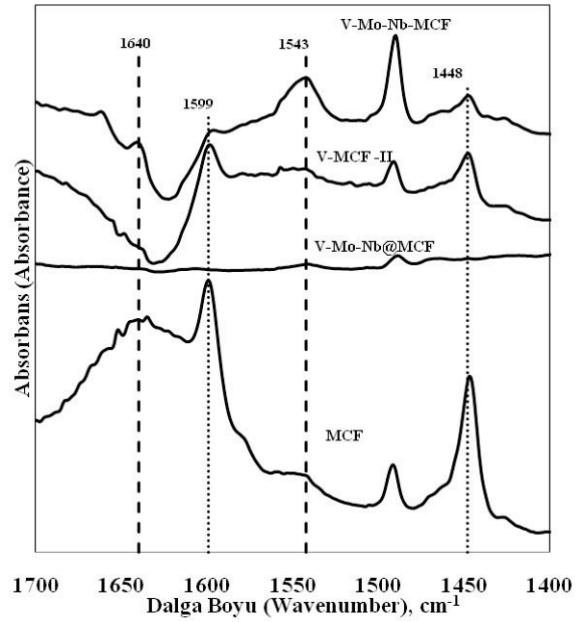
a) N<sub>2</sub> adsorpsiyon analizi ile belirlenen BET yüzey alanı (b) 2,6 nm'den daha küçük çaptaki gözeneklerin hacmi (c) Toplam gözenek hacmi (d) N<sub>2</sub> adsorpsiyon analizi desorpsiyon verilerine göre belirlenen pencere çapı (e) N<sub>2</sub> adsorpsiyon analizi adsorpsiyon verilerine göre belirlenen hücre çapı



**Şekil 3.** SEM Fotoğrafları a)MCF b)V-Mo-Nb@MCF c)V-MCF (V/Si: 0,062) d)V-Mo-Nb-MCF (SEM Images of a)MCF b)V-Mo-Nb@MCF c)V-MCF (V/Si: 0,062) d)V-Mo-Nb-MCF)

geniş pikin amorf silika yapısına ait olduğu belirlenmiştir [24]. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün geniş açı aralığında X-ışını kırınım desenlerinde  $\text{MoO}_3$  kristal yapısına ait pikler gözlenmektedir. Hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-MCF-II ve V-Mo-Nb-MCF katalizörlerinin X-ışını kırınım desenlerinde pik gözlenmemesi metalin amorf olduğunun ya da XRD ile analiz edilemeyecek kadar küçük kristaller halinde bulunmasının bir göstergesi olabilir [15]. Ayrıca, hidrotermal işlem sırasında yüzeye tutunamayan V, Mo ve Nb bileşiklerinin bir kısmının süzme ve yıkama işlemi sırasındaki yüzeyden uzaklaşması ile daha az miktarda  $\text{MoO}_3$  yüklenebilmiş olasılığı da pik gözlenmemesinin diğer bir sebebi olabilir.

MCF, V-Mo-Nb@MCF, V-MCF-II (V/Si:0,062) ve V-Mo-Nb-MCF malzemelerinin morfolojisinin belirlenmesi amacıyla alınan SEM fotoğrafları Şekil 3'de verilmektedir. MCF malzemesinin SEM fotoğraflarında (Şekil 3a) beklenildiği gibi nano boyutta küresel taneler gözlenmektedir [25]. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V ve V, Mo, Nb içeren MCF destekli katalizörlerin SEM fotoğraflarında MCF malzemesine benzer bir görünüm elde edilmiştir. Ancak emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizöründe küresel tanelerin yanı sıra ince çubuk görünümündeki yapılar da gözlenmektedir.

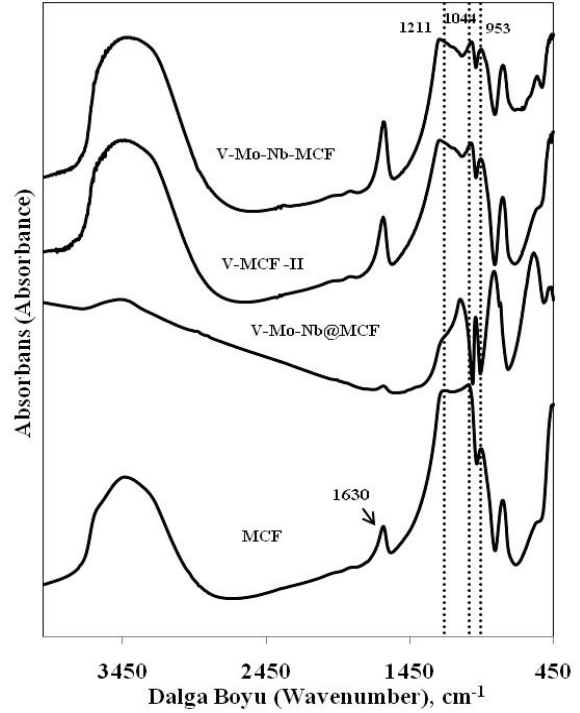


**Şekil 4.** MCF, V-Mo-Nb@MCF, V-MCF-II (V/Si: 0,062) ve V-Mo-Nb-MCF Katalizörlerinin Piridin Adsorpsiyon Spektrumları (Pyridine Adsorption Spectrums of MCF, V-Mo-Nb@MCF, V-MCF-II (V/Si: 0,062) ve V-Mo-Nb-MCF Catalysts)

V, Mo ve Nb içeren MCF destekli katalizörlerin yüzey asitliklerinin belirlenebilmesi amacıyla FT-IR kullanılarak piridin adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Katalizörlerin ve MCF malzemesinin 1700-1400  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki spektrumları Şekil 4'de verilmektedir. Literatürde, genel olarak

1540 ve 1640  $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki piklerin Brønsted sitelerinde; 1600-1630 $\text{cm}^{-1}$  ve 1440-1445 $\text{cm}^{-1}$  bölgesindeki piklerin ise Lewis sitelerindeki piridin adsorpsiyonundan kaynaklandığı rapor edilmektedir [26]. MCF malzemesi yaklaşık 1600  $\text{cm}^{-1}$  (absorbans:0,3732) ve 1445-1450  $\text{cm}^{-1}$  (1448  $\text{cm}^{-1}$  absorbans:0,2709) dalga boylarındaki absorbans pikleriyle Lewis asit sitelerini yapısında bulundurmaktadır. Yapısında yalnızca V bulunduran V-MCF-II katalizörünün yüzey asit özelliği MCF malzemesine benzerlik göstermesine rağmen absorbans şiddetlerinde her iki dalga boyu içinde yaklaşık %50 azalma gözlenmektedir. V-Mo-Nb-MCF katalizöründe Lewis asit sitelerindeki absorbans pik şiddeti azalırken Brønsted asit sitesine ait 1543  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyunda pik oluşmuştur. V, Mo ve Nb metallerinin saf MCF yapısına emdirilmesiyle elde edilen katalizörde (V-Mo-Nb@MCF) Lewis asit sitelerine ait pikler kaybolmuştur.

Saf MCF ve MCF destekli V, Mo ve Nb içeren katalizörlerin 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde alınan absorbans spektrumları Şekil 5’de verilmektedir. MCF malzemesinin FT-IR spektrumunda 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesinde görülen geniş pik, MCF kanalları içerisinde adsorplanmış su ve hidrojen bağlı yüzey silanol gruplarından kaynaklanmaktadır [15]. Literatürde [27,28], yaklaşık 465  $\text{cm}^{-1}$ , 800  $\text{cm}^{-1}$  ve 1090  $\text{cm}^{-1}$  bandlarındaki pikler MCF malzemesindeki  $\text{SiO}_2$  yapısına ait karakteristik IR bantları olarak rapor edilmektedir. 1630  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında görülen pik ise gözenek duvarlarında adsorplanmış sudan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, Si-O-Si asimetrik titreşimden kaynaklanan 1090  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki pikin, metal ve Si arasındaki bağdan dolayı düşük bölgeye doğru kaydığı rapor edilmektedir. Me-O-Si bandı 1050  $\text{cm}^{-1}$  bandında görülen pikin O-Si-O asimetrik gerilmesinden kaynaklandığı belirtilmiştir [29]. Saf MCF malzemesi için 1044  $\text{cm}^{-1}$  bandında elde edilen pikin, doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V, Mo, Nb içeren MCF destekli katalizörlerde 1015  $\text{cm}^{-1}$  değerinde görülmesi MCF yapısında metallerin yerleştiğinin göstergesidir. Düzenli Si-O-Si yapısına ait piklerde düşük dalga boyuna doğru meydana gelen kayma SBA-15 yapısına metalin yerleştiğini göstermektedir [15, 29]. Bu katalizörlerde, yaklaşık 3450  $\text{cm}^{-1}$  (hidroksil bölgesi 3000-3400  $\text{cm}^{-1}$ ) dalga sayısında görülen geniş pik yüzey silanol gruplarını ve adsorplanmış suyu göstermektedir. Şekil 5’te verilen 3000-3700  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyu aralığındaki pikin 3450  $\text{cm}^{-1}$  dalga boyundaki absorbans değerleri, MCF malzemesi için 0,5265, V-Mo-Nb@MCF için 0,0153; V-Mo-Nb-MCF için 0,6875; V-MCF için 0,5493 değerlerindedir. Saf MCF malzemesi referans malzeme alındığında emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün bu bölgede pik şiddeti diğer katalizörlere göre oldukça düşüktür. Ayrıca 1630  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısındaki adsorplanmış suya ait olan pik küçülmüştür.

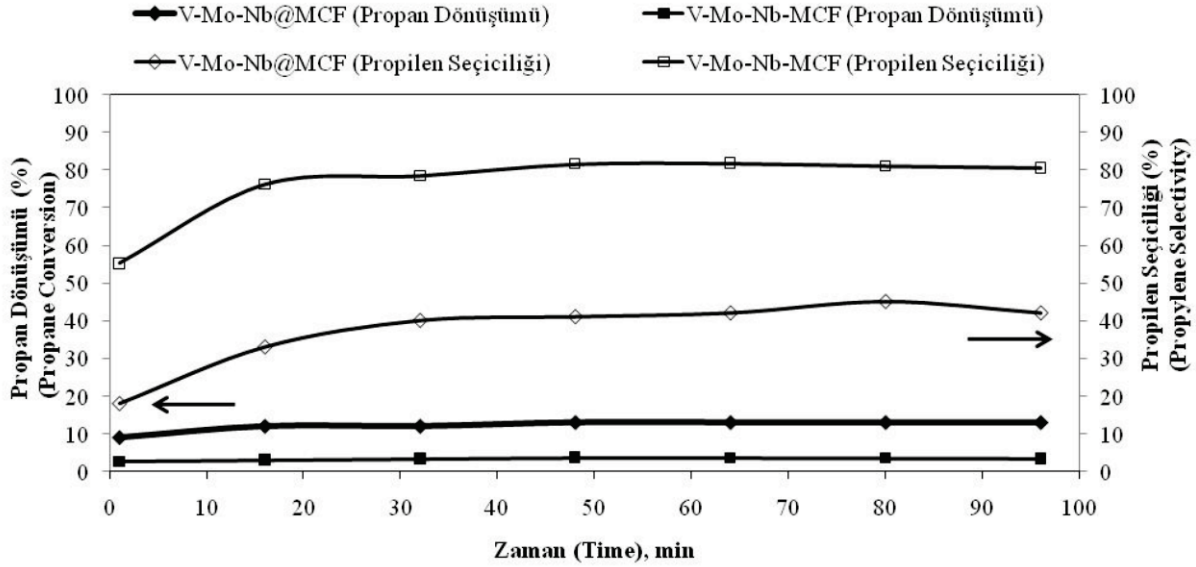


Şekil 5. MCF ve V, Mo, Nb İçeren MCF Destekli Katalizörlerin FT-IR Spektrumları. (FT-IR Spectrums of MCF and V, Mo, Nb Incorporated MCF Supported Catalysts)

### 3.2. Katalizörlerin Propanın Oksidatif Dehidrojenasyonu Reaksiyon Sonuçları (Propane Oxidative Dehydrogenation Reaction Results of Catalysts)

Hazırlanan katalizörler ile propanın oksidatif dehidrojenasyon (PODH) reaksiyonu katalitik aktivite testleri 550 °C sıcaklıkta stokiometrik oksijen içeren gaz bileşimi ile yürütülmüştür. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF ve doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizörlerinin aktivite sonuçları Şekil 6 ‘da verilmektedir. V-Mo-Nb@MCF katalizörünün propan dönüşümü yaklaşık %12 değerinde sabitlenirken, propilen seçiciliği ise reaksiyon başlangıcında %20 ve 90 dakikalık reaksiyon çalışmasının sonlarında %40 olarak elde edilmiştir. V-Mo-Nb-MCF katalizöründe ise propan dönüşümü %3 ve propilen seçiciliği reaksiyonun sonlarına doğru %81 değerinde elde edilmiştir.

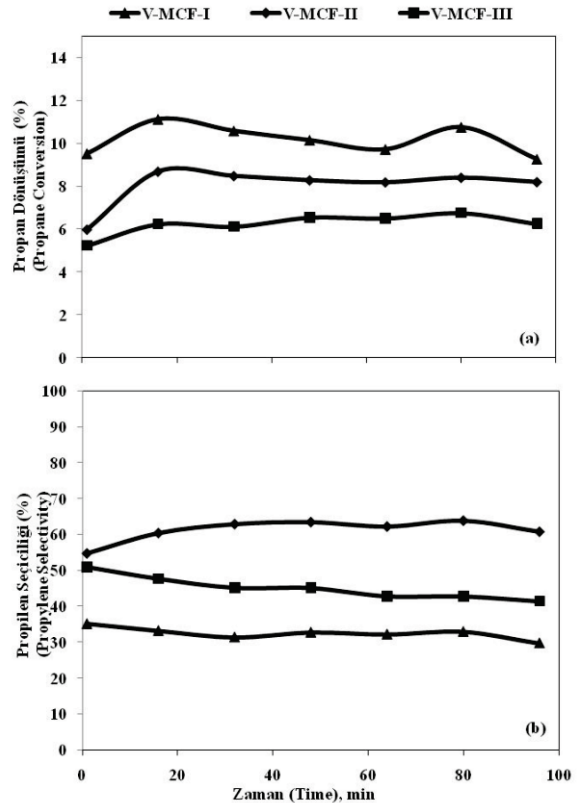
V, Mo, Nb içeren MCF destekli katalizörlerin asitlikleri ile ilgili çalışma “3.1. V, Mo ve Nb İçeren MCF Destekli Katalizörlerin Karakterizasyonu” bölümünde verilmiştir. Lewis asit sitelerine sahip V-MCF-II katalizörü ile dönüşüm değeri %8 ve seçicilik %64 olarak belirlenmiştir. Aynı yöntem ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizöründe ise FT-IR spektrumunda Lewis asit siteleri kaybolmuş Brønsted asit sitelerine ait pik gözlenmiştir. Bu katalizör ile elde edilen seçicilik değeri artarken dönüşüm değeri azalmıştır. Mo ve Nb ilavesinin beklenildiği gibi seçiciliğe etkisi olumlu olurken dönüşüm azalmıştır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF



**Şekil 6.** V-Mo-Nb@MCF ve V-Mo-Nb-MCF Katalizörlerinin Propanın Oksidatif Dehidrojenasyon Reaksiyonunda Propan Dönüşümleri ve Propilen Seçicilik değerleri; (550 °C; O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He= 3/6/21) (Propane Conversions and Propylene Selectivities of V-Mo-Nb@MCF and V-Mo-Nb-MCF Catalysts for Propane Oxidative Dehydrogenation Reaction; 550 °C; O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He= 3/6/21)

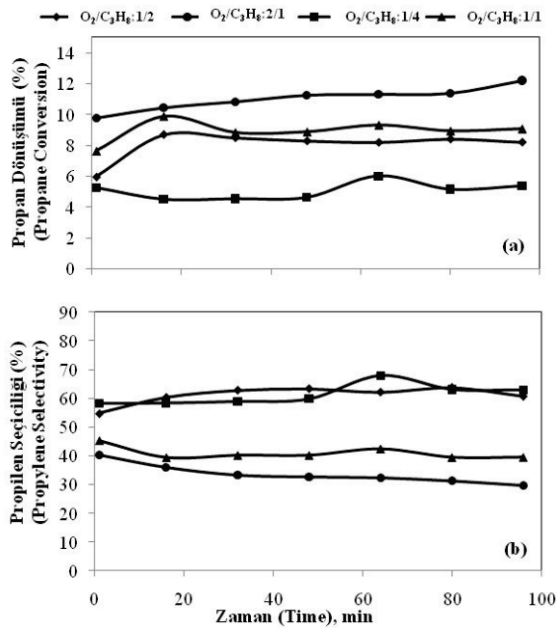
katalizörünün FT-IR spektrumunda ise asit bölgelerine ait pikler gözlenmemektedir ve %12 dönüşüm ile %45 seçicilik elde edilmiştir. Katalizör yapısındaki Brønsted asitliği gözlemlenen hidrotermal yöntem ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizörü ile seçicilik değeri V-MCF-II ve V-Mo-Nb@MCF katalizörlerine göre en yüksek elde edilirken propan dönüşümü düşmüştür.

Yapısında farklı oranlarda vanadyum bulunduran V-MCF katalizörlerinin stokiometrik oksijen içeren gaz bileşimi ile elde edilen dönüşüm ve seçicilik değerleri Şekil 7' de verilmektedir. Çalışmada üç farklı V miktarı (V/Si:0,031, 0,062, 0,124) ile hidrotermal yöntem kullanılarak V-MCF katalizörleri hazırlanmıştır. Vanadyum miktarının artması ile propan dönüşümünün artması beklenmektedir. Ancak, V-MCF katalizöründe V miktarının düşmesi ile propan dönüşüm değeri yükselmektedir. Katalizör yapısındaki yüksek vanadyum içeriğinin polimerik V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> türlerinin oluşmasına neden olduğu bunun sonucunda da katalitik aktivitenin düştüğü Liu ve Ark., 2004, çalışmasında [30] belirtilmektedir. Propilen seçiciliği ise V/Si: 0,062 olan V-MCF-II katalizöründe yüksek bulunmuştur. Aynı yöntem ile hazırlanmış V-MCF ve V-Mo-Nb-MCF katalizörlerinin aktivite sonuçları Mo ve Nb metallerinin ilavesinin dönüşüm değerinde azalmaya ancak seçicilikte artmaya neden olduğunu göstermektedir. Ancak V, Mo ve Nb metalleri emdirme yöntemi ile katalizör yapısına ilave edildiğinde seçicilik azalmış, dönüşüm ise artmıştır. Mo ve Nb metalleri emdirme yöntemi ile yapıya verildiğinde V-Mo-Nb@MCF katalizörünün yüzey alanında saf MCF malzemesine göre azalma olduğu



**Şekil 7.** Farklı V/Si Mol Oranında Hazırlanan V-MCF Katalizörleri ile elde edilen dönüşüm (a) ve seçicilik (b) değerleri. (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He= 3/6/21) (Conversions (a) and selectivities (b) obtained with V-MCF catalysts containing different molar ratios of V/Si (O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/He= 3/6/21))

ve gözenek yapısının bozulduğu daha önceki bölümlerde tartışılmıştır. Ayrıca, molibdenin  $\text{MoO}_3$  formunda olduğu XRD analizi ile belirlenmiştir. V-Mo-Nb-MCF katalizöründe ise XRD analizlerinde metal/metal oksit yapılarına ait pikler gözlenmemektedir. Karamullaoglu ve Doğu, 2003, etanın oksidatif dehidrojenasyonunu V-Mo-Nb karışık metal oksitleri ile çalışmışlar ve etilenin katalizör yapısındaki oksijen ile üretildiğini rapor etmişlerdir. Ancak adsorplanmış oksijen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  oluşumuna neden olmaktadır. Emdirme yöntemi ile hazırlanan katalizör yapısındaki oksijenin hidrotermal senteze göre seçicilik için daha az aktif olduğu ancak propan oksidasyonunda etkili olduğu gözlenmektedir [31].



**Şekil 8.** Farklı Besleme Bileşimlerinde ( $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ : 1/2; 2/1; 1/1; 1/4) V-MCF-II (V/Si:0.062) Katalizörü ile elde edilen dönüşüm (a) ve seçicilik (b) değerleri.

(Conversions (a) and selectivities (b) obtained with V-MCF-II (V/Si:0.062) catalyst at different feed compositions ( $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ : 1/2; 2/1; 1/1; 1/4))

Yapısında farklı oranlarda vanadyum içeren MCF destekli katalizörlerin propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonu sonucuna göre en iyi performans gösteren V/Si mol oranı 0,062 olan katalizör ile farklı oksijen/propan oranlarında ( $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ : 1/2; 2/1; 1/1; 1/4) katalitik testler yürütülmüştür. Reaksiyon sonucu elde edilen propan dönüşüm ve propilen seçicilik değerleri Şekil 8'de verilmiştir [20]. Propanın oksidatif dehidrojenasyon (PODH) reaksiyonunda, gaz bileşimindeki oksijen konsantrasyonunun artması ile seçici oksidasyon reaksiyonlarından beklendiği gibi propan dönüşümü artmış, propilen seçiciliği azalmıştır. Literatürde, katalitik seçici oksidatif gaz faz reaksiyonlarında, oksijenin katalizör yapısındaki metal oksitin yükseltgenme-indirgenme döngülerinden oluşması ile seçiciliği arttırdığı rapor edilmektedir [31]. Besleme

gazındaki oksijen konsantrasyonunun artması ile propan dönüşümünün artarak seçiciliğin düşmesi, reaksiyonda gaz fazındaki oksijen kullanımının önem kazanması ile açıklanabilir. PODH reaksiyonundaki stokiometriye göre  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$  oranının 1/2 olduğu durumda en yüksek propilen seçiciliği (%60) elde edilmiştir.

#### 4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ (CONCLUSIONS)

Farklı oranlarda vanadyum içeren katalizörlerin yüzey alanları, V-MCF-III (V/Si:0,124) katalizörü hariç birbirine yakın bulunmuştur. Bu katalizörlerin X-ışını kırınım desenlerinde vanadyuma ait yapı gözlenmemiştir. V-MCF (V/Si:0,062) katalizörüne hidrotermal ve emdirme yöntemi ile Mo ve Nb ilavesi ile MCF malzemesinde yapısal değişim gözlenmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizörünün X-ışını kırınım desenlerinde  $\text{MoO}_3$ 'e ait pikler gözlenmektedir. MCF yapısında vanadyum miktarının azalışı ile oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonunda propan dönüşümü artmıştır. En yüksek propilen seçiciliği V/Si mol oranı 0,062 olan V-MCF katalizörü ile elde edilmiştir. Propanın oksidatif dehidrojenasyon reaksiyonunda, gaz bileşimindeki oksijen konsantrasyonunun artması ile propan dönüşümü artmış, propilen seçiciliği azalmıştır. En yüksek propilen seçiciliği (%60)  $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ :1/2 (stokiyometrik) olduğu durumda bulunmuştur. Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb-MCF katalizöründe propilen seçiciliği %81 olarak belirlenirken, düşük propan dönüşümü elde edilmiştir. Emdirme yöntemi ile hazırlanan V-Mo-Nb@MCF katalizöründe yüksek propan dönüşümü (%12) elde edilirken, seçicilik değeri doğrudan hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanan katalizör ile elde edilen değerden düşük çıkmıştır.

#### TEŞEKKÜR(ACKNOWLEDGEMENT)

Yazarlar değerli katkılarından dolayı Prof.Dr. Gülşen DOĞU ve Prof.Dr. Timur DOĞU'ya, desteklerinden dolayı Tübitak Doktora Burs Programına (2211) ve Gazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine (06/2010-39, 06/2010-25) teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR

- İnternet: Pektim Petrokimya Holding A.Ş. "2006 Faaliyet raporu" [http://www.petkim.com.tr/Petkim/pdf/yillik\\_rapor/PETKIMYILLIKRAPOR2006.pdf](http://www.petkim.com.tr/Petkim/pdf/yillik_rapor/PETKIMYILLIKRAPOR2006.pdf), 2006.
- Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, C.G. ve Seaborg, G.T., "Encyclopedia of Chemical Technology 3<sup>rd</sup> ed.", **John Wiley and Sons Inc.**, New York, 228-246, 1982.
- Devlet Planlama Teşkilatı, "Sekizinci beş yıllık kalkınma planı petrokimya sanayi özel ihtisas komisyonu raporu", **DPT: 2563. ÖİK: 579**, Ankara, 98-124, 2001.



4. Bottino, A., Capannelli, G., Comite, A., Storace, S. ve Felice, R.D., "Kinetic investigations on the oxidehydrogenation of propane over vanadium supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", **Chemical Engineering Journal**, 94, 11-18, 2003.
5. Centi, G., Cavani, F., ve Trifiro, F. Ser., "Selective oxidation by heterogenous catalysis", **In Fundamental and Applied Catalysis; Kluwer Academic/Plenum Publishers**, New York, 135, 2000.
6. Zhang, X., Yue, Yinghong, Y. ve Gao, Zi., "Chromium oxide supported on mesoporous SBA-15 as propane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation catalysts", **Catalysis Letters**, 83, 19-25, 2002.
7. Viparelli, P., Ciambelli, P., Lisi, L., Ruoppolo, G., Russo, G. ve Volta, J.C., "Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts", **Applied Catalysis A: General**, 184, 291-301, 1999.
8. Liu, Y-M., Cao, Y., Yi, N., Feng, W-L., Dai, W-L., Yan, S-R., He, H-Y. ve Fan, K. N., "Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane", **Journal of Catalysis**, 224, 417-428, 2004.
9. Jibril, B.Y., Al-Zahrani, S.M., Abasaeed, A.E. ve Hughes, R., "Oxidative dehydrogenation of propane over supported chromium-molybdenum oxides catalysts", **Catalysis Communications**, 4, 579-584, 2003.
10. Liu, Y-M., Cao, Y., Yan, S-R., Dai, W-L. ve Fan, K-N., "Highly effective oxidative dehydrogenation of propane over vanadia supported on mesoporous SBA-15 silica", **Catalysis Letters**, 88, 61-67, 2003.
11. Grabowski, R., "Kinetics of oxidative dehydrogenation of C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> alkanes on oxide catalysts", **Catalysis Reviews**, 48, 199-268, 2006.
12. Karamullaoglu, G. ve Dogu, T., "Oxidative dehydrogenation of ethane over a monolith coated by molybdenum-vanadium-niobium mixed oxide catalysts", **Chemical Engineering Communication**, 190, 1427-1438, 2003.
13. Karakoulia, S.A., Triantafyllidis, K.S. ve Lemonidou A.A., "Preparation and characterization of vanadia catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates for oxidative dehydrogenation of propane (ODP)", **Microporous and Mesoporous Materials**, 110, 157-166, 2008.
14. Liu, Y-M., Feng, W-L., Li, T-C., He, H-Y., Dai, W-L., Yong, W.H., Cao, Y. ve Fan, K-N., "Structure and catalytic properties of vanadium oxide supported on mesocellulose silica foams (MCF) for the oxidative dehydrogenation of propane to propylene", **Journal of Catalysis**, 239, 125-136, 2006.
15. Aktas, O., Yasyerli, S., Dogu, G. ve Dogu, T., "Effect of Synthesis Conditions on the Structure and Catalytic Performance of V- and Ce-Incorporated SBA-15-like Materials in Propane Selective Oxidation", **Ind. Eng. Chem. Res.**, 49, 6790-6802, 2010.
16. Arbag, H., Yasyerli, S., Yasyerli, N. ve Dogu, G., "Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane", **International Journal of Hydrogen Energy**, 35, 2296-2304, 2010.
17. Gucbilmaz, Y., "Synthesis and characterization of supported and non-supported iron-incorporated catalysts", **J. Fac. Eng. Arch. Gazi Univ.**, 24(2), 369-277, 2009.
18. Lettow, J.S., Han, Y.J., Schmidt-Winkel, P., Yang, P., Zhao, D., Stucky, G.D. ve Ying, J.Y., "Hexagonal to mesocellular foam phase transition in polymer-templated mesoporous silicas", **Langmuir** 2000, 16, 8291-8295, 2000.
19. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. ve Stucky, G.D., "Triblock copolymer synthesis of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores", **Science**, 279, 548-552, 1998.
20. Aktas O., Yasyerli S., Doğu G. ve Doğu T., "Mo-Nb Metalleri ile Hazırlanan V-MCF Katalizörünün Propanın Oksidatif Dehidrojenasyon Reaksiyonunda Katalitik Aktivitesi", **9.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK-9)**, Gazi Üniversitesi, Ankara, 129-130, 22-25 Haziran 2010.
21. Lowell, S., Shields, J. E., Thoms, M. A. ve Thommes M., "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density", **Kluwer Academic Publishers: Dordrecht**, The Netherlands, 2004.
22. Shah, P., Ramaswamy, A. V., Lazar, K. ve Ramaswamy, V., "Direct Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Sn-SBA-15 Materials Under Weak Acidic Conditions", **Microporous Mesoporous Mater.**, 100, 210, 2007.
23. Perathoner, S., Lanzafame, P., Passalacqua, R., Centi, G., Schlogl, R. ve Su, D.S., "Use of Mesoporous SBA-15 for Nanostructuring Titania for Photocatalytic Applications", **Microporous Mesoporous Mater.**, 90, 347, 2006.
24. Bogdanchikova, N., Petryakov, A., Farias, M.H., Diaz, J.A., Avalos, M. ve Navorrete, J., "Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> supports", **Solid State Sciences**, 10, 908-914, 2008.
25. Meynen, V., Cool, P. ve Vansant, E.F., "Verified syntheses of mesoporous materials", **Microporous and Mesoporous Materials**, 125, 170-223, 2009.
26. Parola, V. L., Deganello, G., Scire, S. ve Venezia, A.M., "Effect of the Al/Si atomic ratio

- on surface and structural properties of sol-gel prepared aluminosilicates”, **Journal of Solid State Chemistry**, 174, 482-488, 2003.
27. Dai, Q., Wang, X., Chen, G., Zheng, Y. ve Lu, G., “Direct Synthesis of Cerium(III)-Incorporated SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves by Two-step Synthesis Method”, **Microporous Mesoporous Mater.**, 100, 268-275, 2007.
28. Laha, S. C., Mukherjee, P., Sainkar, S. R. ve Kumar, R., “Cerium Containing MCM-41-Type Mesoporous Materials and their Acidic and Redox Catalytic Properties”, **J. Catal.**, 207, 213, 2002.
29. Brodie-Linder, N., Dosseh, G., Alba-Simonesco, C., Audonnet, F. ve Imperor-Clere, M., “SBA-15 Synthesis: Are There Lasting Effects of Temperature Change Within the First 10 min of TEOS Polymerization”, **Materials Chem. And Physics**, 108, 73-81, 2008.
30. Liu, N., Feng, W-L., Dai, W-L., Yan, S-R., He, H-Y., Fan, K. N., “Vanadium oxide supported on mesoporous SBA-15 as highly selective catalysts in the oxidative dehydrogenation of propane”, **Journal of Catalysis**, 224, 417-428, 2004.
31. Grabowski, R., Sloczynski, J., Gzesik, N.M., “Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane over  $V_2O_5/TiO_2$  catalyst”, **Applied Catalysis A: General**, 242, 297-309, 2003.