



Investigation of the influence of reaction parameters on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for the oxidative coupling of methane

Hasan Özdemir^{ID}, M.A. Faruk Öksüzömer^{ID}, Mehmet Ali Gürkaynak^{ID}
Chemical Engineering Department, Istanbul University-Cerrahpaşa, Istanbul, 34320, Turkey

Highlights:

- High ethane and ethylene yield at low methane /oxidant ratio and space velocity
- Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst shows low activity for N₂O decomposition
- Optimum parameters were determined as CH₄/O=1, GHSV=7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 780°C

Keywords:

- Oxidative coupling of methane
- Reaction parameters
- Oxidant effect
- Catalysis

Article Info:

Research Article
Received: 08.11.2018
Accepted: 27.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.480653

Acknowledgement:

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası 22001.

Correspondence:

Author: M.A. Faruk Öksüzömer
e-mail: fufu@istanbul.edu.tr
phone: +90 212 404 0300 / 17652

Graphical/Tabular Abstract

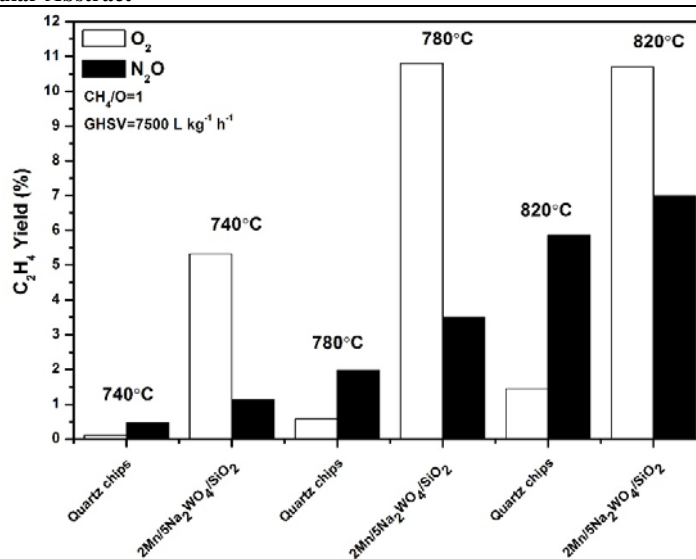


Figure A. Change of ethylene yield via temperature at optimum flow conditions for the gas phase and 2Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst

Purpose: It was aimed to investigate the effect of several reaction parameters (oxidant type, methane/oxidant ratio, space velocity and temperature) on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for the oxidative coupling of methane.

Theory and Methods:

The catalyst was prepared by sequential wet impregnation of Mn(NO₃)₂·4H₂O and Na₂WO₄·2H₂O on SiO₂ gel and calcination at 800°C for 8 h. It was characterized by BET, XRD and XPS analysis. Activity and stability tests were carried out in a 7 mm quartz reactor placed in Microreactor-GC system. The effects of oxidant type (O₂ and N₂O), CH₄/O (1/1–4/1) ratio, GHSV (7500–37500 L kg⁻¹ h⁻¹) and temperature (740–820°C) were evaluated by using one variable at a time procedure.

Results:

Activity tests showed that high C₂ yields could be obtained at low CH₄/O ratios and space velocities independent of the oxidant type (O₂ or N₂O) and reaction medium (catalytic or non-catalytic) within the selected range of parameters. Continuous increase in temperature enhanced the C₂ yield especially when N₂O was used during the reactions performed without catalyst. The highest C₂ yield was 16.4% with the catalyst at CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 780°C using O₂. It was found that the highest C₂ yield without the catalyst use was 10.1% at CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 820°C using N₂O. The catalyst activity towards O₂ dissociation is well but poor for N₂O decomposition. It was observed that the catalyst did not deactivate during 8 hours.

Conclusion:

The optimum parameters for the catalyst were determined as CH₄/O=1, GHSV=7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 780°C using O₂ as an oxidant.



Metanın oksidatif birleşme reaksiyonu için Mn/Na₂WO₄/SiO₂ katalizörü üzerinde reaksiyon parametrelerinin etkisinin incelenmesi

Hasan Özdemir*^{ID}, M.A. Faruk Öksüzömer^{ID}, Mehmet Ali Gürkaynak^{ID}

Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 34320, Avcılar, İstanbul, Türkiye

Ö N E Ç İ K A N L A R

- Düşük metan/oksidant oranı ve boşluk hızında yüksek etan ve etilen verimi
- Mn/Na₂WO₄/SiO₂ katalizörünün N₂O dekompozisyonu için düşük aktivite göstermesi
- Optimum parametreler CH₄/O=1, GHSV=7500 L kg⁻¹ sa⁻¹ ve 780°C olarak belirlenmiştir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi
Geliş: 08.11.2018
Kabul: 27.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.480653

Anahtar Kelimeler:

Metanın oksidatif birleşme reaksiyonu, reaksiyon parametreleri, oksidant etkisi, kataliz

ÖZET

Metanın oksidatif birleşme reaksiyonu için 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörü üzerinde reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiş ve katalitik olmayan reaksiyon sonuçları ile karşılaştırma yapılmıştır. Oksidant tipinin (O₂ ve N₂O), CH₄/O (1/1-4/1) oranının, boşluk hızının (7500-37500 L kg⁻¹ h⁻¹) ve sıcaklığın (740-820°C) etkileri bir seferde tek değişken yöntemi ile değerlendirilmiştir. Aktivite testleri, yüksek C₂ verimlerinin seçilen parametre aralıklarında oksidant tipi (O₂ veya N₂O) ve reaksiyon ortamından (katalitik veya katalitik olmayan) bağımsız olarak düşük CH₄/O oranları ve boşluk hızlarında elde edilebileceğini göstermiştir. Sıcaklıktaki sürekli artış, C₂ verimini arttırmış ve bu artış özellikle N₂O kullanılarak katalizörsüz gerçekleştirilen reaksiyonlar esnasında daha belirgin olmuştur. En yüksek C₂ verimi katalizör ile CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ ve 780°C'de O₂ kullanarak %16,4'tür. Katalizör kullanılmadan elde edilen maksimum C₂ verimi, CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ ve 820°C'de N₂O kullanılarak %10,1 olarak bulunmuştur. N₂O kullanımı durumunda O₂'ye kıyasla her şartta daha yüksek C₂ seçimliliği elde edilebildiği gözlemlenmiştir. Katalizörün O₂ dissosiyasyonuna karşı aktivitesi iyi, N₂O dekompozisyonuna karşı zayıf olmuştur. Katalizörün, bir miktar sinterleşme ve faz değişikliklerine rağmen 8 saat süresince deaktivasyona uğramadığı gözlemlenmiştir.

Investigation of the influence of reaction parameters on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for the oxidative coupling of methane

H I G H L I G H T S

- High ethane and ethylene yield at low methane/oxidant ratio and space velocity
- Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst shows low activity for N₂O decomposition
- Optimum parameters were determined as CH₄/O=1, GHSV=7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 780°C

Article Info

Research Article
Received: 08.11.2018
Accepted: 27.05.2019

DOI:

10.17341/gazimmfd.480653

Keywords:

Oxidative coupling of methane, reaction parameters, oxidant effect, catalysis

ABSTRACT

The influence of reaction parameters on the 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ catalyst for the oxidative coupling of methane was investigated and compared with the results of non-catalytic reaction. The effects of oxidant type (O₂ and N₂O), CH₄/O (1/1-4/1) ratio, GHSV (7500-37500 L kg⁻¹ h⁻¹) and temperature (740-820°C) were evaluated by using one variable at a time procedure. Activity tests showed that high C₂ yields could be obtained at low CH₄/O ratios and space velocities independent of the oxidant type (O₂ or N₂O) and reaction medium (catalytic or non-catalytic) within the selected range of parameters. Continuous increase in temperature enhanced the C₂ yield especially when N₂O was used during the reactions performed without catalyst. The highest C₂ yield was 16.4% with the catalyst at CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 780°C using O₂. It was found that the highest C₂ yield without the catalyst use was 10.1% at CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ and 820°C using N₂O. The catalyst activity towards O₂ dissociation is well but poor for N₂O decomposition. It was observed that the catalyst did not deactivate despite some sintering and phase changes during 8 hours.

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author: hasan.ozdemir@istanbul.edu.tr, fufu@istanbul.edu.tr, mag@istanbul.edu.tr /

Tel: +90 212 404 0300 / 17652

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Birçok doğal gaz rezervinin başlıca bileşeni olan metan, günümüzde evlerde ve endüstride ısıtma, elektrik, kimyasal ve sıvı yakıt üretimi için kullanılmaktadır. Doğal gazın bilinen rezervleri oldukça yüksek olup, petrol ile neredeyse eşdeğer seviyededir. Ayrıca tespit edilen rezervlerin sayısı petrole oranla hızla artmaktadır ve gelecekte petrol rezervlerini aşması beklenmektedir [1]. Ancak doğal gaz rezervlerinin büyük bir kısmının, nüfusun ve endüstrinin yoğun olduğu bölgelere uzak olması neticesi ile boru hattı ile taşımak açık bir çözüm değildir. Ayrıca petrol kuyularında tespit edilen doğal gazın yakılarak uzaklaştırılması suretiyle bu kaynaklar hem boşa kullanılmakta hem de CO_x ürünlerinin çıkışı ile yoğun çevre kirliliğine sebebiyet vermektedir. Bu nedenlerden ötürü, ekonomik açıdan metanın daha kolay taşınabilir ve/veya daha değerli ürünlere dönüştürülmesi, gerek akademik gerekse endüstriyel anlamda giderek artan bir şekilde ilgi görmektedir [2].

Metanın kimyasal ve yakıtlara dönüştürülebilmesi ya sentez gazı (CO ve H₂ gazı karışımı) eldesi ya da direkt yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir [3-9]. Ancak günümüzde büyük miktarda doğal gaz dönüşümü gerçekleştiren endüstriyel süreçlerin neredeyse tamamı sentez gazı eldesini içermektedir. Örneğin, Fischer-Tropsch (GTL teknolojisi) adı verilen süreç ile sentez gazından sentetik yakıtlar üretilebilmektedir. Ancak bu teknolojinin yatırım ve işletme giderlerinin %60 veya daha fazlasını metanın sentez gazına dönüştürülmesi içermektedir [10]. Bu yüzden araştırmalar sentez gazına dönüşümün olmadığı, metanın direkt olarak yakıtlara veya kimyasallara dönüştürüldüğü süreçler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu süreçlerin içinde en ümit verici ve en ilgi çekici olanı, günümüzde üretimi ham petrol esaslı olan etilenin ve etanın (C₂ hidrokarbonları) metanın oksidatif birleşme reaksiyonu (OCM) ile eldesidir. Bu yöntem, CH₄ ve O₂'nin uygun bir katalizör üzerinde yüksek sıcaklıklarda (600-900°C) reaksiyona girerek başlıca C₂H₆ ve C₂H₄ oluşmasını içermektedir. Ancak, bu zamana kadar sürekli akışlı reaktörlerde %27'nin üzerinde C₂ verimi sağlayabilen katalizör tasarımı gerçekleştirilememiştir [11]. OCM için geliştirilen katalizörler içinde en çok incelenen katalizörler Mn/Na₂WO₄/SiO₂ ve Li/MgO olurken, seçimlilik ve aktiviteleri birçok katalizöre göre daha yüksek olmuştur [12]. Literatürde, Mn/Na₂WO₄/SiO₂ katalizörü üzerinde boşluk hızı [13]; farklı boşluk hızı, sıcaklık ve basınç [14]; yüksek basınç, düşük sıcaklıklar ve boşluk hızı [15]; farklı boşluk hızı, sıcaklık ve CH₄/O₂ oranı [16] etkisinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Ancak, bu çalışmaların bazılarında gaz fazında gerçekleşebilecek reaksiyonlar çoğunlukla ihmal edilirken, N₂O gibi karışık metal oksitler üzerinde ekili olduğu görülen bir oksidantın [17] etkisinin incelendiği herhangi bir çalışma yoktur. İşte bu çalışmada bahsi geçen durumlar göz önünde bulundurularak, katalizörsüz ortamda ve literatürde en yüksek performans gösterdiği bilinen komponent oranları kullanılarak

hazırlanan 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörü üzerinde [18]; oksidant tipi (O₂ veya N₂O), CH₄/O oranı, boşluk hızı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir.

2. DENEYSEL METOT (EXPERIMENTAL METHOD)

%2(ağ.)Mn/%5(ağ.)Na₂WO₄/SiO₂ katalizörünü hazırlamak için sıralı ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Uygun miktarlardaki Mn(NO₃)₂.4H₂O (Sigma-Aldrich) ve Na₂WO₄.2H₂O (Sigma-Aldrich), uygun miktarda saf su içerisinde bulunan SiO₂ jele (Davisil sınıfı-646) (Sigma-Aldrich) 60°C'de karıştırma altında sırasıyla emdirilmiştir. Her emdirme kademesinden sonra elde edilen çamur benzeri yapı 120°C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Elde edilen tozlar öğütülüp, 800°C'de 8 saat boyunca statik hava altında kalsine edilmiştir. Katalizör, 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ şeklinde isimlendirilmiştir.

Katalizör BET (Brunauer-Emmett-Teller) yüzey alanı ölçümleri Quantachrome marka Nova 3200e Model otomatik yüzey alanı ve gözenek boyutu analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Adsorbat olarak N₂ gazı kullanılmıştır. Analizler -196°C'de sıvı azot ile 0,05-0,35 relatif kısmi basınç aralığında 7 farklı noktada ölçüm yapılarak gerçekleştirilmiştir. Analizler öncesinde katalizörler vakum altında 300°C'de 3 saat boyunca kurutulmuşlardır.

Hazırlanan katalizörün yapı tayini için Rigaku D/Max-2200 marka XRD cihazı kullanılmıştır. 1,54 Å dalga boyuna sahip Cu/K_α ışını altında, 2θ 10-90° arasında çekim yapılmıştır.

Katalizörün kararlılık testleri öncesi ve sonrasında yüzey kompozisyonunun belirlenmesi için XPS analizleri Thermo Scientific K-Alpha marka XPS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizler 400 µm spot genişliği altında, 1 ile 1361 eV enerji bandı arasında geniş tarama yapılarak elde edilmiştir. Elde edilen veriler CasaXPS yazılımı ile incelenmiştir.

Katalizörlerin OCM için aktivite, seçimlilik ve kararlılık testleri önceki çalışmalarımızda yer alan Mikroreaktör (CATLAB-Hiden Analytical)-GC (Agilent 7890A) sistemi ile gerçekleştirilmiştir [19]. Daha önceki çalışmalarımızdan farklı olarak çıkış ürünlerinin yüksek sıcaklıklarda CO_x ürünlerine dönüşümünü minimize etmek için kuvars reaktörün çapı katalizör yatağından sonra 7 mm'den 2 mm'ye azaltılmıştır.

Performans testleri öncesinde katalizörler 0,25-0,355 mm arasında pellet haline getirilmiştir. Aktivite ve seçimlilik testlerinde 200 mg katalizör, homojen-heterojen fazda gerçekleşen OCM'de hem katalitik etkilerin daha iyi gözlemlenmesi, hem de homojen ısı dağılımının sağlanması için toplam katalizör yatağı hacmi 0,5 ml olacak şekilde kuvars cips ile (0,25-0,355 mm) seyreltilmiştir. Kararlılık testleri için ise 400 mg katalizör kullanılmış olup kuvars cips ile seyreltme uygulanmamıştır. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen denemelerde, boşluk hızının aynı olabilmesi için sadece 0,5 ml kuvars cips kullanılmıştır. Katalizörler

veya kuvars cips, reaktör içerisine yerleştirilen kuvars yün üzerine yüklenmiştir. Tüm denemelerde reaksiyonların dengeye ulaşması için 3 saat beklenmiş ve ardından ölçümler alınmıştır. Denemelerde oksidant olarak O₂ veya N₂O kullanılmıştır. CH₄/O oranı (1/1, 1.5/1, 2/1, 3/1 ve 4/1), boşluk hızı (7500-15000-22500-30000 ve 37500 L kg⁻¹ h⁻¹) ve sıcaklık (740-760-780-800 ve 820°C) etkisinin incelenmesi için bir seferde tek değişken yöntemi kullanılmıştır. CH₄/O oranının etkisinin incelenmesi ile başlayan denemeler 22500 L kg⁻¹ h⁻¹ boşluk hızı ve 780°C sıcaklık altında gerçekleştirilmiştir. En yüksek C₂ veriminin elde edildiği CH₄/O oranı ve sıcaklık bir sonraki denemede sabit tutulmuştur. Son olarak sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Gaz karışımı O₂ kullanıldığında %40 oranında N₂, N₂O kullanıldığında %40 oranında He içermiştir. Kararlılık testleri en yüksek C₂ veriminin elde edildiği şartlarda (CH₄/O=1, 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ ve 780°C) 8 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar her zaman atmosferik basınç altında gerçekleştirilmiştir. Metan dönüşümü, hidrokarbon seçiciliği ve C₂ verimi aşağıda verilen eşitlikler ile hesaplanmıştır. Her denemede karbon balansı %100±5 olarak bulunmuştur.

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CO} + n_{CO_2} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_6} + 3n_{C_3H_8}}{n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_6} + 3n_{C_3H_8}} \times 100 \quad (1)$$

$$X_{O_2 (N_2O)} = \frac{n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O}}{2n_{O_2} (n_{N_2O}) + n_{CO} + 2n_{CO_2} + n_{H_2O}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_{CO (CO_2)} = \frac{n_{CO} (n_{CO_2})}{n_{CO} + n_{CO_2} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_6} + 3n_{C_3H_8}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{C_2H_4 (C_2H_6)} = \frac{2n_{C_2H_4} (2n_{C_2H_6})}{n_{CO} + n_{CO_2} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_6} + 3n_{C_3H_8}} \times 100 \quad (4)$$

$$S_{C_3H_6 (C_3H_8)} = \frac{3n_{C_3H_6} (3n_{C_3H_8})}{n_{CO} + n_{CO_2} + 2n_{C_2H_4} + 2n_{C_2H_6} + 3n_{C_3H_6} + 3n_{C_3H_8}} \times 100 \quad (5)$$

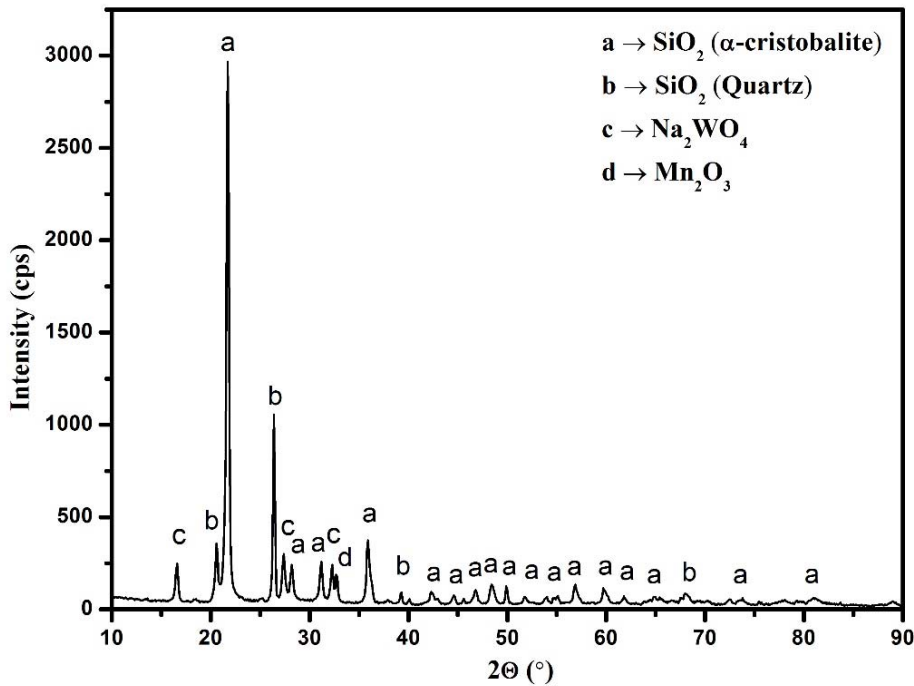
$$S_{C_2} = S_{C_2H_4} + S_{C_2H_6} \quad (6)$$

$$Y_{C_2} = X_{CH_4} \times S_{C_2} \quad (7)$$

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR (RESULTS AND DISCUSSIONS)

Mn(NO₃)₂.4H₂O ve Na₂WO₄.2H₂O tuzlarının emdirilmesi ve kalsinasyon sonucunda, 293 m²/g olan destek (SiO₂) yüzey alanı 6,9 m²/g'a düşmüştür. Yüksek seviyedeki bu düşüş, yükleme ile gözeneklerin tıkanmasından ziyade destek yapısının değişmiş olabileceğini göstermektedir. XRD sonucu bu durumu doğrular nitelikte olmuştur.

Şekil 1'de verilen XRD difraktogramına göre 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörünün başlıca α-kristobalite (JCPDS 82-1232), kuvars (JCPDS 78-1252), Mn₂O₃ (JCPDS 41-1442) ve Na₂WO₄ (JCPDS 40-0187) yapısından oluştuğu tespit edilmiştir. Literatürde, amorf SiO₂'den α-kristobalite geçişin Na varlığında çok daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiği bildirilmiş [20] ve ayrıca WO₄²⁻ iyonlarının sodyum ve mangan silikat oluşumunu engellediği belirlenmiştir [21]. Benzer şekilde, sentezlenen katalizörde başlangıçta amorf yapıda olan SiO₂'nin (silika jel) 800°C'deki kalsinasyon işlemi esnasında kristalin yapıdaki α-kristobalite ve kuvarsa dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca sodyum ve mangan silikat oluşumu gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuç katalizörün başarı ile sentezlendiğini göstermektedir.



Şekil 1. 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörüne ait XRD sonucu (XRD result of 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ catalyst)

3.1. Reaksiyon Parametrelerinin Etkisi
(Influence of Reaction Parameters)

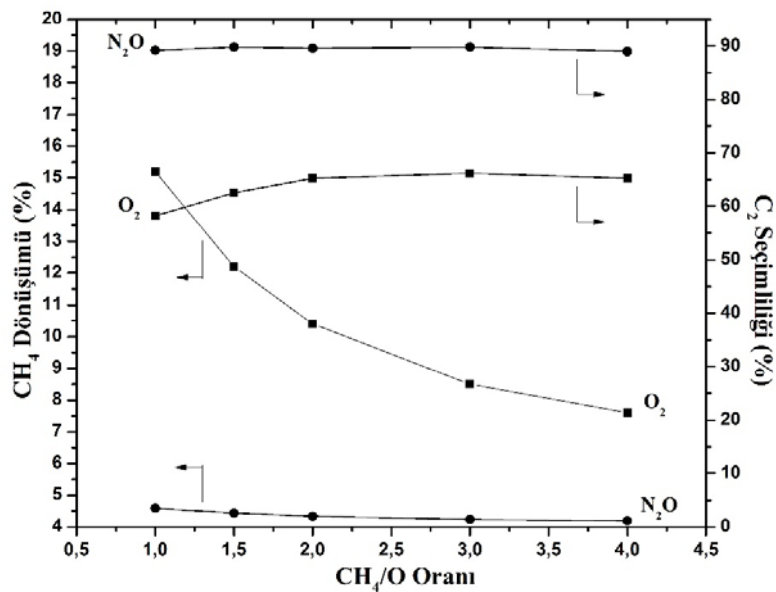
O₂ ve N₂O ile gerçekleştirilmiş olan CH₄/O oranına ait sonuçlar Tablo 1’de ve sadece katalizöre ait dönüşüm ve seçimlilik değerleri Şekil 2’de sunulmuştur. Katalizörsüz ortamda O₂ kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde, artan CH₄/O oranı ile CH₄ dönüşümü, C₂ seçimliliği, C₂ verimi ve C₂H₄/C₂H₆ (C₂⁻/C₂) oranı azalırken O₂ dönüşümü artış göstermiştir. C₃ hidrokarbon oluşumu ise gözlemlenmemiştir. Benzer şekilde, katalizör varlığında CH₄ dönüşümü, C₂ verimi ve C₂H₄/C₂H₆ oranı azalırken C₂ seçimliliği bir miktar artış göstermiş ve sonrasında neredeyse değişmemiştir. C₃ seçimliliği, CH₄/O=1 durumunda %2,5 olarak tespit edilirken, CH₄/O=4 durumunda %2,1’e düşmüştür. Denemelerin yapıldığı şartlarda elde edilen sonuçlar, katalizör kullanılmadığı durumda reaksiyonun neredeyse ihmal edilebilecek seviyede olduğunu göstermiştir. En yüksek C₂ verimi CH₄/O=1 durumunda

katalizör varlığında %8,9 olarak bulunmuştur. OCM’nin genel olarak kabul edilen homojen-heterojen faz reaksiyon mekanizması R1-R9 arasında verilmiştir. Bu mekanizmaya göre öncelikle gaz fazdaki O₂, yüzeyde dissosiyasyon olarak aktif oksijen türlerini oluştururlar. Metandan koparılan bir hidrojen atomu ile birlikte CH₃ radikalleri oluşur. Ardından oluşan CH₃ radikallerinin bir kısmı gaz fazına geçerek birleşirler ve C₂H₆ oluşumu gerçekleştirir. Diğer bir kısmı ise gaz faz O₂ ile birleşerek CH₃O₂ türleri verirler ve bu türlerde CO_x türlerini oluştururlar. Bu reaksiyonlar esnasında gaz fazında oluşan C₂H₆’nın bir kısmı yüzey ile etkileşime girerek dehidrojenasyona uğrar ve C₂H₄ oluşur. Ek olarak C₂H₅ radikali desorbe olarak gaz faz O₂ ile reaksiyon verir ve C₂H₅O₂ radikalleri oluşturarak etilen veya CO_x türlerine kadar reaksiyon ilerler [22]. Gerçekleştirilen kinetik çalışmalar bu mekanizmayı doğrular nitelikte olmakla beraber, metan dönüşümünün metan kısmi basıncına 1. dereceden, oksijen kısmi basıncına ise 0,5. dereceden bağlı olduğunu göstermiş [11] ve CO_x ile C₂H₆ oluşum hızının

Tablo 1. CH₄/O oranının etkisi (Effect of CH₄/O ratio)

CH ₄ /O Oranı	Kuvars Cips ^a					2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂						
	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂
1/1	2,2	4,2	39,7	0	0,87	0,15	15,2	28,3	58,2	2,5	8,9	0,61
1,5/1	1,8	4,3	34,7	0	0,63	0,13	12,2	29,8	62,5	2,5	7,6	0,5
2/1	1,7	5,1	32,2	0	0,55	0,12	10,4	33,4	65,2	2,5	6,8	0,43
3/1	1,5	7,7	25,1	0	0,38	0	8,5	41,7	66,2	2,3	5,6	0,35
4/1	1,5	11,7	22,2	0	0,33	0	7,6	48,1	65,2	2,1	5	0,31
	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂
1/1	2,7	2,7	91	0	2,5	0,23	3,5	5,1	89,2	0	3,1	0,25
1,5/1	1,9	2,2	92	0	1,8	0,19	2,6	4,8	89,8	0	2,3	0,23
2/1	1,6	2,2	91	0	1,5	0,17	2	4,5	89,6	0	1,8	0,19
3/1	1,1	2,3	91,5	0	1	0,15	1,4	4,2	89,8	0	1,3	0,16
4/1	0,9	3,1	91,9	0	0,83	0,14	1,1	5,5	89	0	1	0,14

Katalizör=200 mg (^ayok), GHSV=22500 L kg⁻¹ h⁻¹, Sıcaklık=780°C, Oksidant=O₂ veya N₂O



Şekil 2. Katalizör üzerinde CH₄/O oranının etkisi (The effect of CH₄/O ratio on the catalyst)

metan kısmi basıncı ile artış gösterdiğini ortaya koymuştur [23]. Ayrıca, oksijen kısmi basıncındaki düşüş ile C₂H₆ oluşum hızının CO_x oluşum hızına kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir [23].



Yukarıda bahsedilen bulgular göz önüne alındığında, CH₄/O oranındaki artış CH₃ radikali, CO_x ve C₂H₆ oluşum hızını azaltırken en çok düşüş CO_x oluşum hızına ait olacaktır. Elde edilen sonuçlar bu durumu doğrular nitelikte olmuştur. Metan dönüşümü artan CH₄/O oranı ile azalırken, C₂ seçimliliği belli bir orana kadar artış göstermiştir. Sürekli düşüş eğiliminde olan C₂H₄/C₂H₆ oranı, dissosiyasyon olan oksijen türlerinin metil radikalının oluşumu için tüketilmiş olabileceğini göstermiştir. Katalizör kullanılmadığı durumda ise C₂ seçimliliğinin de azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, gaz faz metil ve etil radikali oluşumunun O₂ kısmi basıncına daha duyarlı olduğunu göstermiştir.

Oksidant olarak N₂O kullanıldığı durumda, artan CH₄/O oranı ile CH₄ dönüşümü, C₂ verimi ve C₂H₄/C₂H₆ oranı hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda düşüş göstermiştir. C₂ seçimliliği neredeyse değişiklik göstermemiştir. Ayrıca

C₃ oluşumu da gözlemlenmemiştir. Katalizör kullanımının reaksiyon performansına katkısı çok sınırlı olmuştur. Elde edilen en yüksek C₂ verimi yine CH₄/O=1 oranında %3,1 olarak bulunmuştur.

Literatür incelendiğinde, Yamamoto vd. [24] Li/MgO katalizörü üzerinde, Liu vd. [17] ise BSFC perovskit yapısı üzerinde N₂O kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyon mekanizmasının benzer olduğunu öne sürmüşlerdir. Bu önerilere göre, N₂O katalizör yüzeyinde adsorbe olduktan sonra, R10 ile gösterilen şekilde dekompoze olarak aktif oksijen türlerini oluşturmaktadır. Bu aktif oksijen türleri de R2-R9 arasında ifade edilen reaksiyonlar ile ürünleri oluşturmaktadır.



Elde edilen sonuçlar, katalizörün N₂O dekompozisyonu için aktivitesinin düşük olduğunu göstermektedir. Bu durum, metil oluşumuna sebebiyet veren aktif oksijen türlerinin oluşumunu kısıtlamış ve metan dönüşümü oldukça düşük seviyede kalmıştır. Düşük dönüşümlerde C₂ seçimliliğinin yüksek olduğu bilinmektedir [25] ancak katalizörsüz ortamdaki sonuçlar incelendiğinde benzer metan dönüşümlerinde N₂O ile elde edilen C₂ seçimliliğinin O₂'ye kıyasla 2-3 kat daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu sonuç, N₂O dekompozisyonunun daha seçimli oksijen türleri oluşturduğunu göstermiştir.

Boşluk hızının etkisine ait reaksiyon sonuçları Tablo 2'de ve sadece katalizöre ait dönüşüm ve seçimlilik değerleri Şekil 3'te verilmiştir. Boşluk hızındaki artış sonucunda metan ve oksidant dönüşümü, C₂ verimi ve C₂H₄/C₂H₆ oranı hem katalizörlü hem de katalizörsüz ortamda kullanılan oksidant tipinden bağımsız olarak düşüş göstermiştir. C₂ seçimliliğinde ise katalizörsüz ortam ve O₂ kullanıldığı durum hariç 22500 L kg⁻¹ h⁻¹ boşluk hızına kadar artış ve sonrasında durağanlık gözlemlenmiştir. En yüksek C₂ verimi O₂ ile %16,3; N₂O ile %6,7 olarak 7500 L kg⁻¹ h⁻¹ boşluk hızında elde edilmiştir.

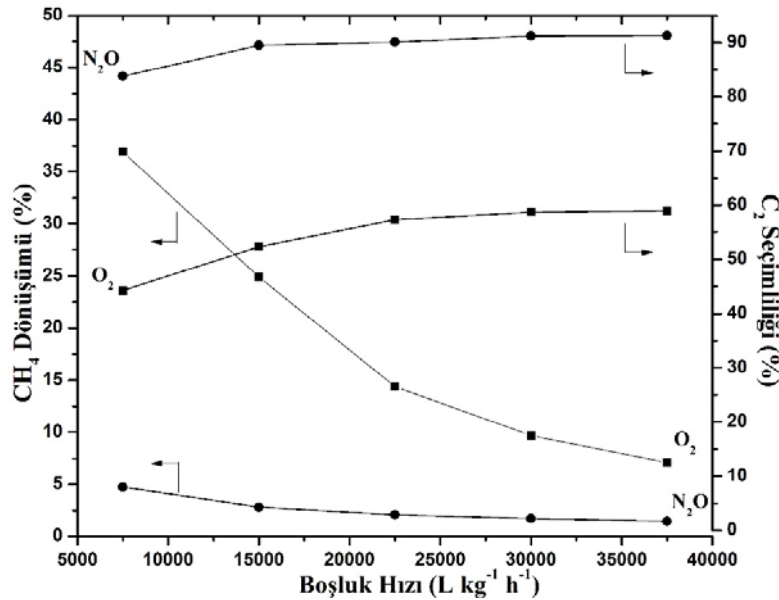
Tablo 2. Boşluk hızı etkisi (Effect of GHSV)

Boşluk Hızı (GHSV) (L kg ⁻¹ h ⁻¹)	Kuvars Cips ^a					2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂						
	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂
7500	8	23,6	28,9	0	2,3	0,26	36,9	94,2	44,3	4	16,3	1,79
15000	4,2	9,1	30,8	0	1,3	0,18	24,9	51,1	52,3	3,4	13	1,1
22500	2,2	4,2	39,7	0	0,87	0,16	14,4	25,9	57,3	2,3	8,3	0,56
30000	1,9	3,2	32,8	0	0,62	0,11	9,7	16,9	58,7	0,9	5,7	0,36
37500	1,4	1,7	31,7	0	0,44	0	7,1	12,4	59	0	4,2	0,26
	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁻ /C ₂
7500	7,8	8,1	73,8	1,6	5,8	0,59	8	5,5	83,8	2,2	6,7	0,67
15000	4,4	4,1	75,6	0	3,3	0,29	4,3	2,7	89,5	0	3,9	0,31
22500	3,2	2,6	77	0	2,5	0,2	2,9	1,9	90,1	0	2,6	0,2
30000	2,1	2,6	90	0	1,9	0,16	2,2	1,7	91,2	0	2	0,15
37500	1,8	3,7	91,1	0	1,6	0,13	1,7	1,3	91,3	0	1,6	0,11

Katalizör=200 mg (*yok), CH₄/O=1/1, Sıcaklık=780°C, Oksidant=O₂ veya N₂O

Katalizör ile elde edilen sonuçlar, metan ve oksidant dönüşümünün, temas süresindeki azalma nedeniyle düşüş gösterdiğini ortaya koymuştur. Ancak bu durum, katalizör yüzeyinde oluşan metil radikallerinin gaz fazına desorpsiyon hızını arttıracığından ve ürünlerin hızlıca reaktör çıkışına taşınmasını sağlayacağından C₂ seçimliliği belirli bir seviyeye kadar (22500 L kg⁻¹ h⁻¹) artış göstermiştir. Benzer şekilde, artan boşluk hızı sonucunda oluşan etan moleküllerinin katalizör ile temas süresi azalmış ve C₂H₄/C₂H₆ oranı düşmüştür. Ayrıca, O₂ kullanımı ve artan boşluk hızı ile CO seçimliliği artış gösterirken CO₂ seçimliliği azalmıştır (tabloda verilmemiştir). Bu durum etan ve etilenin önce karbon monoksit, sonrasında karbon dioksit okside olduğunu göstermiştir [26]. N₂O varlığında ise CO seçimliliği artan boşluk hızı ile CO₂ seçimliliğinden daha fazla düşmüştür. Dolayısı ile oksidasyon adımlarının benzer olmadığı ve CO_x oluşumunun aynı anda gerçekleştiği düşünülmüştür.

Sıcaklığın etkisinin incelendiği reaksiyon sonuçları Tablo 3'te ve sadece katalizöre ait dönüşüm ve seçimlilik değerleri Şekil 4'te verilmiştir. Katalizör kullanılmadığı durumda metan ve oksidant dönüşümü, C₂ verimi ve C₂H₄/C₂H₆ oranı yükselen sıcaklık ile artış göstermiştir. Ancak C₂ seçimliliği O₂ ile 760°C'ye, N₂O ile 780°C'ye kadar artmış sonrasında azalmaya başlamıştır. Bunun sebebi, artan sıcaklık ile tam ve kısmi yanma ürünlerinin (CO_x) artması ve ayrıca N₂O kullanımı durumunda C₃ hidrokarbon oluşumu olmuştur. Artan C₂H₄/C₂H₆ oranları, dehidrojenasyon reaksiyonlarının sıcaklık ile desteklendiğini ortaya koymuştur. Ayrıca, daha önce de ifade edildiği üzere iki oksidant ile elde edilen benzer metan dönüşümlerinde, N₂O ile elde edilen C₂ seçimliliği O₂'ye kıyasla neredeyse 2-3 kat daha fazla olmuştur. Bu nedenle, N₂O'nun O₂'ye göre çok daha seçimli olduğu ifade edilebilir. Dikkat çekici bir diğer husus, N₂O ile katalizör kullanılmadan elde edilen C₂ verimi 820°C'de %10,1 olarak bulunmuştur. Bu değer, bu zamana kadar



Şekil 3. Katalizör üzerinde boşluk hızı etkisi (The effect of GHSV on the catalyst)

Tablo 3. Sıcaklık etkisi (Effect of temperature)

Sıcaklık (°C)	Kuvars Cips ^a						2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂					
	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁼ /C ₂	X _{CH₄}	X _{O₂}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁼ /C ₂
740	3,1	7,1	30,7	0	0,95	0,12	23,3	58,3	45,2	2,9	10,5	1,03
760	4,6	11,9	34,5	0	1,6	0,21	32,3	82,1	44,9	3,7	14,5	1,61
780	7	17,3	34	0	2,4	0,32	36,9	96	44,3	4,1	16,4	1,93
800	10,2	28,5	32,2	0	3,3	0,47	37,4	99,2	42,2	4	15,8	2,08
820	15,2	45,7	24,3	0	3,7	0,64	37,1	99,6	41,5	4	15,4	2,25
	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁼ /C ₂	X _{CH₄}	X _{N₂O}	S _{C₂}	S _{C₃}	Y _{C₂}	C ₂ ⁼ /C ₂
740	3,5	3,4	72	0	2,5	0,24	4,6	1,5	88,2	0	4,1	0,38
760	5,1	4,4	73,7	0	3,8	0,37	7	4,1	84,5	1,7	5,9	0,57
780	7,4	6,9	73,9	1,7	5,5	0,56	9,5	7,8	81,6	2,4	7,8	0,81
800	10,8	11,4	70,4	3,4	7,6	0,86	12,7	13,3	77	3,1	9,2	1,14
820	15,6	19,2	64,9	5,3	10,1	1,38	16,2	20,5	71,2	3,4	11,5	1,56

Katalizör=200 mg (^ayok), CH₄/O=1/1, GHSV=7500 L kg⁻¹ h⁻¹, Oksidant=O₂ veya N₂O

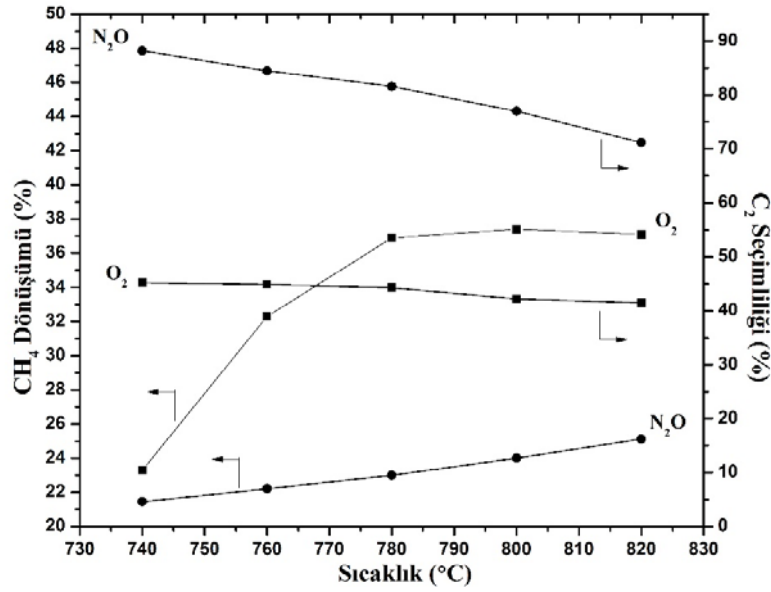
homojen fazda elde edilebilen en yüksek C_2 verimi olup, N_2O ile araştırmaların sürdürülmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Katalizör varlığında, metan ve oksidant dönüşümü ile C_2H_4/C_2H_6 oranı, artan sıcaklık ile artış gösterirken; C_2 seçimliliği, CO_x ve C_3 oluşumunun artması sebebiyle düşmüştür. C_2 verimi, O_2 kullanımı durumunda $780^\circ C$ 'ye kadar artmış sonrasında ise azalmıştır. N_2O kullanımı ile C_2 verimi sürekli olarak artış göstermiştir. En yüksek C_2 verimi, katalizör ile O_2 varlığında $\%16,4$ olarak $780^\circ C$ 'de elde

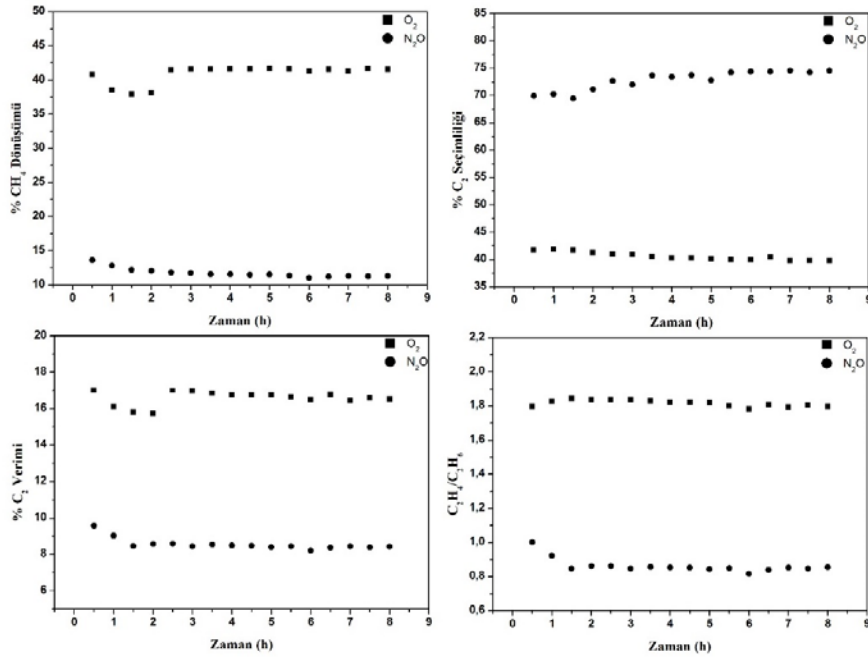
edilmiştir. Katalizör ile N_2O varlığında elde edilebilen maksimum C_2 verimi $820^\circ C$ 'de $\%11,5$ olarak bulunmuştur.

3.2. Katalizör Kararlılığı (Stability of the Catalyst)

$2Mn/5Na_2WO_4/SiO_2$ katalizörünün kararlılığına ait sonuçlar Şekil 5'te sunulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde, metan dönüşümünün ilk üç saat içinde kararlı hale geldiği ancak C_2 seçimliliğinin yavaşça azaldığı belirlenmiştir. Başlangıçta $\%17$ olan C_2 verimi, sekiz saat sonunda $\%16,5$ olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar, aktivite testleri ile



Şekil 4. Katalizör üzerinde sıcaklık etkisi (The effect of temperature on the catalyst)

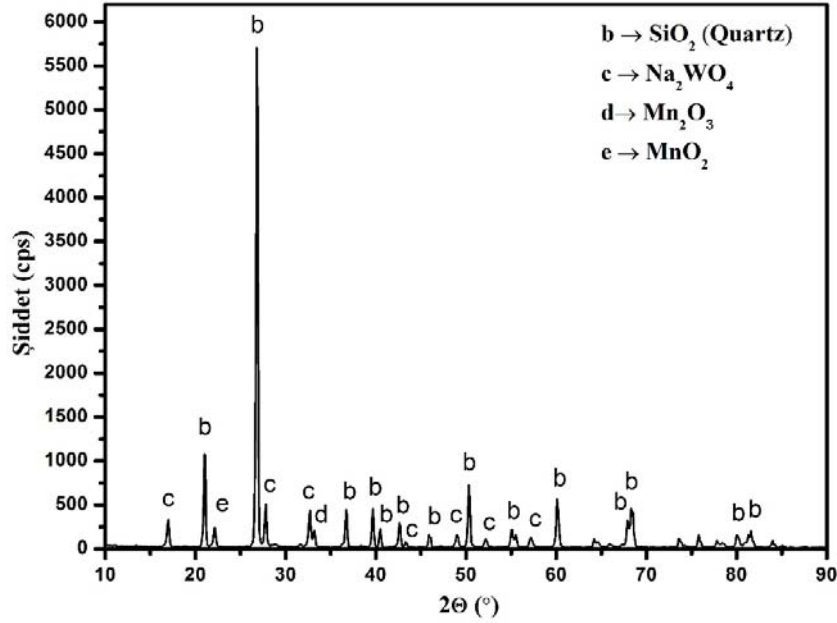


Şekil 5. O_2 ve N_2O ile gerçeşleştirilen kararlılık testlerine ait reaksiyon sonuçları (Reaction results of stability tests performed with O_2 and N_2O)

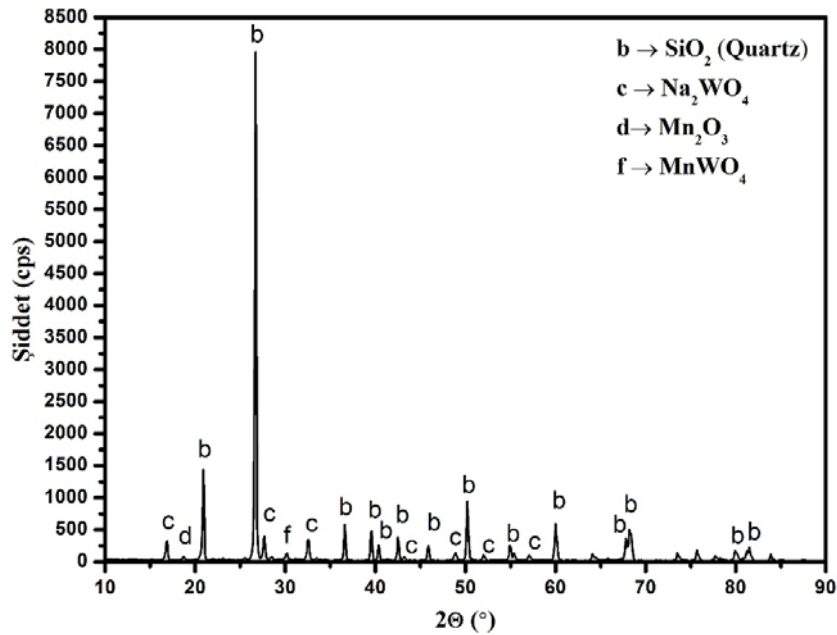
oldukça uyumlu olmuş ve katalizörün kararlı bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. N_2O kullanılarak gerçekleştirilen kararlılık testlerinde, metan dönüşümü, C_2 seçiciliği ve verimi ile C_2H_4/C_2H_6 oranının ilk 3 saat içinde azaldığı sonrasında ise neredeyse değişmediği belirlenmiştir. N_2O dönüşümü ise test esnasında %50 civarında olmuştur. Bu değer aktivite testlerinde elde edilen değerin neredeyse 6 katı olmakla beraber, kuvars parçacıkların gaz faz N_2O dekompozisyonunu bastırıp göstermektedir. Zira kuvars

ile seyreltme uygulanmadan gerçekleştirilen kararlılık denemelerinde, N_2O dekompozisyonu oldukça artmasına rağmen elde edilen C_2 verimi (%8,5) aynı şartlarda gerçekleştirilen aktivite testlerine oldukça yakın olmuştur (%7,8).

Kararlılık testleri sonrasında yapılan XRD analizlerine ait sonuçlar Şekil 6 ve Şekil 7’de verilmiştir. Her iki oksidantla da gerçekleştirilen kararlılık testleri sonrasında α -kristobalit



Şekil 6. 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörüne ait O₂ ile kararlılık testi sonrası XRD sonucu (XRD result of 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ catalyst after the stability test with O₂)



Şekil 7. 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ katalizörüne ait N₂O ile kararlılık testi sonrası XRD sonucu (XRD result of 2Mn/5Na₂WO₄/SiO₂ catalyst after the stability test with N₂O)

fazının kaybolduğu ve ekzotermik reaksiyon sebebiyle tamamen kuvars fazına dönüştüğü gözlemlenmiştir. O₂ ile yapılan kararlılık testi sonrasında Mn₂O₃'e ek olarak MnO₂ yapısının da oluştuğu belirlenmiştir. N₂O ile yapılan kararlılık testlerinde ise Mn₂O₃ fazının varlığını koruduğu ve ayrıca MnWO₄ fazının oluştuğu gözlemlenmiştir. Testler öncesinde 32 nm olan Na₂WO₄ kristalit boyutu O₂ ve N₂O ile yapılan testler sonrasında 38 nm olmuştur. Testler sonrasında oluşan kuvarsın da kristalit boyutu sırasıyla 41,3 ve 46,4 nm olarak hesaplanmıştır. Yapıda meydana gelen değişimler nedeniyle kullanılan oksidantın sinterleşme üzerindeki etkisi ile ilgili net bir sonuç ortaya koyulamamıştır.

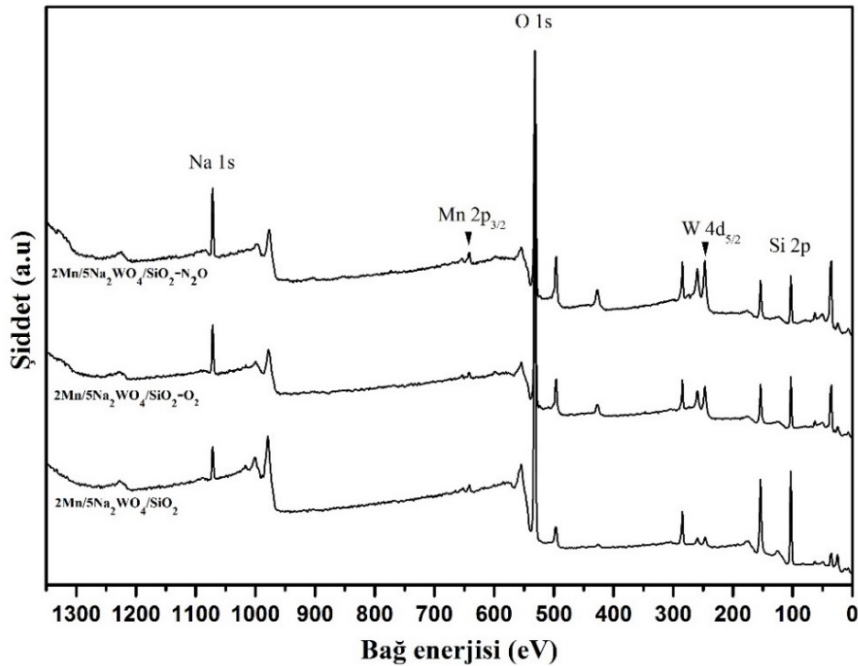
O₂ ile gerçekleştirilen kararlılık testleri sonrasında yapılan BET yüzey alanı ölçümü neticesinde katalizör yüzey alanının 4,8 m²/g olduğu belirlenmiştir. Bu değer N₂O ile gerçekleştirilen testler sonucunda 5,2 m²/g olmuştur. Katalizörün yüzey alanının başlangıçta 6,2 m²/g olduğu ve XRD sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, her iki test süresince katalizör kararlılığını etkilemeyecek şekilde sinterleşme ve yapıda meydana gelen değişimler sebebiyle BET yüzey alanının değiştiği düşünülmüştür.

Kararlılık testleri öncesinde ve sonrasında gerçekleştirilen XPS analizi sonuçları Şekil 8 ve Tablo 4'te sunulmuştur. Sonuçlardan görüleceği üzere, katalizör yüzeyindeki Na, Mn ve W oranını testler sonrasında artarken, Si ve O oranı azalmıştır. Na/W oranı testler öncesinde 5,96 olarak bulunmuş ve stokiyometrik Na₂WO₄ değerinin çok üstünde olduğundan yüzeyde Na₂O, Na₂O₂ ve Na₂CO₃ türlerinin bulunabileceğini göstermiştir [21].

Kararlılık testleri sonrasında bu değer O₂ ve N₂O için sırasıyla 2,83 ve 2,13 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlar WO₄²⁻ iyonlarının, yüzeyde bulunan Na⁺ iyonlarını kararlı hale getirmek için yüzeye göç ettiğini göstermiştir [21]. Mn/W oranı ise testlerden önce 0,91 olup, O₂ ve N₂O için sırasıyla 0,24 ve 0,37 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, katalizör yüzeyinde MnWO₄ yapısının oluştuğunu ve reaksiyon esnasında parçalanarak MnO_x türlerini meydana getirdiğini ortaya koymuştur. Ek olarak Mn_{2p3/2} bağ enerjisinin testler öncesinde 641 eV olması ve testler sonrasında 642 eV'ye yükselmesi Mn²⁺ veya Mn³⁺ iyonlarının, Mn⁴⁺ değerliliğine yükseldiğini göstermiştir [13]. Bu sonuç ve özellikle O₂ ile elde edilen XRD sonucu, reaksiyon esnasında Mn³⁺/Mn⁴⁺ redoks döngüsünün

Tablo 4. Kararlılık testleri öncesi ve sonrasına ait XPS analizi sonuçları (XPS analysis results before and after stability tests)

Katalizör	Na (1s)		Mn (2p _{3/2})		O (1s)		W (4d _{5/2})		Si (2p)	
	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %	B.E. (eV)	At. %
2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	1071	2,68	641	0,41	532	62,08	247	0,45	103	34,38
2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂ -O ₂	1071	6,39	642	0,54	532	62,03	247	2,26	103	28,47
2Mn/5Na ₂ WO ₄ /SiO ₂ -N ₂ O	1071	7,72	642	1,32	532	60,93	247	3,62	103	26,41



Şekil 8. Kararlılık testleri öncesi ve sonrasında elde edilen XPS spektrumları (XPS spectra obtained before and after stability tests)

gerçekleştiğini ve NaWO_4 ile MnO_x türlerinin reaksiyonda aktif rol aldığı belirtilmiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Bu çalışmada, metanın oksidatif birleşme reaksiyonu için $2\text{Mn}/5\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ katalizörü üzerinde reaksiyon parametrelerinin etkisi incelenmiş ve kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Denemeler ayrıca katalizörsüz olarak da gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçlarında katalizörün Mn_2O_3 , Na_2WO_4 , kuvars ve α -kristobalit fazlarına sahip olduğu belirlenmiştir. Aktivite testleri, yüksek C_2 verimlerinin reaksiyon ortamına (katalizörlü veya katalizörsüz) veya oksidant tipine (O_2 veya N_2O) bağlı olmadan, düşük CH_4/O oranı ve boşluk hızlarında elde edilebileceğini göstermiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışın C_2 verimini genel olarak arttırdığı, ancak katalizör ile O_2 kullanımı durumunda 780°C üzerinde oldukça azalan C_2 seçimliliği nedeniyle düşük gösterdiği belirlenmiştir. Katalizör ile en yüksek C_2 veriminin (%16,5), O_2 kullanılarak $\text{CH}_4/\text{O}=1$, $7500 \text{ L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ve 780°C şartlarında elde edildiği tespit edilmiştir. Aynı şartlarda N_2O ile elde edilebilen maksimum C_2 verimi, katalizörün N_2O dekompozisyonu için aktivitesinin düşük olması sebebiyle %8,5 olarak bulunmuştur. Katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen testler sonucunda, N_2O 'nun O_2 'ye kıyasla çok daha seçimli bir oksidant olduğu belirlenmiştir. Kararlılık testleri sonrasında gerçekleştirilen XRD analizleri neticesinde α -kristobalit yapısının tamamen kayb olduğu ve kuvars fazının meydana geldiği belirlenmiştir. Ayrıca, O_2 kullanımı durumunda MnO_2 oluşumu, N_2O kullanımı durumunda ise MnWO_4 oluşumu gözlemlenmiştir. XPS analizleri neticesinde Na_2WO_4 ve MnO_x türlerinin reaksiyonda aktif rol oynadığı gözlemlenmiştir. Kararlılık testleri sonucunda bir miktar sinterleşme gözlemlenmiş ancak kararlılığa etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

5. SİMGELER (SYMBOLS)

C_2^*/C_2	: $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ oranı
$n_{\text{N}_2(\text{He})}$: N_2 veya He 'nin STP'deki mol sayısı
n_{CH_4}	: Reaksiyon sonucu kalan CH_4 'ün STP'deki mol sayısı
n_{O_2}	: Reaksiyona girmeden kalan O_2 'nin STP'deki mol sayısı
$n_{\text{N}_2\text{O}}$: Reaksiyona girmeden kalan N_2O 'nun STP'deki mol sayısı
n_{CO}	: Reaksiyon sonucu oluşan CO 'nun STP'deki mol sayısı
n_{CO_2}	: Reaksiyon sonucu oluşan CO_2 'nin STP'deki mol sayısı
$n_{\text{C}_2\text{H}_4}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_2H_4 'ün STP'deki mol sayısı
$n_{\text{C}_2\text{H}_6}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_2H_6 'nin STP'deki mol sayısı
$n_{\text{C}_3\text{H}_6}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_3H_6 'nin STP'deki mol sayısı
$n_{\text{C}_3\text{H}_8}$: Reaksiyon sonucu oluşan C_3H_8 'in STP'deki mol sayısı

$n_{\text{H}_2\text{O}}$: Reaksiyon sonucu oluşan H_2O 'nun STP'deki mol sayısı
SC_2	: C_2H_4 ve C_2H_6 seçimliliği (%)
SC_3	: C_3H_6 ve C_3H_8 seçimliliği (%)
$\text{SC}_{\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_2\text{H}_6)}$: C_2H_4 (C_2H_6) seçimliliği (%)
$\text{SC}_{\text{C}_3\text{H}_6(\text{C}_3\text{H}_8)}$: C_3H_6 (C_3H_8) seçimliliği (%)
$\text{SC}_{\text{CO}(\text{CO}_2)}$: CO (CO_2) seçimliliği (%)
X_{CH_4}	: Metan dönüşümü (%)
$X_{\text{O}_2(\text{N}_2\text{O})}$: O_2 (N_2O) dönüşümü (%)
Y_{C_2}	: C_2 verimi (%)

5.1. Kısaltmalar (Abbreviations)

At.	: Atomik oran (%)
B.E.	: Bağ enerjisi (eV)
BET	: Brunauer–Emmett–Teller
C_2	: İki karbonlu hidrokarbonlar (C_2H_4 ve C_2H_6)
GC	: Gaz kromatografisi
GHSV	: Boşluk hızı ($\text{L kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
GTL	: Gazdan sıvıya
CO_x	: CO ve CO_2
OCM	: Metanın oksidatif birleşme reaksiyonu
STP	: Standart sıcaklık ve basınç (0°C ve 1 atm)
XPS	: X-ışını fotoelektron spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı

TEŞEKKÜR (ACKNOWLEDGEMENT)

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası 22001.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Lunsford J.H., Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, *Catal Today*, 63 (2-4), 165-174, 2000.
- Caballero A., Perez P.J., Methane as raw material in synthetic chemistry: the final frontier, *Chem Soc Rev*, 42 (23), 8809-8820, 2013.
- Tang P., Zhu Q.J., Wu Z.X., Ma D., Methane activation: the past and future, *Energ Environ Sci*, 7 (8), 2580-2591, 2014.
- Arbağ, H., Yaşyerli, S., Yaşyerli, N., Doğu, G., Doğu, T., Effect of reduction and reaction temperature on activities of mesoporous alumina supported nickel catalysts and coke formation in dry reforming of methane, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 33(1), 63-73, 2018.
- Özcan, M. D., Özcan, O., Kibar, M. E., Akın, A. N., Preparation of Ni-CeO₂/MgAl hydrotalcite-like catalyst for biogas oxidative steam reforming, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34(3), 1127-1141, 2019.
- Arbağ, H., Effect of Impregnation Sequence during Synthesis Procedure on Performances of Bimetallic Ni-Co Catalysts in Dry Reforming of Methane, *Uludağ University Journal of The Faculty of Engineering*, 22 (1), 39-52, 2017.

7. Brus, G., Komatsu, Y., Kimijima, S., Szmyd, J. S., An Analysis of Biogas Reforming Process on Ni/YSZ and Ni/SDC Catalysts, *International Journal of Thermodynamics*, 15 (1), 43-51, 2012.
8. Koç, R., Alper, E., Croiset, E., Elkamel, A., Partial Regeneration of Ni-Based Catalysts for Hydrogen Production via Methane Cracking, *Turkish Journal of Chemistry*, 32 (2), 157-168, 2008.
9. Koç, R., Alper, E., Croiset, E., Elkamel, A., Partial regeneration of Ni-based catalysts for hydrogen production via methane cracking part II: modeling and optimization, *Turkish Journal of Chemistry*, 33 (6), 825-841, 2009.
10. Holmen A., Direct conversion of methane to fuels and chemicals, *Catal Today*, 142 (1-2), 2-8, 2009.
11. Ghose R., Hwang H.T., Varma A., Oxidative coupling of methane using catalysts synthesized by solution combustion method: Catalyst optimization and kinetic studies, *Appl Catal a-Gen*, 472, 39-46, 2014.
12. Alexiadis V.I., Chaar M., van Veen A., Muhler M., Thybaut J.W., Marin G.B., Quantitative screening of an extended oxidative coupling of methane catalyst library, *Appl Catal B-Environ*, 199, 252-259, 2016.
13. Zhang H.L., Wu J.J., Qin S., Hu C.W., Study of the effect of gas space time on the combination of methane gas-phase oxidation and catalytic oxidative coupling over Mn/Na₂WO₄/SiO₂ catalyst, *Ind Eng Chem Res*, 45 (21), 7090-7095, 2006.
14. Chou L.J., Cai Y.C., Zhang B., Niu J.Z., Ji S.F., Li S.B., Oxidative coupling of methane over Na-Mn-W/SiO₂ catalyst at higher pressure, *React Kinet Catal L*, 76 (2), 311-315, 2002.
15. Ahari J.S., Sadeghi M.T., Zarrinpashne S., Effects of operating parameters on oxidative coupling of methane over Na-W-Mn/SiO₂ catalyst at elevated pressures, *J Nat Gas Chem*, 20 (2), 204-213, 2011.
16. Koirala R., Buchel R., Pratsinis S.E., Baiker A., Oxidative coupling of methane on flame-made Mn-Na₂WO₄/SiO₂: Influence of catalyst composition and reaction conditions, *Appl Catal a-Gen*, 484, 97-107, 2014.
17. Liu H.F., Wei Y.Y., Caro J., Wang H.H., Oxidative Coupling of Methane with High C-2 Yield by using Chlorinated Perovskite Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-delta} as Catalyst and N₂O as Oxidant, *Chemcatchem*, 2 (12), 1539-1542, 2010.
18. Elkins T.W., Hagelin-Weaver H.E., Characterization of Mn-Na₂WO₄/SiO₂ and Mn-Na₂WO₄/MgO catalysts for the oxidative coupling of methane, *Appl Catal a-Gen*, 497, 96-106, 2015.
19. Ozdemir H., Oksuzomer M.A.F., Gurkaynak M.A., Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane. *Fuel*, 116, 63-70, 2014.
20. Palermo A., Vazquez J.P.H., Lambert R.M., New efficient catalysts for the oxidative coupling of methane, *Catal Lett*, 68 (3-4), 191-196, 2000.
21. Wang D.J., Rosynek M.P., Lunsford J.H., Oxidative Coupling of Methane over Oxide-Supported Sodium-Manganese Catalysts, *J Catal*, 155 (2), 390-402, 1995.
22. Sun J., Thybaut J.W., Marin G.B., Microkinetics of methane oxidative coupling, *Catal Today*, 137 (1), 90-102, 2008.
23. Takanabe K., Iglesia E., Mechanistic Aspects and Reaction Pathways for Oxidative Coupling of Methane on Mn/Na₂WO₄/SiO₂ Catalysts, *J Phys Chem C*, 113 (23), 10131-10145, 2009.
24. Yamamoto H., Chu H.Y., Xu M.T., Shi C.L., Lunsford J.H., Oxidative Coupling of Methane over a Li⁺/MgO Catalyst Using N₂O as an Oxidant, *J Catal*, 142 (1), 325-336, 1993.
25. Yildiz M., Simon U., Otremba T., Aksu Y., Kailasam K., Thomas A., Support material variation for the Mn_xO_y-Na₂WO₄/SiO₂ catalyst, *Catal Today*, 228, 5-14, 2014.
26. Amin N.A.S., Pheng S.E., Influence of process variables and optimization of ethylene yield in oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst, *Chem Eng J*, 116 (3), 187-195, 2006.